Theoretische Physik VI:
Statistische Physik - Theorie der Wärme

letzte Aktualisierung: 29.01.2008

6. Wechselwirkende Systeme
    6.1 Störungstheorie
    6.2 Reale Gase & Virialentwicklung
    6.3 Molekularfeldnäherung
    6.4 Ising-Modell

Woche	Datum	Themen
1	17.10. + 19.10.	Wahrscheinlichkeitstheorie, Zufallsvariablen, Verteilungsfunktionen, zentraler Grenzwert-Satz, zeitabhängige Zufallsvariablen
2	24.10. + 26.10.	Phasenraum & Liouville-Theorem, Ergodenhypothese, mikrokanonische Gesamtheit
3	31.10. + 2.11.	Ableitung der Thermodynamik aus mikrokanonischem Ensemble, Bsp. ideales Gas kanonische Gesamtheit: Maxwell-Verteilung, freie Energie, Energiefluktuationen, Äquivalenz von mikrokanonischem u. kanonischem Ensemble, Gleichverteilungssatz
4	7.11. + 9.11.	großkanonische Gesamtheit: Teilchenfluktuationen, Äquivalenz von mikrokanonischem u. großkanonischem Ensemble, Bsp.: ideales Gas, weitere Ensembles (NpT, SpN = Enthalpie u. freie Enthalpie) Quantenzustände, Dichteoperator, klass.-qm. Korrespondenz in der Statist. Physik, Quantenstatistik: mikrokanonisches Ensemble
5	14.11. + 16.11.	Quantenstatistik: kanonisches Ensemble, 3. Hauptsatz, großkanonisches Ensemble Beispiele: Wärmekapazität im Festkörper, Photonengas Prinzip der max. Entropie
6	21.11. + 23.11.	Prinzip der max. Entropie, Legendre-Transformation, Grundbegriffe der Thermodynamik: Zustandsgrößen, -fkt., -änderungen, vollständiges Differential, thermisches Gleichgewicht, 0. Hauptsatz, 1. Hauptsatz, Ehrenfest-Glg., statist. Interpretation von Wärme & Arbeit, Wärmekraftmaschinen
7	28.11. + 30.11.	2. Hauptsatz, Carnot-Kreisprozess, 3. Hauptsatz, Fundamentalrelation, thermodynamische Potentiale, Gibbs-Duhem-Relation
8	5.12. + 7.12.	Thermodynamische Antwortfunktionen, Maxwell-Relationen, thermische Stabilität, Phasenübergänge 1. Art, Bsp: van der Waals-Gas
9	12.12. + 14.12.	Mischungen, Klassifikation von Phasenübergängen, Ginzburg-Landau-Theorie, kritische Exponenten, Skalenhypothese
10	19.12. + 21.12.	de Broglie-Wellenlänge, Produktzustände, Symmetrisierung, Spin-Statistik-Theorem, 2. Quantisierung

Woche	Datum	Themen
11	9.1. + 11.1.	großkanonische Zustandssumme & großkanonisches Potential der idealen Quantengase, Fermi-Dirac-, Bose-Einstein-Kondensation, Boltzmann-Verteilungsfkt., Kontinuumslimes, klass. Grenzfall & Quantenkorrekturen, Fermi-Kugel, freies Elektronengas, Sommerfeld-Entwicklung
12	16.1. + 18.1.	ideales Fermi-Gas: $\mu(T)$, Wärmekapazität, Zustandsglg., Bose-Einstein-Kondensation: klass. & $T = 0$-Grenzfall, Kontinuumslimes, kritische Temperatur, Kondensat-Anteil, BEC als Phasenübergang, Phasendiagramm, Zustandsglg., Wärmekapazität, Isothermen, Clausius-Clapeyron-Glg., Thermodyn. Potentiale
13	23.1. + 25.1.	Beschreibung von Wechselwirkungen, Störungstheorie, Virialentwicklung, klassische Näherung für $B_2(T, V)$ & Quantenkorrekturen, Interpolationsformeln, statist. Ableitung der van der Waals-Glg., Konvergenz der Virialentwicklung, analytische Fortsetzung der großkanonischen Zustandssumme, Sätze von Yang & Lee
14	30.1. + 1.2.	physikal. Konsequenzen der Sätze von Yang & Lee, Heisenberg-Modell, Molekularfeldnäherung + Klausur (1.2.)
15	6.2. + 8.2.	Ising-Modell
16	13.2. + 15.2.	... + Nachklausur (15.2.)

Stat.

Vorwort

Statistik: Verwaltung d. Mangels an Info.
trotz unvollst. Informationen

→ Antwort auf pauschale Fragen

Stat. Physik = therm. Verhalten physik. Systeme, die quantenmech. verstanden sind

Maß f. Infomangel: : Entropie
Boltzmann: Entropie ↔ Zahl der Zustände im System

(kin. Gastheorie) → atom. Begründung d. Thermodyn.

Gliederung

1) Einführung in W-keit Theorie
2) klass. statist. Physik
3) Quantenstatistik
4) Stat. Thermodynamik
5) Ideale Quantengase
6) WW-Systeme, Phasenübergänge

I Einführung in Wk-Theorie

1.0 Kombinatorik

1.1 Grundbegriffe u Axiome d. Wk-Theorie

Sei S die Menge aller mögl. Ergebnisse ω_i eines Exp.

S: Ergebnismenge (sample space) $S = \{\omega_i\}$

ω_i schließen sich gegenseitig aus

Die Menge S soll vollst. sein: $\bigcup_i \omega_i = S$

A sei eine Untermenge von S. A heißt "Ereignis" (event)

$\bar{A}$ sei das Komplement von A u. ist die Menge aller Elemente die nicht $\in A$ sind.

Der Ereignisraum F ist die Menge der Teilmengen von S, für die folgende Bedingungen gelten

- $S \in F$
- $A \in F \Rightarrow \bar{A} \in F$
- $A_i \in F \Rightarrow \bigcup_i A_i \in F$

Dies impliziert:

- $\emptyset \in F$
- $A, B \in F \Rightarrow A \cap B \in F$ (wg. $A \cap B = \overline{\bar{A} \cup \bar{B}}$)

Kolmogorow-Axiome

(1) $\forall A \in F$ ist die Wkeit eine reelle Zahl $0 \leq P(A) \leq 1$

(2) Das sichere Ereignis hat die Wkeit 1

(3) $P(\bigcup_i A_i) = \sum_i P(A_i)$ "σ-Additivität"

Diese Eigenschaft macht aus F eine σ-Algebra

(S, F, P) heißt Wahrscheinlichkeitsraum

Erweiterung von (3) auf nicht disjunkte Ereignisse

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$$

Bedingte Wahrscheinlichkeiten und Unabhängigkeit

Die Wk für das Auftreten eines Ereignisses B unter der Voraussetzung, dass das Eintreten von A bekannt ist, heißt bedingte Wk (conditional probability)

$$P(B \mid A) = \frac{P(A \cap B)}{P(A)}$$

$P(A \cap B)$ gemeinsame Wk (joint probability)

Zwei Ereignisse sind unabhängig voneinander, falls

$$P(B \mid A) = P(B)$$

$$\Leftrightarrow P(A \cap B) = P(A) \cdot P(B)$$

Frequenz - Interpretation

N Experimente, # Auftreten von $A, B, A \cap B$:
N_A, N_B, $N_{A\cap B}$, falls $N \gg 1$

$$P(A) \approx \frac{N_A}{N} \qquad P(B) \approx \frac{N_B}{N}$$

$$P(A \cap B) \approx \frac{N_{A\cap B}}{N}$$

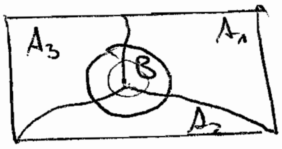
$$\rightarrow P(B|A) = \frac{P(A \cap B)}{P(A)} \approx \frac{N_{A\cap B}}{N_A}$$

$\Rightarrow$ Wk gibt relative Häufigkeit an

Partitionstheorem

auch: Gesetz d. vollst. Wk

Sind die Ereignisse $A_1 .. A_N$ paarweise disjunkt ($A_i \cap A_j = \emptyset \ \forall_{i \neq j}$) und spannen das sichere Ereignis auf ($S = \cup_i A_i$), dann gilt für ein bel. $B \in S$



$$P(B) = \sum_{i=1}^{n} P(B|A_i) \; P(A_i)$$

Satz von Bayes

$$P(B \cap A_i) = P(B|A_i)\, P(A_i) = P(A_i|B)\, P(B)$$

$$\Rightarrow P(A_i|B) = P(B|A_i) \frac{P(A_i)}{P(B)}$$

$$\Rightarrow P(A_i|B) = P(B|A_i) \frac{P(A_i)}{\sum_i P(B|A_i) P(A_i)}$$

Vertauschbarkeit d. Bedingung einer Wk

1.2 Zufallsvariablen (random variables)

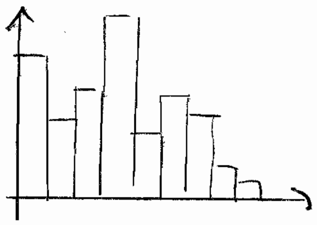
Sei $\omega \in S$ ein Ereignis. Dann ist eine Zufallsvar. X, $X : S \rightarrow \mathbb{R}^+$ die Zuordnung einer reellen Zahl zu $\omega \in S$ $\quad x = X(\omega)$

$$(\omega_1, \omega_2, \dots) \xrightarrow{X} (x_1, x_2, \dots)$$

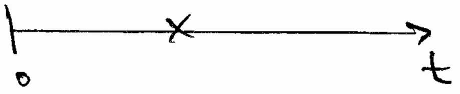
$p_i = p(x_i) = P(X = x_i)$ Zähldichte

$0 \leq p_i \leq 1 \qquad \sum_i p_i = 1$

$\{x_i, p(x_i)\}$ heißt Wk-Verteilung



Bsp.: Ausfall einer Glühbirne (kontinuierlich)



Wk lässt sich nicht für einen Zeitpunkt definieren, sondern nur für ein Intervall

$\Rightarrow$ Wk-Dichteverteilung (probability density)

Bedingungen:

(1) ~~$0 \le p(x) \le 1$~~ $p(x) \geq 0 \quad \forall x$ $p(x)$ stückweise stetig

(2) $P(x_1 < X < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} p(x)\,dx$

(3) $\int_{-\infty}^{+\infty} p(x)\,dx = 1$

$p(x)\,dx$ = Wk, dass $X \in [x, x+dx]$

Kumulative Verteilungsfunktion (distribution fct.)

$$F(x) = P(X \le x) = \int_{-\infty}^{x} p(y)\,dy$$

1.3 Verteilungsfunktionen – Momente

(a) Mittelwert $E(x) = \langle x \rangle = \sum_i x_i\, p(x_i)$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} x\, p(x)\,dx$$

(b) Varianz (Standardabweichung)

σ^2 σ

$$\mathrm{Var}(X) = \sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$$

$$= \begin{matrix} \sum (x_i - \langle x \rangle)^2\, p(x_i) \\ \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \langle x \rangle)^2\, p(x)\,dx \end{matrix}$$

(c) höhere Momente

⇒ herzuleiten über "erzeugende Funktion"

Erzeugende Fkt

$E(X^r)$: r-tes Moment der ZVX

$$e^{tx} = 1 + tx + \frac{1}{2!}(tx)^2 + \frac{1}{3!}(tx)^3 + \dots$$

$$M_x(t) := E(e^{tx})$$ Momente erzeugende Fkt

$$M_x(t) = E\left(1 + t\cdot X + \frac{1}{2!}(t\cdot x)^2 + \dots\right)$$

$$= \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{r!} t^r E(x^r)$$

$$M'_x(0) = \frac{d}{dt} M_x(t)\Big|_{t=0} = E(x)$$

$$M''_x(0) = E(X^2)$$

$$\sigma^2 = M''(0) - [M'(0)]^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

höhere Momente über höhere Ableitungen

Binomial-Verteilung

ZV mit 2 Ergebnisse $S = \{0,1\}$

2-Maliges Werfen einer Münze → mögl. Ergebnisse ($\{0,1\} \to \{K,Z\}$)

KKK			p^3	1
KKZ	KZK	ZKK	p^2q	3
ZZK	ZKZ	KZZ	pq^2	3
ZZZ			q^3	1
			Wk	Vielfachheit

Allgemein: $P_N(m,n) = \binom{N}{m} \underbrace{p^m q^{N-m}}_{\text{Wk einer spez. Sequenz}}$

Erfolge (m), # Misserfolge (n)

Eigenschaften

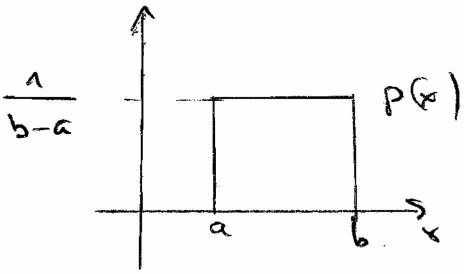
$$\sum_{m=0}^{N} P_N(m,n) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{binom.} \\ \text{Formel}}}{=} (p+q)^N = 1$$

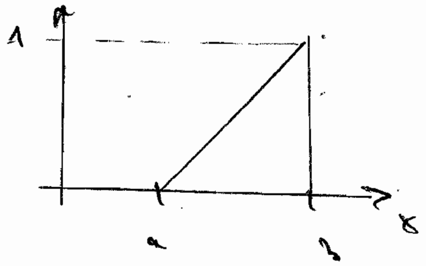
$\langle m \rangle = Np$ $\qquad$ $\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 = Npq$

$$\frac{\mathrm{Var}(m)}{\langle m \rangle} = \sqrt{\frac{q}{p}} \, \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \to \infty} 0$$

Gleichverteilung

Konstante Dichte





19.10.07

Def. Unabhängigkeit

$$P(B|A) = P(B) \Leftrightarrow P(A \cap B) = P(A) \cdot P(B)$$

Bsp: Würfel grade / ungerade

Gauß-Verteilung

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2}$$

Bsp: Meßfehler, Brownsche Bewegung (random walk)

1.4. Der zentrale Grenzwert-Satz (central limit theorem)

Zusammenspiel vieler Einzelelemente

Bsp. Druck $(N \sim 10^{23})$, Börsenkurs, teilch. Verschiebung

Seien $X_1 \ldots X_n$ unabh. Zufallsvariable in identischen Wk-Dichten $p(x_1) \ldots p(x_N)$, deren Erwartungswert u. Standardabweichung ex. und endl. sind

$$Y_N = x_1 + x_2 + \ldots + x_N \qquad N\text{-te Teilsumme}$$

$$E(Y_N) = N \cdot E(X) \quad ; \quad E(X) = \langle X \rangle$$

$$\mathrm{Var}(Y_N) = N \cdot \mathrm{Var}(Y_N) \quad ; \quad \mathrm{Var}(x) = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$$

„Standardisierung" von Y_N:

$$Z_n := \frac{Y - N E(x)}{\sqrt{N}} = \frac{\sum_i^N (x_i - \langle x \rangle)}{\sqrt{N}}$$

GW-Satz:

Für $N \to \infty$ geht die Verteilung von Z_n gegen eine Gaußverteilung

Bew.: nachzulesen in Schwabl Kap. 1.2.2

Bsp:

- System nicht ww-Teilchen
  x_i: Energie der Einzelt. → Y Gesamtenergie
- Brownsche Bewegung
  x_i: Zuwachs beim i-ten Schritt → Y Position ~~beim~~ nach N Schritten

Bemerkungen zum GS:

- gilt auch für schwach korrelierte ZV
- gilt auch für verschiedene Wk-Dichte $p_i(x_i)$, wenn $Var(X_i)$ von derselben Größeordnung
- für endl. N keine Aussage über Flügel der Verteilung.

  Aussage nur über "Zentrum" durch Gauß-V genähert

  Zentrum: Region der Breite σ um $\langle Y \rangle$

"CLT = Paradigma für koll. Phänomene"

d.h. Zusammenspiel von vielen ZV führt zu einem globalen Verhalten der Summe. Dieses globale Verhalten ist zugleich ein<u>fach</u> und uni<u>versell</u>

Momentenerzeugende Funktion u. charakt. Funktion (vgl. ob)

n-tes Moment: $m_n^X := E(X^n) = \langle X^n \rangle$

$m_1^X = E(X^2)$; $m_2^X = Var(X) + (E(X))^2$

$$M_X(t) := \langle e^{tx} \rangle = E(e^{tx}) = E\left(\sum \frac{x^n}{n!}\right)$$

$$= \sum \frac{X^n}{n!} E(X^n) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} m_n^X$$

$\rightarrow$ Momente durch Abl. $\frac{\partial^k}{\partial t^k} M_X(t) = E(X^k) = m_k^X$

~~E~~ Jede Wk-Dichte ist durch Angabe aller nichtverschw. Momente vollst. bestimmt

Zusammenhang mit charakt. Fkt:

$M_x(t) = \langle e^{tx} \rangle \Leftrightarrow g_x(t) = \langle e^{itx} \rangle$

charact. Fkt.

für kont. ZV $g_x(k) := \int e^{ikx} p(x)\, dx$

Fouriertransformierte von $p(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} g_x(k)\, dk$

da $M_x(t) = g_x(-it)$

$m_n^x = (-i)^n \frac{\partial^n}{\partial k^n} g_x(k)\big|_{k=0}$ alternative Bestimmung der Momente

$\Rightarrow$ charakt. Fkt kann als Reihe geschr. werden

$$g_x(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} m_n^x$$

Kumulanten

K. erklären, warum es sinnvoll ist, die charakt. / ~~Verteilun~~ momentenz. Fkt ~~ein~~zuführen

$$c_n^x := (-i)^n \frac{\partial^n}{\partial k^n} \ln g_x(k)\big|_{k=0}$$

$$\ln(g_x(k)) = \sum \frac{(ik)^n}{n!} c_n^x$$

$c_1^x = \langle x \rangle = m_1^x$

$c_2^x = Var(x) = m_2^x - (m_1^x)^2$

$c_3 = m_3^x - 3 m_2^x m_1^x + 2 (m_1^x)^3$

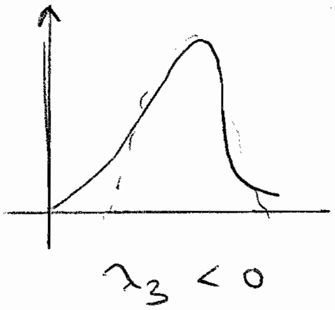
Gauß-Verteilung: $c_n = 0 \ \forall n \geq 3$

$$g_{x\,gauß}(k) = e^{i\langle x \rangle k - \frac{1}{2}\sigma^2 k}$$

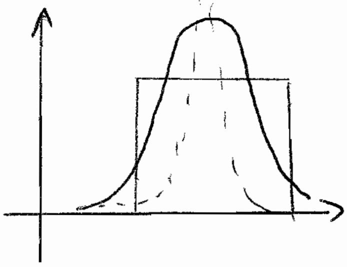
Kumulanten der Ordnung größer $n=2$ geben ein Maß für die Abweichung von einer Gauß-Verteilung.

Charakteristika v. Verteilg.

$\lambda_3 := \frac{c_3}{\sigma^3} = \frac{c_3}{c_2^{3/2}}$ „Schiefe" (skewness)



$\gamma_2 = \frac{c_4}{c_2^2}$ „Wölbung" (excess kurtosis)



Gauß Vt.: $\gamma_2 = 0$

gl.-Vt: $\gamma_2 < 0$

hyperbol. Sekantenvt.: $\gamma_2 > 0$

1.5 Zeitabhängige Zufallsvariable

$X(t)$ diskrete Zeitschritt t_i

Sequenz von ZV $\{X(t_i), i=1,\ldots\} = \{x_1, x_2, \ldots\}$

„Stochastischer Prozess"

Ein stoch. Prozess ist definiert durch Sequenz von Wk-Vtlen:

- $p_1(x_1, t)$ Wk-Dichte, dass x zu t vorliegt
- $p_2(x_2, t_2 | x_1, t_1)$ Wk-Dichte (bedingt) dass x_2 zu t_2 eintritt, wenn x_1 zu t_1 vorliegt

$-P_n(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}, x_{n-2}, t_{n-2}, \dots x_1, t_1) \quad \forall n \geq 3$

i.A. ∞ viele Größen → vereinfachende Annahme

z.B. $P_n(x_n\, t_n | x_{n-1}\, t_{n-1} \dots x_1, t_1)$

$= P_2(x_n t_n | x_{n-1}\, t_{n-1})$

"Markov-Näherung": Wk hängt nur von letzten Zustand ab

Wenn die Näherung gerechtfertigt ist, heißt der ~~Prozess~~ Prozess "Markov-Prozess o. gedächtnisloser Prozess

z.B.

$$P_3(x_3, t_3; x_2, t_2; x_1, t_1) = P_3(x_3 t_3 | x_2 t_2, x_1 t_1) \quad (*)$$

$$\cdot P_2(x_2 t_2 | x_1 t_1)$$

$$= P_2(x_3 t_3 | x_2\, t_2)$$

$$\cdot P_2(x_2 t_1 | x_1 t_1)$$

$$\cdot P_1(x_1 t_1)$$

$P_2(x', t' | x, t)$ u $P_1(x, t)$ bestimmen Markov-Prozess vollständig

$P_2(x', t' | x, t)$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit (transition probability)

Aus diesen Ausdrücken (~~$P_3(x_3 \dots t_1)$~~) $*$

lässt sich die Chapman-Kolmogorov-Gleichung herleiten

$\int (*)\, dx_2$: Integriere Gl (*) über x_2

dann teilen durch $p_1(x_1, t_1)$

$$P_2(x_3 t_3 \cap x_1 t_1) = P_1(x_1, t_1) \int dx_2\, P_2(x_3 t_3 | x_2 t_2)\, P_2(x_2, t_2 | x_1, t_1)$$

$$\rightarrow \boxed{p_2(x_3, t_3 | x_1 t_1) = \int dx_2\, p_2(x_3 t_3 | x_2 t_2) \cdot p_2(x_2 t_2 | x_1 t_1)}$$

Chapman - Kolmogorov - Glg.

Analog für $P_1(x_3, t_3)$:
multipl. mit $p_1(x_1 t_1)$ und integrire über x_1

$$p_1(x_3, t_3) = \int dx_2\, P_2(x_3, t_3 | x_2 t_2) \cdot P_1(x_2 | t_2)$$

Ziel der Überlegung: Differentialgl. für die Wahrscheinlichkeiten

Master - Gleichung

(1) $P_1(x, t+\tau) = \int dx'\, p_2(x_1, t+\tau | x', t) \cdot P_1(x_1', t)$

(2) $\frac{d}{dt} P_1(x_1, t+\tau) = \lim_{\tau \to \infty} \frac{P_1(x_1, t+\tau) - P_1(x_1 t)}{\tau}$

wir entwickeln $p_2(x_1, t+\tau | x', t)$ in Taylor - Reihe, sodass $\int dx'\, P_2(x t | x' t) = 1$ für jede Ordnung von τ

$$p_2(x_1 t+\tau | x', t) \xrightarrow{\tau \to 0} \delta(x - x')$$

$$(3)\quad P_2(x_1, t+\tau \mid x', t) = \delta(x-x') - \overbrace{\tau \int dy\, w(y,x',t)}^{\text{Wk f. Übergang } x' \text{ in bel. Zst } y \text{ in Zeit}} \cdot \delta(x-x') + \underbrace{\tau\, w(x,x',t)}_{\text{Wk f. Übergang } x' \to x \text{ in } \tau} + \mathcal{O}(\tau^2)$$

$w(x,x',t)$: Übergangs-Wk : Dichte pro Zeiteinheit

=> Übergangsrate

(3) -> (1) u. (1) -> (2) Gleichungen einsetzen

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P_1(x,t) = \int dx' \Big[\overset{①}{w(x,x',t)}\, p_1(x',t) - \overset{②}{w(x',x,t)}\, p_1(x,t) \Big]}$$

Master-Gleichung

24.10.07

Änd. der Wk-Dichte

① Übergänge nach x aus allen x'

Zufluss

② Übergänge aus x in alle x'

Abfluss

Für diskrete Zustände : x → n

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \sum_{n'} \left[w_{nn'}(t)\, p_n(t) - w_{n'n}(t)\, p_{n'}(t) \right]$$

Beispiele für Markov Prozesse:

- radioaktiver Zerfall: Wk, dass eins von n Teilchen in dt zerfällt: $\gamma n\, dt$

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \gamma(n+1)\, p_{n+1} - \gamma n\, p_n$$

Einstufiger Prozess

chem. Reaktionen

$$A \overset{k_1}{\rightleftarrows} B \overset{k_2}{\rightleftarrows} C$$

$$\frac{\partial}{\partial t} P_N = k_1 N_1 (P_{n-1} - P_n) + k_2 N (P_{n+1} - P_n)$$

$$A \overset{k_1}{\rightleftarrows} B \quad 2B \overset{k_2}{\rightleftarrows} C$$

$$\frac{\partial}{\partial t} P_N = k_1 N \; (P_{n-1} - P_n) + k_2 (N(N-1))(P_{N+2} - P_N)$$

2. Klassische Statistische Physik

alle Systeme sollen den Gesetzen der klass. Mech. gehorchen

2.1 Phasenraum u. Liouville-Theorem

N klass. Massepunkte

$\vec{x}_N = (p_1 .., p_{3N} \;.\; q \ldots q_{3N})$ 6N-Phasenraum

$H(q_1 \ldots q_{3N}, p_1 \ldots p_{3N})$ Hamilton Fkt.

z.B.: $H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + U(q_1 \ldots q_{3N})$

Bewegungsgl. $\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}$ $\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}$

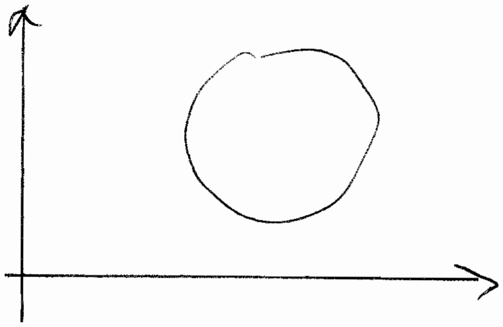
für observable $A(x_N(t), t)$

$$\frac{d}{dt} A = \{H, A\} + \frac{\partial A}{\partial t} \quad ; \{H, A\} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$$

H sei zeitunabhängig : $\dot{H}(..) = 0$

$\rightsquigarrow H(..) = E$

Bewegungsgleichungen sind invariant unter Zeitumkehr



Fläche H=E

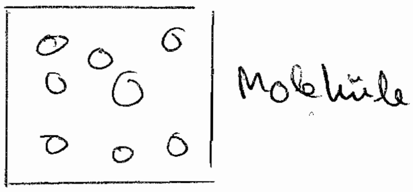
„Energieschale"

E: Integral d. Bewegung

System heißt integrabel, wenn es 3N Integrale der Bewegung gibt

aber: Systeme der statistischen Physik sind *nicht* integrabel

Bsp.:



N>2 Billardkugeln (hard spheres) im Kasten sind chaotisch

Phasenraum wird Wk-Dichte zugeordnet

$$\varrho(\vec{x}_N, t)$$

mit

$$\int d\vec{x}_N \, \varrho(\vec{x}_N, t) = 1$$

Wk, das System in Region R zu finde

$$P(R,t) = \int_R d\vec{X}_N \, \varrho(\vec{X}_N, t)$$

$\varrho(\vec{X}_N, t)$ = Wk-Dichte einer Menge von Pkt.

im Phasenraum

Liouville-Theorem

$$\frac{d}{dt}\varrho(\vec{X}_N,t) = \frac{\partial}{\partial t}\varrho(\vec{X}_N,t) + \{H, \varrho(\vec{x}^{\,0}_i,t)\} = 0$$

Wk ist erhalten: Änd. nur durch Fluss durch OF von V_N

$$\frac{d}{dt}P = \int_{V_0}\frac{\partial\varrho}{\partial t}\, dX_N$$

$$= -\oint_{S_0} \varrho\, \dot{\vec{x}}\, dS_N$$

$$\overset{\text{Gauß}}{=} -\int_{V_0} \nabla_{\vec{X}_N}(\varrho\, \dot{\vec{X}}_N)\, d\vec{X}_N$$

$$\nabla_{\vec{X}_N} = \left(\frac{\partial}{\partial p} \cdots \frac{\partial}{\partial p_{3N}} + \frac{\partial}{\partial q_1} \cdots \frac{\partial}{\partial q_{3N}}\right)$$

⇝ Phasenraumdichte ≙ inkompressible Flüssigkeiten

Beweis: ... („Reversibilität")

□

NB: $\{H, f(H)\} = 0$ ⇝ $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ stationär

Ergodenhypothese

geg: bel. physik. Systeme mit $H = E$

⤳ welche Pkt. auf Energieschale werden von Traj. berücksichtigt?

1. Versuch: Boltzmann

Die Traj. eines Systems durchläuft jeden Punkt im Phasenraum, der äußeren Zwängen genügt

⤳ Zeitmittelg. im Phasenraum

→ nicht haltbar

2. Versuch: Quasi-Ergodenhypothese:
... kommt jedem Punkt beliebig nahe ...

Zeitmittelung entlang Trajektorie = Phasenraummitte auf Energieschale

Zeit, die in einem Segment des Phasenraums verbracht wird, ist gleich dem Anteil dieses Segments am Gesamtphasenraum: Zeitanteil ≙ Raumanteil

Sinn für Stat. Mech: Zeitmittelung kann durch Mittelg über Ensemble ersetzt werden

Wk, System in R zu finden:

$$P(R_E) = \frac{1}{\Sigma(E)} \int_R d\vec{S}_E = \frac{\Sigma(R)}{\Sigma(E)}$$

→ normierte Wk-Dichte

$$\boxed{\rho(\vec{X}_N, S_E) = \frac{1}{\Sigma(E)}}$$ mikrokan. Ensemble (Gibbs) stationär

alle Zustände auf Energieschale gleichwahrsch.

2.2. Das mikrokanonische Ensemble

Reif 2.2
Nolting 1.2
1.3

geg: isoliertes, makrosk. System mit N, V fest und Energie in $[E, E + \Delta E]$, $\Delta E \ll E$

→ ∞ viele Mikrozustände des Systems erfüllen makroskop. Beding.

gesucht: Verteilungsfunktion

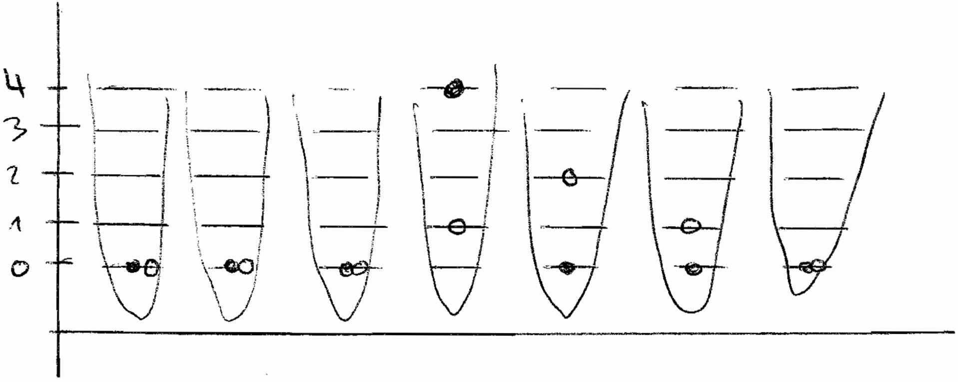
Postulat d. gleichen Wk: Alle Mikrozustände, die die makroskopische Bed. erfüllen, sind gleich wahrscheinlich

$$\rho(\vec{X}_N) = \begin{cases} \rho_0 & \text{falls } E < H(\vec{X}_N) < E + \Delta E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\int_V d\vec{X}_N \, \rho(\vec{X}_N) = 1 \quad \rightarrow \rho = \frac{1}{\Sigma(E)}$$

26.10.07

$N=7$ $E = 4\varepsilon$



Zur Veranschaulichung: Diskrete Zustände

- ● 7-mal
- ○ $\frac{7!}{4!\,2!\,1!} = 105$ mal

$\frac{7!}{4!\,3!} = 35$ mal

$\frac{7!}{5!\,1!\,1!} = 42$ mal

$\Sigma = 189$

Klassische Mechanik: kontinuierliche Zustände: $\Sigma \Rightarrow \int$

Zur Notation

$$\Sigma(E) = \underset{\text{Obf.-Int}}{\int_{S_E}} d\vec{S}_E = \int_V d\vec{x}_N\, \delta(H(\vec{x}_N)-E)$$ Fläche d. Energieschale

$$\Omega(E) = \int_{H\leq E} d\vec{x}_N = \int_0^E dE'\, \Sigma(E')$$ Volumen f. $H \leq E$
auch: $\varphi(E)$

$$\Omega_{\Delta E}(E) = \Sigma(E)\Delta E$$

$\Gamma(E)$ Nolting
$\bar{\Omega}$, $\Omega(E)$ Schwabl

$$\Delta E \to 0: \quad \frac{d\Omega}{dE} = \lim_{\Delta E\to 0} \frac{1}{\Delta E}\,\Sigma(E) = D(E)$$

Mittel/ Erwartungswerte

$$\langle A \rangle = \int d\vec{X}_N \; A(\vec{X}_N) \; \varrho(\vec{X}_N)$$

Bsp: klass. ideale Gase in Vol. V

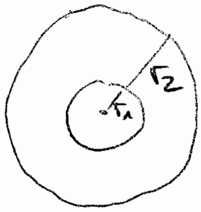
$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} \longrightarrow \text{k-dim Kugel}$$

$$\Omega(E) = \int_{H \leq E} d\vec{X}_N = \underbrace{\int dq_i \cdot dq_{3N}}_{V^N} \cdot \underbrace{\int_{\sum_i p_i^2 < 2mE} dp_i \ldots dp_{3N}}_{V_k}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \ldots dx_k \; e^{-\sum_{i=1}^{\infty} x^2} = \int_0^{\infty} dr \; A_k(r) \, e^{-r^2} \rightarrow \text{Nolting Aufg } 1.3.1$$

$$V_k = \frac{(\pi R^2)^{k/2}}{\Gamma(\frac{k}{2}+1)}$$ Volumen k-dimensionaler Kugel

Betrachtung hochdimensionaler Kugeln



$r_1 = r_2$ (Teilung 50%)

	Anteil. d. Innenkugel	Außenkugel
$k=1$	50%	50%
$k=2$	25%	75%
$k=3$	12,5%	77,5%
…		
$k=10^3$	0%	100%

Für sehr große Dimensionen ist das gesamte Volumen unmittelbar unter der Oberfläche

$$\Rightarrow \quad \Omega(E) \simeq \Omega_{\Delta E}$$ (s. Notation)

Vol $\Leftrightarrow$ Obfl.

$$\Omega(E) = V^N \cdot \frac{(\pi R^2)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3}{2}N+1)} \overset{R^2 = 2mE}{=} V^N \cdot \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3}{2}N+1)}$$

$$\left.\begin{array}{l} \Omega(E) \sim V^N \; E^{3N/2} \\ D(E) \sim V^N \cdot E^{3(N-1)/2} \end{array}\right\rangle \text{kaum Unterschied bei } 10^{23}$$

Phasenraum-Vol $\Leftrightarrow$ Zählen von Zuständen

$\Rightarrow$ Phasenraum-Vol soll dimensionslos gemacht werden (mit Konstante C_N)

Statistisches Gewicht

$$W(E) := C_N \, \Omega(E)$$

C_N ist klassisch nicht bestimmbar

$$C_N = \frac{1}{h^{3N}}$$

f. unterscheidbare Teilchen (Atome in Kristallgitter)

$\frac{1}{h^{3N}}$: klass Stat. = Grenzfall d. QM Stat.

$\Delta q \, \Delta p \geq h$

$\rightarrow$ h^{3N} ist das kleinste QM sinnvolle Volumen (Phasenraumvolumen)

$$C_N = \frac{1}{h^{3N} \cdot N!}$$

f. ununterscheidbare Teilchen (Atome in Gasphase)

$\frac{1}{N!}$ weil beim Vertauschen kein neuer Zustand entsteht

(klass. $N!$ Zustände zuviel gezählt)

Gibbsches Paradoxon

N	N
m_A	m_B
V	V

$m_A \neq m_B$ $\quad S = S_A + S_B + \boxed{S_M}$

$m_A = m_B$ $\quad S = 2 S_A$ Extensivität

d.h. Mischentropie identischer Teilchen = 0

Entropie

Nach Boltzman:

$$S := k_B \ln(W(E)) \qquad k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

Wahl k_B prinzipiell beliebig, hier gewählt damit ~~sich~~ aus S in den Richtigen Einheiten die Temperatur abgeleitet werden kann

Extensivität:

$$S(mE, mN, mV) = m \cdot S(E, V, N)$$
$$S(E, N, V) = S(E_1, N_1, V_1) + S(E_2, N_2, V_2)$$

da $\Omega_N(E, V) = \Omega_{N_1}(E_1 V_1) \cdot \Omega_{N_1}(E_2 V_2)$

mit ln ⇒ Addition $[\ln(A \cdot B) = \ln(A) + \ln(B)]$

Die Zustände aus Teilsystem 1 können mit allen Zuständen aus Teilsystem 2 kombiniert werden.

Temperatur

Temperatur ist intensive Größe

2 Teilsysteme mit therm. Kontakt (= Energieaustausch)

N_i, V_i const. $\qquad E < E_1 + E_2 < E + 2\Delta E$

Energie - Sampling

$$\Omega_N = \sum_{m=0}^{E/\varepsilon} \Omega_{N_1}(m\varepsilon) \cdot \Omega_{N_2}(E - m\varepsilon) \qquad (*)$$

Verteilg. der Energie auf Teilsysteme
(mit jede Term der Summe wird ε
von 1 auf 2 übertragen)

$E_1 = m\varepsilon \qquad E_2 = E - m\varepsilon$

$\Omega_{N_1}(\tilde{E}_1) \cdot \Omega_{N_2}(\tilde{E}_2)$ größter Term in $\sum_m$ in $(*)$

$\tilde{E}_1$, $\tilde{E}_2$ wahrscheinlichste Energie

$$\Omega_{N_1}(\tilde{E}_1) \cdot \Omega_{N_2}(\tilde{E}_2) \leq \underline{\Omega(E)} \leq \frac{E}{\varepsilon}\, \Omega_{N_1}(\tilde{E}_1) \cdot \Omega_{N_2}(\tilde{E}_2)$$

Ungleichung für Entropie durch logarithmieren

$$k_B \ln\left[c_{N_1} c_{N_2} \Omega_{N_1}(\tilde{E}_1) \cdot \Omega_{N_2}(\tilde{E}_2)\right] \leq \underline{S(E)} \leq k_B \ln\left[c_{N_1} c_{N_2} \Omega_{N_1}(\tilde{E}_1) \Omega_{N_2}(E_2)\right] + k_B \ln\left[\frac{E}{\varepsilon}\right]$$

$S \sim N$ da S extensiv

$E \sim N$ da E extensiv

$\tilde{E}_1$ u. $\tilde{E}_2$ maximieren $\Omega_{N_1}(E_1)\cdot\Omega_N(E_2)$ unter Bed. $E=E_1+E_2$

Formulierung als Variationsprinzip:

$$d\left[\Omega_{N_1}(E_1)\cdot\Omega_{N_2}(E_2)\right]=0 \quad \text{mit } d(E_1+E_2)=0 \qquad (*)$$

Interpretation: Der Gleichgewichtszustand zweier Teilsysteme, die Energie austauschen können, ist der wahrscheinlichste Zustand des Gesamtsystems (d.h. des isolierten Gesamtsystems)

1. Situation

Ausschlachten von (*):

$$d\left[\Omega_{N_1}(E_1)\cdot\Omega_{N_2}(E_2)\right] = \frac{\partial\Omega_{N_1}}{\partial E_1}\Omega_{N_2}\,dE_1 + \Omega_{N_1}\frac{\partial\Omega_{N_2}}{\partial E_2}\,dE_2 \;\Big|\cdot\frac{1}{\Omega_{N_1}\Omega_{N_2}}$$

$$\Leftrightarrow \quad 0 = \frac{1}{\Omega_{N_1}}\frac{\partial\Omega_{N_1}}{\partial E_1}\,dE_1 + \frac{1}{\Omega_{N_2}}\frac{\partial\Omega_{N_2}}{\partial E_2}\,dE_2 \;\Big|$$

Ableitungsregel rückwärts

$$\Leftrightarrow \quad 0 = \frac{\partial\ln\Omega_{N_1}}{\partial E_1}\,dE_1 + \frac{\partial\ln\Omega_{N_2}}{\partial E_2}\,dE_2$$

$$\rightarrow \quad \left.\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right|_{E_1=\tilde{E}_1} = \left.\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right|_{E_2=\tilde{E}_2}$$

Die makroskopischen Teilsysteme eines isol. Gesamtsystems haben dieselbe Temp.

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

„0. Hauptsatz der Thermodynamik“

0. HS der Thermodynamik

∃ eine intensive Größe T, die das thermodyn. Gleichgewicht zweier Systeme in therm. Kontakt charakterisiert

Chemisches Potential

2. Situation Teilsysteme dürfen Energie u. Teilchen austauschen

$d(E_1+E_2)=0$ $\qquad$ V_i const

$d(N_1+N_2)=0$

$\tilde{E}_1, \tilde{E}_2$ makroskop.
$\tilde{N}_1, \tilde{N}_2$ Größen

$$d\left[\Omega_{N_1}(E_1)\cdot\Omega_{N_2}(E_2)\right]=0$$

$$0=\overbrace{\left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{\tilde{E}_1,V_1}-\left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{\tilde{E}_2,V_2}\right]}^{\text{neu}}dN_1 + \underbrace{\left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{\tilde{N}_1,V_1}-\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{\tilde{N}_2,V_2}\right]}_{\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}}dE_1$$

Um den neuen Term auf Null zu bringen, wird gefordert

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{E_1,V_1}=\left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{\tilde{E}_2,V} \qquad (■)$$

$$\boxed{\text{chem. Potential} \qquad \mu := -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}}$$

Faktor T ist an dieser Stelle nicht begründet aus (■) wird:

$$\mu_1 = \mu_2 \qquad T_1 = T_2$$

∀ makroskop. Teilsysteme in therm. Gleichgewicht die Entropie u. Teilchen austauschen innerhalb isolierten Gesamtsystem

Druck

H hängt von äußeren Parameter α ab: $H(\vec{X}_N, \alpha)$

$$\Omega(E,\alpha) = \int d\vec{X}_N \, \vartheta((E - H(\vec{X}_N, \alpha))) = \int_{H \leq E} d\vec{X}_N$$

Differential

$$d\Omega(E,\alpha) = \int d\vec{X}_N \, \delta(E - H(\vec{X}_N, \alpha)) \left[dE - \frac{\partial H}{\partial \alpha} d\alpha \right]$$

$$D(E) = \int d\vec{X}_N \, \delta(E-H)$$

$$\langle A \rangle = \int d\vec{X}_N \, A(\vec{X}_N) \, \varrho(\vec{X}_N)$$

$$= \frac{1}{D(E)} \int d\vec{x}_N \, \delta(E-H) \, A(X_N)$$

$$d\Omega(E,\alpha) = D(E) \left[dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle d\alpha \right]$$

$$d \ln \Omega = \frac{D(E)}{\Omega(E)} \left[dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle d\alpha \right]$$

$$dS = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial E}}_{\frac{1}{T}} \left[dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle d\alpha \right]$$

$A = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle$ konjugiertes Feld zum äußere Parameter α

$$dE = T dS + \sum_i A_i \, d\alpha_i \qquad (1. \text{ HS})$$

$$\alpha_1 = V \qquad \alpha_2 = N$$

$$- \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle =: p$$ Druck (mechanische Definition)

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial N} \right\rangle = \frac{\partial E}{\partial N} = \frac{\partial S}{\partial N}\Big|_E \frac{\partial E}{\partial S}\Big|_N = \mu$$ chem. Potential

$$\boxed{dE = \underbrace{T ds}_{\delta Q} - \underbrace{p dN}_{\text{mech. Arbeit}} + \underbrace{\mu \, dN}_{\text{Materialzufuhr}}}$$ 1. Hauptsatz

31. 10. 07

Druck kann auf zwei Arten definiert sein: mechanisch (s.o.) und thermodynamisch

Ableitung des thermodynamischen Potentials

$$d(E_1 + E_2) = 0 \qquad d(V_1 + V_2) = 0$$

$$d(\omega_{N_1 V_1}(E_1) \cdot \omega_{N_2, V_2}(E_2)) = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial V_1}\Big|_{N_1, E_1} = \frac{\partial S}{\partial V_2}\Big|_{N_2, E_2} \qquad p := T \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N, E} \quad p_1 = p_2 \text{ in GG}$$

(Ableitung analog zur Herleitung Temp.)

$$S = S(E, V, N)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,N} dN$$

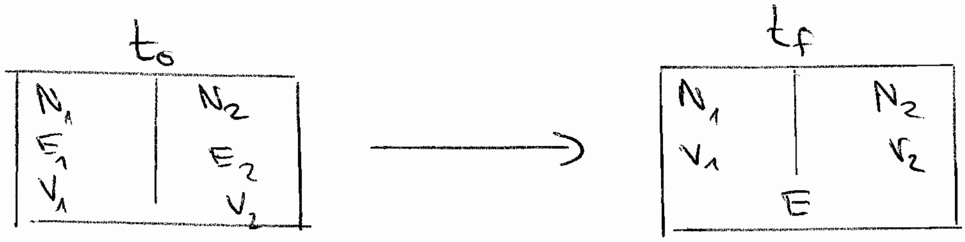
$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

konsistent zu obiger Ableitung

2. HS der Thermodynamik

Bei allen innerhalb eines isolierten Systems ablaufenden Prozessen nimmt die Entropie nicht ab

$$\Delta S \geq 0$$



$$W_N(E,V) = W_{N_1}(E_1 V_1) W_{N_2}(E_2 V_2)$$

$$E = E_1 + E_2$$

$$S(N,E,V) = S_1(N_1, V_1, E_1) + S_2(N_2, E_2, V_2)$$

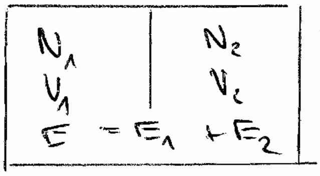
$$W_N = \sum_{\Delta E} W_{N_1}(E_1 + \Delta E, V_1) \cdot W_{N_2}(E_2 - \Delta E, V_2)$$

$\Delta E = 0$ im Anfangszustand

alle weiteren ΔE → Vergrößerung von $W_N(E,V)$

→ Vergrößerung von $S(N, E, V)$

Richtung des Energieaustausches



$T_1 > T_2$ $\Delta E = 0$ kein

$\Delta E_1 = -\Delta E_2$ Gleichgewicht

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1,N_1} \Delta E_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial E_2}\right)_{V_2,N_2} \Delta E_2$$

$$= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Delta E_1 \geq 0 \rightarrow \Delta E_1 \leq 0$$

Alternative Formulierung des 2. HS nach Clausius

Es gibt keine Zustandsänderung deren einziges Ergebnis die Übertragung von Wärme von einem Körper niedrer auf einen Körper höherer Temperatur ist

Beispiel. Ideales Gas

Phasenraumvolumen d. idealen Gases:

$$W(E) = \frac{\Omega(E)}{N!\, h^{3N}} = \frac{V^N (2\pi m E/h^2)^{3N/2}}{N!\, \Gamma(\frac{3}{2}N+1)}$$

(siehe letzte Woche)

$$S = k_B \ln \frac{V^N (2\pi m E/h^2)^{3N/2}}{N!\, \Gamma(\frac{3}{2}N+1)}$$

$$= k_B N \ln V + k_B \frac{3}{2} N \left(\frac{2\pi m E}{h^2}\right) - k_B \ln N! - k_B \ln\left(\frac{3}{2}N+1\right)$$

$$\ln N! = N \ln N - N + o(\ln N)$$

$$\ln \Gamma(M) = M \ln M - M$$

Stirling

$$= k_B \Big[N \ln V + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{2\pi m E}{h^2}\right) - N \ln N + N$$

$$- 3N \ln\left(\frac{3}{2}N\right) + \frac{3}{2} N$$

$$\boxed{S = k_B N \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{4\pi m E}{3N h^2}\right) + \frac{5}{2}\right]}$$

Entropie d. id. Gases

(Sackur - Tetrode - Gleichung)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E}\left[N k_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N k_B \ln\left(\frac{4\pi m E}{3N h^2}\right) + \ldots\right]$$

$$= \frac{3}{2} N k_B \cdot \frac{1}{E}$$

$$\to \boxed{E = \frac{3}{2} N k_B T}$$

Energie des idealen Gases

Setze E in S ein, forme um

$$S = N k_B \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{4\pi m \frac{3}{2} N k_B T}{3 N h^2}\right) + \frac{5}{2}\right]$$

$$= N k_B \left[\ln\left(\frac{V}{N}\right) + \cancel{\frac{3}{2}} \ln\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} + \frac{5}{2}\right]$$

$$\lambda_T := \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

therm. de Broglie - Wellenlänge

(analog $\lambda = \frac{h}{p}$ → therm. Impuls)

$$S = k_B N \left[\ln\left(\frac{V}{N}\right) - \ln \lambda_T^3 + \frac{5}{2}\right]$$

Ableitung des Drucks aus der Entropie

$$\frac{p}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,N} = N k_B \cdot \frac{1}{V}$$

$$\to \boxed{pV = N k_B T}$$

Zustandsgleichung d. idealen Gases

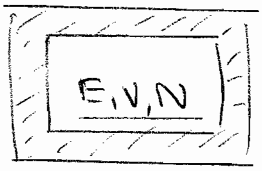
Beim mikrokanonischen Ensemble ist die Entropie die zentrale Größe, aus ihr lassen sich die thermodyn. Größen ableiten

aber: Problem: $\Omega(E)$ im Allg. sehr schwer berechenbar

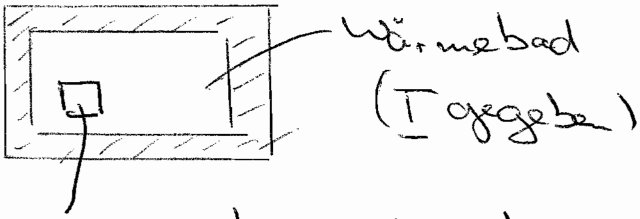
$$H = \sum_k \frac{p_k^2}{2m} + \underline{\underline{U}}$$

daher: weitere Ensembles

2.3 Das kanonische Ensemble



mikrokan



$\underline{V, N}$ const. $E \neq$ const

mikrokan.: $\rho = \begin{cases} \text{const. in E-Schale} \\ 0 \quad \text{sonst} \end{cases}$

kan.:

$\rho(\vec{q}_N, \vec{p}_N) = ?$

Gesamtsystem: $\vec{X}_N = (\vec{X}_{N_1}^{(1)}, \vec{X}_{N_2}^{(2)})$; $\vec{X}_N = (q_1 .. q_{3N}, p_1 .. p_{3N})$

X_1 = Zustände im Teilsystem

$$\rho(\vec{X}_{N_1}^{(1)}, \vec{X}_{N_2}^{(2)}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega_N(E)} & \text{in E-Schale} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\rho(\vec{X}_{N_1}^{(1)}) = \int d\vec{X}_{N_2}^{(2)} \, \rho(\vec{X}_{N_1}^{(1)}, \vec{X}_{N_2}^{(2)})$$ Integr. über System 2

$$\rho(\vec{X}^{(1)}_{N_1}) = \frac{1}{\Omega_N(E)} \int d\vec{X}^{(2)}_{N_2}\, \vartheta(H(\vec{X}^{(1)}_{N_1}, \vec{X}^{(2)}_{N_2}) - E)$$
$$\vartheta(E + \Delta E - H(\vec{X}^{(1)}_{N_1}, \vec{X}^{(2)}_{N_2}))$$

Annahme: $H \simeq H_1(\vec{X}^{(1)}_{N_1}) + H_2(\vec{X}^{(2)}_{N_2})$

WW-Term muss zwar unbedingt existieren, sonst kein Energieaustausch mit dem Wärmebad, wird aber sehr klein gegen H_1, H_2 angenommen

$E_1 := H_1(\vec{X}^{(1)}_{N_1}) = E_1$

$$\rho(\vec{X}^{(1)}_{N_1}) = \frac{1}{\Omega_N(E)} \int d\vec{X}^{(2)}_{N_2}\, \vartheta(H_2 - (E - E_1))\, \vartheta(E - E_1 + \Delta E - H_2)$$

$$= \frac{\Omega_{N_2}(E - E_1)}{\Omega_N(E)} \qquad (*)$$

Wärmebad ist absolut beliebig groß, d.h. wir können setzen $N_2 \gg N_1 \rightarrow E_1 \ll E$

$\rightarrow$ Taylor-Entwicklung für $\ln(\Omega(E - E_1))$

$$S_2(E_2 = E - E_1) = k_B \ln(c_{N_2} \cdot \Omega_{N_2}(E - E_1))$$
$$\simeq S_2(E) - E_1 \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial E}}_{T}\Big|_{E = E_2}$$
$$= S_2(E) - \frac{E}{T}$$

$$\Omega_{N_2}(E-E_1) \simeq \Omega_{N_2}(E)\ e^{-E_1/k_BT}$$

in (*)

$$\rho(\vec{x}^{(1)}_{N_1}) = \text{const}\cdot e^{-E_1/k_BT}$$

allgemein (ohne Indizes)

$$\rho(\vec{x}_N) = c \cdot e^{-\frac{H(\vec{x}_N)}{k_BT}} \quad ; \ c := \frac{1}{Z}$$

$$\boxed{\rho(\vec{q}_N,\vec{p}_N) = \frac{1}{Z}\, e^{-\frac{H(\vec{q}_N,\vec{p}_N)}{k_BT}}}$$ kanonische Verteilungsfkt.

Abkürzung $\frac{1}{k_BT} =: \beta$

$c = \frac{1}{Z}$ stammt aus Normierung, durch Nachrechnen lässt sich die Bedeutung von Z bestimmen

Normierung:

$$c_N \int d^{3N}q\ d^{3N}p\ \rho(\vec{q}_N,\vec{p}_N) = 1$$

$$\boxed{Z = Z_N(T,V) = c_N \int d^{3N}q\ d^{3N}p\ e^{-\beta H(\vec{q}_N,\vec{p}_N)}}$$

Zustandssumme/integral (partition function)

$$c_N^{id} = \frac{1}{N!h^{3N}} \qquad c_N^{dis} = \frac{1}{h^{3N}}$$

Z ist eine zentrale Größe des kan. Ensembles. Aufg. besteht oft daraus, Z zu bestimmen und daraus Größen Abzuleiten (wie Phasenraumvol. bei mikrokan. Ens.)

Vereinfachung falls $H(\vec{q},\vec{p}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + V(\vec{q})$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N}p \cdot e^{-\frac{\beta}{2m}(p_1^2+\dots+p_{3N}^2)} = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dp\, e^{-\frac{\beta}{2m}p^2}\right]^{3N}$$

$$= \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}^{3N}$$

$$= \sqrt{2\pi m k_B T}^{3N}$$

$\rightsquigarrow \quad Z_N^{id}(T,V) = \frac{1}{\lambda_T^{3N} N!} \int d^{3N}q \; e^{-\beta V(\vec{q}_N)}$

Zustandsdichte $D(E) = \frac{d\Omega}{dE}$

$$D(E)\,dE = \int_{E<H<E+\Delta E} d^{3N}q \; d^{3N}p$$

$$Z_N(T,V) = C_N \int dE \, D(E) \, e^{-\beta E}$$

Bsp: 1 freies Teilchen im Wärmebad 

$N=1 \qquad H = \frac{p^2}{2m}$

$$\rho(\vec{q},\vec{p}) = \frac{e^{-p^2/2m k_B T}}{\int d^3q\, d^3p\, e^{-p^2/2m k_B T}}$$

$$= \frac{e^{-p^2/2m k_B T}}{V(2\pi m k_B T)^{3/2}}$$

$$\boxed{\rho(\vec{p})\,d^3p = (2\pi m k_B T)^{-3/2} \cdot e^{-p^2/2m k_B T} \cdot p^2\,dp}$$

Maxwell-Verteilung

2.10.07

Berechnung von Erwartungswerte

$A(\vec{q}_n, \vec{p}_n)$

$$\langle A \rangle = C_N \int d^{3N}q \; d^{3N}p \; A(\vec{q}, \vec{p}) \; \varrho(\vec{q}_N \vec{p}_N)$$

$$\langle A \rangle = \frac{\int d^{3N}q \, d^{3N}p \; A(\vec{q}, \vec{p}) \, e^{-\beta H}}{\int d^{3N}q \, d^{3N}p \, e^{-\beta H}}$$

Energie

$$E = \langle H \rangle = \frac{\int d^{3N}q \, d^{3N}p \; H \cdot e^{-\beta H}}{\int d^{3N}q \, d^{3N}p \, \cancel{E} \, e^{-\beta H}}$$

| Vgl. mit (*) unten

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_n = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_N$$

Druck

$$p = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N(T, V)$$

Nachtrag

für ident. Teilchen $c_N = \frac{1}{h^{3N} N!}$

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}q \, d^{3N}p \cdot e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \qquad (*)$$

Möglichkeit A:

$$d\Omega = \frac{1}{h^{3N} N!} d^{3N}q \, d^{3N}p = c_N \, d^{3N}q \, d^{3N}p$$

$$\varrho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$$

Möglichkeit B:

$$d\Omega = d^{3N}p \, d^{3N}q$$

$$\varrho = \frac{c_N}{Z_N} e^{-\beta H}$$

Bsp. freies Teilchen:

(a) $\varrho \, d^3p = (2\pi m \textcircled{h^2} k_B T)^{-3/2} \, e^{-\frac{p^2}{2mk_BT}} \, p^2 \, dp$

(b) $\varrho \, d^3p = (2\pi m k_B T)^{-3/2} \quad e \; - \; - \; -$

Thermodynamische Größen

Def. freie Energie als Größe zur Vereinfachung der Rechnungen

$$F(T,V,N) := -k_B T \ln Z_N(T,V)$$

$$Z_N(T,V) = e^{-\beta F}$$

$$\rightarrow p = + \frac{\partial F}{\partial V} \qquad \langle H \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta}(-\beta F) = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}$$

Def.: kanonische Entropie

$$S_k := k_B c_N \int d^{3N}q \, d^{3N}p \, \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \left(\ln(Z_N + \beta H)\right)^{1)}$$

$$= k_B (\ln Z + \beta \langle H \rangle) = \frac{1}{T}\left(k_B T \cancel{N} \ln(Z) + \langle H \rangle\right.$$

$$= \frac{1}{T}(-F + \langle E \rangle)$$

$$= \frac{1}{T} \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}$$

$$F = \langle E \rangle - T S_k \qquad S_k = (k_B T^2)^{-1} \frac{\partial F}{\partial \beta} = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$dF = -S_k \, dT - p dV + \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V} dN$$

$$S_k = -\frac{\partial F}{\partial T} \qquad p = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

$$d\langle E \rangle = T dS_k - p dV + \boxed{\left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V} dN}$$

vgl mit 1. HS im Mikrokanonischen Ensemble

---

1) aus

$$S_k = -k_B \langle \ln \varrho \rangle = -k_B c_N \int d^{3N}q \, d^{3N}p \, \varrho \ln(\varrho)$$

Zum Vergleich mit 1. HS

$$\frac{\partial F}{\partial N}\Big|_{T,V} dN \overset{?}{\approx} \mu\, dN$$

falls mikrokanonisches und kanonisches Ensemble äquivalent sein soll, muss

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} \qquad\qquad dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

D.h. Energiefluktuationen werden klein sein

Energiefluktuationen

$$\langle E\rangle = \langle H\rangle = c_N \int d^{3N}q\, d^{3N}p\, \frac{1}{Z} e^{-\beta H}\, H$$

$$= c_N \int d^{3N}q\, d^{3N}p\, e^{-\beta H + \beta F}\, H$$

Wir wollen die Varianz berechnen -> Trick: $\langle H\rangle$ abziehen

$$c_N \int d^{3N}q\, d^{3N}p\, e^{-\beta H + \beta F}\,(H - \langle H\rangle) = 0 \qquad \Big|\text{ nach } \beta \text{ Ableiten}$$

$$c_N \int d^{3N}q\, d^{3N}p\, (H - \langle H\rangle)\left(F - H + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}\right) e^{-\beta H + \beta F} - \frac{\partial \langle H\rangle}{\partial \beta} = 0$$

$$c_N \int d^{3N}q\, d^{3N}p\, (H - \langle H\rangle)(\langle H\rangle - H)\, \rho - \frac{\partial \langle H\rangle}{\partial \beta} = 0$$

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

$$\underbrace{\langle (H - \langle H\rangle)^2\rangle}_{\text{Varianz}} + \frac{\partial H}{\partial \beta} = 0$$

$$\mathrm{Var}(H) = \Delta E^2$$

$$\Delta E^2 = -\frac{\partial \langle H\rangle}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \langle E\rangle}{\partial T}$$

für makroskop. Systeme:

$$\langle E \rangle \sim N$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = c_V \sim N$$

↖ Wärmekapazität (heat capacity)

$$\boxed{\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \sim \frac{\Lambda}{\sqrt{N}} \xrightarrow[N \to \infty]{} 0}$$

Die meisten Systeme haben eine Energie nahe um den Maximumswert

Noch genauere Quantifizierung:

$$Z_N(T,V) = \int dE \, D_N(E) \, e^{-\beta E}$$

$$D_N(E) = c_N \, D(E) \qquad D(E) = \frac{\partial \Omega}{\partial E}$$

$$S_{MK} = k_B \ln D_N(E)$$

$$Z_N(T,N) = \int dE \, e^{-\beta E + S_{MK}(E)/k_B}$$

$E \sim N \qquad S_{MK} \sim N \quad \rightarrow$ scharfes max. bei $\tilde{E}$

$$\frac{\hat{E}}{T} - S_{MK} = \text{min} \qquad \frac{1}{T} = \left.\frac{\partial S_{MK}}{\partial E}\right|_{E=\tilde{E}}$$

entwickeln um $\bar{E}$

$$\exp\left[-\beta E + \frac{1}{k_B} S_{MK}\right] \simeq \exp\Big[-\beta \tilde{E} + \frac{1}{k_B} S_{MK}(\tilde{E}) \overbrace{- \beta (E - \tilde{E}) + \frac{1}{k_B} \underbrace{\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{E=\tilde{E}}}_{=1/T} (E - \bar{E})}^{=0}$$

$$+ \frac{1}{2} \left.\frac{\partial^2 S_{MK}}{\partial E^2}\right|_{E=\tilde{E}} (E - \bar{E})^2 \Big]$$

$$\frac{\partial^2 S_{mk}}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2 c_V}$$

$$\ldots \simeq \exp\left[-\beta\tilde{E} + \frac{1}{k_B} S_{mk}(\bar{E}) - \frac{1}{2k_B T^2 c_V}(E-\bar{E})^2\right]$$

Abschätzung der höheren Terme:

$$E - \tilde{E} = o(N^{1/2})$$

$$(E-\tilde{E})^m \cdot o(N^{-m+1}) = o(N^{1-\frac{m}{2}})$$ vernachlässigbar für N → ∞

$$Z_N(T,V) \simeq D_N(\bar{E})\, e^{-\beta\bar{E}} \int dE \exp\left(-\frac{k_B\beta^2}{2c_V}(E-\bar{E})^2\right)$$

$$= D_N(\bar{E})\, e^{-\beta\bar{E}} \sqrt{\frac{2\pi c_V}{k_B\beta^2}}$$

$$F = -\frac{1}{\beta}\ln(Z) = \bar{E} - \frac{1}{\beta} D_N(\bar{E}) + \frac{1}{2\beta}\ln\left(\frac{2\pi c_V}{k_B\beta^2}\right)$$

$$\bar{E} \sim N \qquad \underset{\sim S}{\ln D_N} \sim N \qquad \underbrace{\ln c_V \sim \sqrt{N}}_{\text{vernachlässig}}$$

$$\to F = \tilde{E} - T S_{mk}$$

$$F = \langle E\rangle - T S_k \quad \to \boxed{S_{mk} = S_k}$$

Die Äquivalenz von mikrokanon. u. kanonische Ensemble für N → ∞

Gleichverteilungssatz (equipartition theorem)

$x_i = p_i$ oder q_i

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}\right\rangle = C_N \int d^{3N}q\, d^{3N}p \cdot x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \frac{e^{-\beta H}}{Z}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H} = -\beta \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H}$$

$$\ldots = C_N \int d^{3N}q \, d^{3N}p \; x_i \frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H} \left(-\frac{1}{\beta}\right) \frac{1}{Z}$$

Betrachte nur das Teilintegral, bei dem über x_j integriert wird:

$$-\frac{1}{\beta Z} \int dx_j \, x_i \frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H} \overset{\text{part.Int.}}{=} \overbrace{-\frac{1}{\beta Z} x_i e^{-\beta H} \Big|_{x_{j\min}}^{x_{j\max}}}^{①}$$

$$\underbrace{+\frac{1}{\beta Z} \int \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\beta H} dx_j}_{②}$$

① : $\rightarrow 0 \quad (V(\text{Wand}) \rightarrow \infty)$

② : $\rightarrow$ δ- Funktion

$$\boxed{\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T}$$ verallg. Gleichverteilungssatz

Speziell für Koordinaten:

$$\left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_j} \right\rangle = k_B T \delta_{ij}$$

Bsp. harmonischer Oszillator

$$V = \sum_i \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2$$

$$\langle V_i \rangle = \frac{1}{2} kT$$

$$\left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle = 3N k_B T$$

speziell für Impulse

$$E_{kin} = \sum_j a_{ij} p_i p_j \qquad a_{ij} = a_{ji}$$

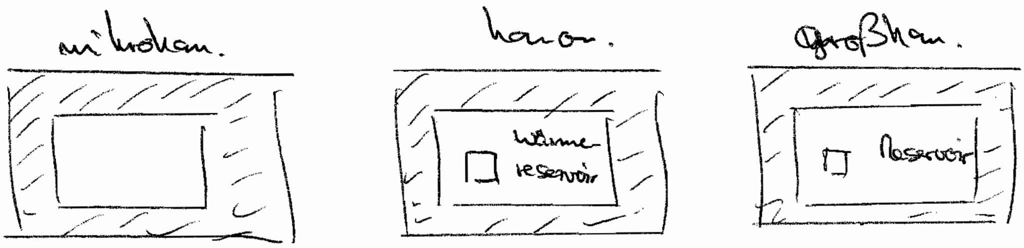
$$\frac{\partial E_{kin}}{\partial p_i} = \sum_j (a_{ij} p_j + a_{ji} p_j) = 2 \sum_j a_{ij} p_j$$

$$\sum_i p_i \frac{\partial E_{kin}}{\partial p_i} = \sum_{ij} 2 a_{ij} p_i p_j = 2 E_{kin}$$

$$\rightarrow \langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_i p \frac{\partial E_{kin}}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\langle E_{kin}\rangle = \frac{1}{2}\left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \frac{\partial V}{\partial q_i}\right\rangle$$ Virialsatz

2.4 Das großkanonische Ensemble (grand canonical ens.)



E, V, N	T, V, N	T, V, μ
	$E \neq \text{const}$	$E, N \neq \text{const}$
$\rho = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \\ 0 \end{cases}$	$\rho = \left\{ \frac{e^{-\beta H}}{Z} \right.$	$\rho = ?$

Bestimmung von ρ für das großkanonische Ensemble.
Herleitung wie beim kanonischen aus dem mikrokanonischen

$E = E_1 + E_2$ $\qquad$ $N = N_1 + N_2$

$\langle E_1\rangle \ll \langle E_2\rangle$ $\qquad$ $\langle N_1\rangle \ll \langle N_2\rangle$

$$\rho_{N_1}(\vec{X}_{N_1}^{(1)}) \sim \Omega_{N_2}(E - E_1) = \Omega_{N-N_1}(E - E_1)$$

$$\rho_{N_1}(\vec{X}_{N_1}^{(1)}) \sim e^{S^{(2)}_{MK}(E-E_1, N-N_1)/k_BT}$$

$$S^{(2)}_{MK}(E_2 = E - E_1, N_2 = N - N_1) \simeq S^{(2)}_{MK}(E, N) - E_1 \overbrace{\frac{\partial S^{(2)}_{MK}}{\partial E}\Big|_{\substack{E=E_2\\ N=N_2\\ V}}}^{1/T} - N_1 \underbrace{\frac{\partial S^{(2)}_{MK}}{\partial N_2}\Big|_{\substack{N=N_2\\ E=E_2}}}_{-\frac{\mu}{T}} + \dots$$

$$\rightsquigarrow \rho_{N_1}(\vec{X}_{N_1}^{(1)}) \sim e^{-\beta(H(\vec{X}_N) - \mu N_1)}$$

allg.

$$\boxed{\varrho_g(\vec{q}_N \vec{p}_N) = \frac{1}{Z_g} e^{-\beta(H-\mu N)}}$$

großkanonische Verteilungsfkt.

T, μ gegeben über Reservoir

7.11.07

Normierung:

$$Z_g(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}q\, d^{3N}p\, e^{-\beta(H-\mu N)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T,V)$$

↑ klein z Fugazität

großkanon. Zustandssumme (grand canonical partition fkt)

Zg wird in manchen Büchern als Z_μ, $\mathcal{Z}$, Ξ_μ bezeichnet

z: $z = e^{\beta\mu}$ Fugazität (fugacity)

$$Z_g(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int dE\, D_N(E)\, e^{-\beta(E-\mu N)}$$

Berechnung von Erwartungswerten:

$A(\vec{q}_N, \vec{p}_N)$

$$\langle A \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} c_N \int d^{3N}q\, d^{3N}p\, \varrho_G(\vec{q}_N, \vec{p}_N)\, A(\vec{q}_N, \vec{p}_N)$$

$$= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T,V) \langle A_N \rangle_k}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T,V)}$$

← kanonischer Erwartungswert

Bsp. Teilchenzahl

$$\langle N\rangle = \frac{1}{Z_g}\sum_{N=0}^{\infty} N\, z^N Z_N(T,V)$$

$$\frac{\partial}{\partial\mu}\ln Z_g = \frac{\partial}{\partial\mu}\ln\left(\sum e^{\beta\mu N} Z_N(T,V)\right)$$

$$= \frac{1}{Z_g}\sum_N \beta N \underset{\nwarrow e^{\beta\mu N}}{\,} Z_N(T,V)$$

$$\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln Z_g(T,V,\mu)\Big|_{T,V}$$

Bsp. Energie

$$\langle E\rangle = \langle H\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_g + \mu\langle N\rangle \qquad (\text{analog})$$

Thermodynamische Größen der großkan. Gesamtheit

Definiere großkanon. Potential

$$\boxed{\begin{array}{l}\phi(T,V,\mu) := -k_BT\ln Z_g(T,V,\mu)\\ [\text{auch } \Omega(T,V,\mu)]\end{array}}$$

Def. großkanon. Entropie

$$S_g = -k_B\langle \ln \rho_g\rangle$$

$$= -k_B\sum_{N=0}^{\infty} c_N \int d^{3N}q\, d^{3N}p\; \rho_g\left[-\ln Z_g - \beta H + \beta\mu N\right]$$

$$= k_B\ln Z_g + \frac{\langle H\rangle}{T} - \frac{\mu}{T}\langle N\rangle$$

$$= \frac{1}{T}\left(-\phi + \langle E\rangle - \mu\langle N\rangle\right)$$

$$\phi = \langle E\rangle - T S_g - \mu \langle N\rangle$$

$$d\phi = d\langle E\rangle - d(T S_g) - d(\mu\langle N\rangle)$$

eigentlich:

$$d\phi = \frac{\partial \phi}{\partial T}\Big|_{V,\mu} dT + \frac{\partial \phi}{\partial V}\Big|_{\mu,T} dV + \frac{\partial \phi}{\partial \mu}\Big|_{V,T} d\mu$$

Betrachtung der einzelnen Ableitungen

$$\frac{\partial \phi}{\partial T}\Big|_{V,\mu} = \frac{\partial}{\partial T}\left(-k_B T \ln Z_g(T,V,\mu)\right)$$

$$= \frac{\partial \beta}{\partial T}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(-\frac{1}{\beta}\ln Z_g(T,V,\mu)\right)$$

$$= \frac{1}{k_B T^2}\left(-\frac{1}{\beta^2}\ln Z_g + \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_g}{\partial \beta}\right)$$

$$= \frac{\phi}{T} - \frac{1}{T}\left(\langle H\rangle - \mu\langle N\rangle\right)$$

$$= -S_g$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial V}\Big|_{\mu,T} = \frac{\partial}{\partial V}\left(-k_B T \ln Z_g(T,V,\mu)\right)$$

$$= -k_B T\left(-\beta\left\langle \frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle\right)$$

analog zu $-\left\langle \frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_N(T,V)$

$$= \left\langle \frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle$$

$$= -p$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial \mu}\Big|_{T,V} = \frac{\partial}{\partial \mu}\left(-k_B T \ln Z_g(T,V,\mu)\right)$$

$$= -k_B T \beta \langle N\rangle$$

$$= -\langle N\rangle$$

$$\rightarrow d\phi = -S_g\, dT - p\, dV - \langle N\rangle\, d\mu$$

$$\rightarrow d\langle E\rangle = T\, dS_g - p\, dV + \mu\, dN$$

vgl. 1 HS
im Mikrokan. Ens.

Äquivalenz zum mikrokan. Ensemble:

es ist zu zeigen, dass für große N die Fluktuationen verschwindend sind

Teilchenfluktuation

$$\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln Z_g(T,V,\mu)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}\ln Z_g = \frac{\partial}{\partial\mu}\left[\frac{1}{Z_g}\sum_{N=0}^{\infty} N\beta e^{N\beta\mu} Z_N(T,V)\right]$$

$$= -\frac{1}{Z_g}\frac{\partial Z_g}{\partial\mu}\sum_{N=0}^{\infty} N\beta e^{N\beta\mu} Z_N(T,V,\mu)$$

$$+\frac{1}{Z_g}\frac{\partial}{\partial\mu}\left(\sum_{N=0}^{\infty} N\beta e^{N\beta\mu} Z_N\right)$$

$$\frac{\partial Z_g}{\partial\mu} = \frac{\partial}{\partial\mu}\sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta\mu} Z_N(T,V) = \sum_{N=0}^{\infty} N\beta e^{N\beta\mu} Z_N$$

$$\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}\ln Z_g = -\frac{1}{Z_g^2}\sum_{N'} N'\beta e^{N'\beta\mu} Z_{N'}\cdot\sum_N N\beta e^{N\beta\mu} Z_N$$

$$+\frac{1}{Z_g}\sum_N N^2\beta^2 e^{N\beta\mu} Z_N$$

$$= -\beta^2\langle N\rangle^2 + \beta^2\langle N^2\rangle$$

$$\rightarrow \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}\ln Z_g = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\langle N\rangle$$

$$\frac{\Delta N}{\langle N\rangle} = \frac{\sqrt{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}}{\langle N\rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N\rangle}} \xrightarrow[N\to\infty]{} 0$$

Prinzipiell müsste man gleiches auch für die Energie durchführen, dies ist aber identische Rechnung wie beim kanon. Ens.

Bsp.: ideales Gas

$$Z_g(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T,V)$$

$$Z_N(T,V) = \frac{1}{\lambda_T^{3N} N!} \int d^{3N}q \cdot e^{-\beta V(\vec{q}_N)}$$

$$z = e^{\beta\mu}$$

$$Z_N(T,V) = \frac{V^N}{\lambda_T^{3N} N!} \qquad \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

$$Z_g(T,V,\mu) = e^{z V/\lambda_T^3}$$

$$\Phi(T,V,\mu) = -k_B T \ln Z_g = -k_B T z V/\lambda_T^3$$

aus dem Potential lassen sich nun wie oben gezeigt die versch. Erwartungswerte berechnen

$$\langle N \rangle = -\left.\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right|_{T,V} = \frac{zV}{\lambda_T^3}$$

$$p = -\left.\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right|_{T,\mu} = k_B T \frac{z}{\lambda_T^3} = \langle N \rangle \frac{k_B T}{V}$$

$$\rightsquigarrow \boxed{pV = \langle N \rangle k_B T}$$

$$S = -\left.\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right|_{V,\mu} = \frac{\partial}{\partial T}\left[k_B T \cdot e^{-\mu/kT} \cdot \frac{V}{h^3}(2\pi m k_B T)^{3/2}\right]$$

$$= k_B z \frac{N}{\lambda_T^3} - k_B T \frac{\mu}{k_B T^2} z \frac{V}{\lambda_T^3}$$

$$+ \underbrace{\frac{3}{2} k_B T z \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{1/2} (2\pi m k_B)}_{\frac{3}{2} k_B z \frac{V}{\lambda_T^3}}$$

$$= \frac{5}{2} k_B z \frac{V}{\lambda_T^3} - \frac{\mu}{T} z \frac{V}{\lambda_T^3}$$

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{V}{\langle N \rangle \lambda_T^3} \right)$$

$$\langle N \rangle = e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda_T^3} = z \frac{V}{\lambda_T^3}$$

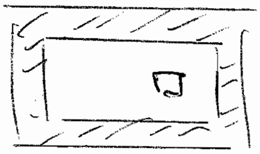
$$S = \frac{5}{2} k_B \langle N \rangle + k_B z \frac{V}{\lambda_T^3} \ln \left(\frac{V}{\langle N \rangle \lambda_T^3} \right)$$

$$= k_B \langle N \rangle \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{\langle N \rangle} \right) - \ln \lambda_T^3 \right]$$

2.5 Das kanonisch - harmonische Ensemble

wird im allg. nicht zum Rechnen benutzt, zeigt aber, wie sich weitere Ensemble definieren lassen

(isothermisch - isobares E.)



$E \neq$ const $V \neq$ const

T, p, N (auch NpT - Ensemble genannt)

→ chemische Reaktionen ($p =$ const)

$$\varrho_p(\vec{q}_N, \vec{p}_N) = \frac{1}{Z_p} e^{-\beta(H+pV)}$$

Volumen ist flexibel, verwende "Referenzvolumen" ΔV

$$Z_p = \frac{1}{\Delta V} \int_0^\infty dV \, e^{-\beta p V} Z_N(T,V)$$ → Herleitung siehe Hauerkamp

thermodyn. Potential G

$$G(T,p,N) := -k_B T \ln Z_p \quad , \quad Z_p = e^{-\beta G(T,p,N)}$$

Gibbsche Energie / freie Enthalpie
(Gibbs energy, Gibbs function)

$$G = E - TS + pV = F + pV$$

Weitere Ensemble:

SpN − E → Enthalpie $H(S,p,N) = E + pV$

9.11.07

3. Quantenstatistik

3.1 Quantenzustände eines makroskop. Systems

klass. $\vec{X}_N = (\vec{q}_N, \vec{p}_N)$ $\rho(\vec{q}_N, \vec{p}_N)$

Mikrozustand

QM: $\hat{\rho}$ stat. operator / Dichteoperator

Hilbert-Raum u. reine Zustände

QM-Zustand $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$

$\langle m|n\rangle = \delta_{nm}$ Ortogonalität

$\sum_m |m\rangle\langle m| = 1$ Vollst.

$$|\Psi\rangle = \sum_m |m\rangle\langle m|\Psi\rangle = \sum c_m |m\rangle$$

$$\hat{A} = \sum_{mn} |m\rangle\langle m|\hat{A}|n\rangle\langle n| = \sum_{mn} A_{mn} |m\rangle\langle n|$$

$$\hat{A}|\Psi\rangle = \sum A_{mn} c_n |m\rangle \cdot \langle n|k\rangle = \sum_{mn} A_{mn} c_n |m\rangle$$

$$\langle m|\hat{A}|\Psi\rangle = \sum_n A_{mn} c_n$$

Erwartungswerte für Zustand $|\Psi\rangle$: $\langle\hat{A}\rangle = \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle$

$$\boxed{\text{Dichte-op: } \quad \rho := |\Psi\rangle\langle\Psi|}$$

$\rightsquigarrow \langle A \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\varrho}\hat{A})$; $\mathrm{Tr}(\hat{A}) = \sum_m \langle m|\hat{A}|m\rangle$

Eigenschaften der Spur:

- $\mathrm{Tr}(\hat{A})$ invariant unter Basistransformationen
- $\mathrm{Tr}(|\varphi\rangle\langle\psi|) = \langle\varphi|\psi\rangle$
- $\mathrm{Tr}(\hat{A}\hat{B}) = \mathrm{Tr}(\hat{B}\hat{A})$
- Faktorisierung $\mathcal{H} = \mathcal{H}_a \otimes \mathcal{H}_B$
  $\rightarrow \mathrm{Tr}(\hat{A}\hat{B}) = \mathrm{Tr}_a(\hat{A}) \cdot \mathrm{Tr}_b(\hat{B})$

$$\hat{\varrho} = |\psi\rangle\langle\psi| = \sum_{mn} c_m c_n^* |m\rangle\langle n|$$

$$= \sum_{mn} \varrho_{mn} |m\rangle\langle n|$$

$\varrho_{mn} = \langle m|\hat{\varrho}|n\rangle$ Dichtematrix

für einen Zustand $|\psi\rangle$: $\hat{\varrho}^2 = \hat{\varrho}$ Projektion auf $|\psi\rangle$

Gemischte Zustände

Bsp.: Zwei Spin-$\frac{1}{2}$-Teilchen im Singlet-Zustand

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle - |01\rangle)$$

$$\hat{\varrho}_1 = \mathrm{Tr}_2(|\psi\rangle\langle\psi|)$$
$$= {}_2\langle 1|\psi\rangle\langle\psi|1\rangle_2 + {}_2\langle 0|\psi\rangle\langle\psi|0\rangle_2$$
$$= \frac{1}{2}(|1\rangle_1 {}_1\langle 1| + |0\rangle_1 {}_1\langle 0|)$$

$\hat{A}_1$ wirkt nur auf Spin 1

$$\langle \hat{A}_1 \rangle = \mathrm{Tr}_1(\hat{\varrho}_1 \hat{A}_1) = \frac{1}{2}({}_1\langle 1|\hat{A}_1|1\rangle_1 + {}_1\langle 0|\hat{A}|0\rangle)$$

Ergebnis: inkohärente ~~Zustände~~ Summe, Korrelation wurde durch Spurbildung weggeschmisse

gemischte Zustände: $\hat{\rho} = \sum_\lambda q_\lambda |\lambda\rangle\langle\lambda|$ $\{|\lambda\rangle\}$ normiert

$$0 \leq q_\lambda \leq 1 \qquad \sum_\lambda q_\lambda = 1$$

falls $\{|\lambda\rangle\}$ orthogonal $\rightarrow$ q_λ Wahrscheinlichkeit

Eigenschaften von $\hat{\rho}$:

- $\hat{\rho}^+ = \hat{\rho}$ hermitesch
- $\mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = 1$ wg. $\mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_\lambda q_\lambda \langle\lambda|\lambda\rangle$
- $\langle\varphi|\hat{\rho}|\varphi\rangle \geq 0 \quad \forall |\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ wg. $\langle\varphi|\hat{\rho}|\varphi\rangle = \sum_\lambda q_\lambda |\langle\varphi|\lambda\rangle|^2$

da $\hat{\rho}^+ = \hat{\rho}$:

$\rightarrow$ Eigenbasis $\hat{\rho} = \sum_m p_m |m\rangle\langle m|$

$$0 \leq p_m \leq 1$$

$$\sum_m p_m = 1$$

p_m lassen sich als Wahrscheinlichkeiten interpretiere

p_m Wahrscheinlichkeit für $|m\rangle$

Zeitentwicklung

aus SG für die Zustände (bzw. konj. komplexe SG)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle \quad ; \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle\psi| = \langle\psi| \hat{H}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = \sum_\lambda q_\lambda \left[\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\lambda\rangle\right) \langle\lambda| + |\lambda\rangle \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle\lambda|\right) \right]$$

$$= \sum_\lambda q_\lambda \left[\hat{H} |\lambda\rangle\langle\lambda| - |\lambda\rangle\langle\lambda| \hat{H} \right] = [\hat{H}, \hat{\rho}]$$

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = [H, \hat{\rho}]}$$ von Neumann-Glg.

in Energiebasis bes. einfache Form:

$$\frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \frac{i\hbar}{\hbar^2}(E_n - E_m)\rho_{mn}$$

falls $\hat{\rho}$ stationär $\frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = 0 \to \rho_{nm}$ diagonal $\hat{=} [\hat{H}, \hat{\rho}]_- = 0$

Korrespondenz

Klass	QM
• Phasenraumfkt. $A(\vec{q}_N, \vec{p}_N)$	hermit. Op. $\hat{A}$
• Dichteverteilungsfkt. $\rho(\vec{q}_N, \vec{p}_N)$	Dichteoperator $\hat{\rho}$
• Phasenraum-Integration mit "unbegründetem" Vorfaktor C_N: $C_N \int d^{3N}q \int d^{3N}p$ ...	Spur $Tr(..) = \sum_m \langle m \vert .. \vert m \rangle$
• $\{\rho, H\} = 0$	$[\hat{\rho}, \hat{H}]_- = 0$

Statistische Entropie

$$S(\hat{\rho}) := -k_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle$$ auch für Nichtgleichgewichtszustände

$$= -k_B \, Tr(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$$

3.2 Die Gleichgewichtsensemble der Quantenstatistik

Erwartungswerte $\langle \hat{A} \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\varrho}\hat{A})$

im therm. GG $\frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = 0$

Spezialfall $\hat{A} = \hat{\varrho} \rightarrow \frac{d\hat{\varrho}}{dt} = 0$

Mikrokanonisches Ensemble

isoliertes System mit Energie in $[E, E+\Delta]$

therm. GG $[\hat{\varrho}, \hat{H}]_- = 0 \rightarrow$ gemeinsame Eigenbasis

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$$

$\hat{\varrho}$ diagonal: $\hat{\varrho} = \sum_n p_n |n\rangle\langle n|$

Postulat der a-priori-Gleichwahrscheinlichkeit:

$$p_n = \frac{1}{\omega}\begin{cases} 1 & E \le E_n \le E+\Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Normierung: $\mathrm{Tr}(\hat{\varrho}) \overset{!}{=} 1$

$$\sum_m \langle m|\hat{\varrho}|m\rangle = \sum_{m,n} \langle m|p_n|n\rangle \overbrace{\langle n|m\rangle}^{\delta_{nm}}$$

$$= \frac{1}{\omega}\sum_{n_\Delta} 1 \overset{!}{=} 1$$

$$\rightarrow \omega = \sum_{n_\Delta} 1$$

n_Δ: Zustände mit $E \le E_N \le E+\Delta$

Mittelwerte:

klassisch. $\langle A \rangle = c_N \int d^{3N}q \int d^{3N}p \; \rho(\vec{q}_N, \vec{p}_N) A(\vec{q}_N, \vec{p}_N)$

QM: $\langle \hat{A} \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho} \hat{A})$

$$\mathrm{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}) = \sum_m \langle m | \hat{\rho} \hat{A} | m \rangle$$

$$= \sum_{m,n} \langle m | \rho_n | n \rangle \langle n | \hat{A} | m \rangle$$

$$= \frac{1}{W} \sum_{n_s} \langle n | \hat{A} | n \rangle \qquad (*)$$

im Allg. $[\hat{A}, \hat{H}]_- \neq 0$

$A | a_j \rangle = a_j | a_j \rangle$ Eigenbasis von $\hat{A}$

$| a_j \rangle = \sum_m | m \rangle \langle m | a_j \rangle$ Entwicklung in Energie-EZ

$$\mathrm{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}) = \frac{1}{W} \sum_{n_s, j} \langle n | a_j \rangle \langle a_j | \hat{A} | n \rangle$$

$$= \frac{1}{W} \sum_{n_s} \sum_j a_j \, | \langle n | a_j \rangle |^2$$

⚠ Summen über Zustände (Entartungen)

Bsp: Energie (oper. ist schon diagonal, d.h. rechne direkt mit (*))

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{1}{W} \sum_{n_s} \langle n | \hat{H} | n \rangle$$

$$= \frac{1}{W} \sum_{n_s} E_N \simeq E$$

wie in der klass. Statistik

$S := k_B \ln(W(E))$ äquivalent zu vorher gegebener Definition $S = -k_B \mathrm{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$

Beweis der Äquivalenz der beiden Entropie-Definitionen:

$$\mathrm{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = \sum_{knm} \langle k|\rho_n|n\rangle\langle n|\ln \rho_n|m\rangle \langle m|k\rangle$$

$$= \sum_n p_n \ln p_n = -\frac{1}{\omega} \sum_{n_1} \ln \omega$$

$$= -\ln(\omega)$$

Grenzfall $T \to 0$ Temperatur gegen Null

a) diskretes Spektrum: System geht in Grundzustand.

$$S = -k_B \ln g$$

g: Entartungsgrad des Grundzustands

falls GZ nicht entartet: $S = 0$

14.11.07

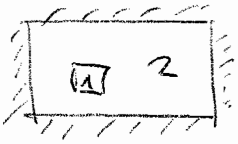
Nachtrag zur Dichtematrix

Entwicklung in KO-System kann auch kontinuierlich erfolgen

$$|\psi\rangle = \sum\!\!\!\!\!\!\int |x\rangle\langle x|\psi\rangle \quad \text{oder} \quad |\psi\rangle = \sum\!\!\!\!\!\!\int |p\rangle\langle p|\psi\rangle$$

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| = \sum\!\!\!\!\!\!\int \ldots$$

Kanonisches Ensemble



$T = \text{const}$

$E = E_n + E_2$ $\qquad\qquad$ $\hat{H}_1 |n\rangle = E_n |n\rangle$

$p_n \sim W_2(E - E_n)$ $\qquad$ wie klassisch

$W(E) = \sum_n W_1(E_n)\, W_2(E - E_n)$

$E_n \ll E$

$$\ln W_2(E - E_n) \approx \ln W_2 - \underbrace{\frac{\partial \ln W_2}{\partial E_2}}_{\frac{1}{k_B T} = \beta} \cdot E_n$$

$W_2 \sim e^{-\beta E_n}$ $\qquad$ alles wie klassisch

$p_n \sim e^{-\beta E_n}$

$$\hat{\varrho} = \sum_n p_n |n\rangle\langle n| \sim \sum_n e^{-\beta E_n} |n\rangle\langle n|$$

$\sum p_n \overset{!}{=} 1$ → Normierungskonstante der Proport.

$$\hat{\varrho} = \frac{1}{Z_n} \sum_n e^{-\beta E_n} |n\rangle\langle n| = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta \hat{H}} \sum_n |n\rangle\langle n|$$

→ $\hat{\varrho} = \boxed{\frac{1}{Z_n} \cdot e^{-\beta \hat{H}}}$ $\qquad$ $\mathrm{Tr}(\hat{\varrho}) = 1$

$$Z_n = Z_n(T) = \sum_n e^{-\beta E_n} = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta \hat{H}}\right)$$

Zustandssumme

freie Potential

$$F := -k_B T \ln(Z_N(T))$$

Mittelwerte

$$\langle A \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\varrho}\hat{A}) = \frac{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}\hat{A})}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})}$$

... analog zur Klassik

→ Äquivalenz kanonisch u. mikrokan. im Mittel

Bsp.: 2 nicht (schwach) ww - Systeme

$$Z_N = \mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) = \mathrm{Tr}(e^{-\beta(H_1+H_2)})$$

$$= \sum_{n_1} e^{-\beta E_{n_1}} \cdot \sum e^{-\beta E_{n_2}}$$

$$= Z_N^{(1)}(T) \cdot Z_N^{(2)}(T)$$

→ $F(T) = F_1(T) + F_2(T)$ Extensivität der freien Energie

Verhalten bei $T \to 0$

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_m e^{-\beta E_n}} = \frac{e^{-\beta(E_n - E_0)}}{\sum_m e^{-\beta(E_n - E_0)}}$$

$\forall E_n > E_0$

$p_n \xrightarrow[T\to 0]{} 0$

exponentiell

$\hat{\varrho} \xrightarrow[T\to 0]{} |0\rangle\langle 0|$ Projektion auf Grundzustand

$S \xrightarrow[T\to 0]{} 0$ für nicht-entarteten Grundzustand

3. Hauptsatz der Thermodynamik

Die Entropie bei $T=0$ ist eine universelle Konstant (d.h. unabhängig von den Parametern des Systems), die man zu Null wählen kann

$$\lim_{\substack{\beta\to\infty\\ V\to\infty}} \frac{S}{V} = 0$$

d.h. bei $T \to 0$ ist die Entropie nicht mehr extensiv!

$S = -k_B \ln(W)$ W = Zahl der EZ mit Energie $< E+\Delta$

W = Entartungsgrad des GZ
+ Zahl der schwach angeregten EZ

i. Allg. $W = W(V)$

$\frac{\ln W}{V} \to 0$ W wächst schwächer als exponentiell mit dem Volumen

- nicht streng zu beweisen
- nur quantenmechanisch verständlich

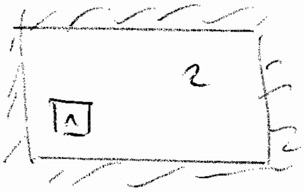
Bsp. klass. ideal. Gas

$$S = k_B N \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{v h^3}{N (2\pi m k_B T)^{3/2}} \right] \qquad S \to \infty \neq 0$$

↖ ~~Restentropie im klassischen Fall~~

→ $\boxed{T \to 0 \quad \text{muss quantenmechanisch betrachtet werden}}$

Großkanonisches Ensemble



$$E = E_1 + E_2$$
$$N = N_1 + N_2$$

$\mathcal{H}_N$ für festes N

$\rightarrow$ Produktraum $\mathcal{F} = \bigotimes_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N$

Diese genaue Betrachtung verschieben wir aber noch

$$p_n(N_1) \sim W_2(E - E_n(N_1), N - N_1)$$

$$E_n(N_1) << E$$
$$N_1 << N$$

$$\ln W_2(E - E_n(N_1), N - N_1) \approx \frac{1}{k_B} S_2(E, N) - \overbrace{\frac{\partial \ln W_2}{\partial E_2}}^{1/k_BT}\Bigg|_{N_2, E_2 = E} E_n(N_1)$$
$$- \underbrace{\frac{\partial \ln W_2}{\partial N_2}}_{-\mu/k_BT}\Bigg|_{N_2 = N} \cdot N_1$$

$$W_2 \sim e^{-\beta(E_n(N_1) - \mu N)}$$

$$p_n(N_1) \sim e^{-\beta(E(N_1) - \mu N_1)}$$

$$\hat{\rho} \sim \underset{\text{Teilchen-Zahl}}{\sum_N} \underset{\text{Energie-zustände}}{\sum_n} e^{-\beta(E_n(N) - \mu N)} |n(N)\rangle\langle n(N)|$$

$$\hat{\varrho} \sim e^{-\beta(\hat{H}_N - \mu \hat{N})} \sum |n(N)\rangle\langle n(N)|$$

$$\mathrm{Tr}(\hat{\varrho}) \overset{!}{=} 1$$

$$\rightsquigarrow \hat{\varrho} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}_N - \mu\hat{N})}}{\underbrace{\mathrm{Tr}(e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})})}_{Z_g}}$$

Energie-Teilchen-Darstellung

$$Z_g = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n e^{-\beta(E_n(N) - \mu N)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T) \qquad z = e^{\beta\mu}$$

$$S := -k_B \langle \ln\hat{\varrho}\rangle = -k_B \mathrm{Tr}(\hat{\varrho} \ln\hat{\varrho})$$

$$\langle A\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\varrho}\hat{A}) = \frac{\mathrm{Tr}(e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}\hat{A})}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})})}$$

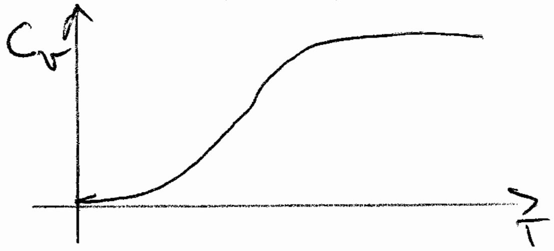
3.3 Beispiele

Wärmekapazität im Festkörper

$$C := \frac{\partial Q}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T}$$ Wärmemenge, um Temp. eines Körpers um 1 K zu erhöhen

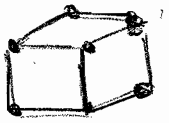
Bei konstantem Volumen: spez. Wärme

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} \overset{\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}}{=} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}$$

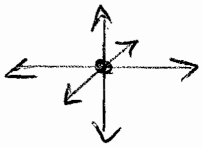


Experimenteller Verlauf

Modell: Gitter



N Atome



⤳ 3N harmon. Oszillatoren

<u>klassisch</u> $H(p,q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q^2$

$$\rho(\vec{p}_N, \vec{q}_N) = \frac{e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega}{2} q_i^2\right)}}{\int d_q^{3N} d_p^{3N} e^{-\beta \sum \hat{H}}}$$

$$\langle E \rangle = \int d_q^{3N} d_p^{3N} \rho H$$

benutze Gleichverteilungssatz

f harmon. Oszillator $\langle V \rangle = \frac{3N}{2} k_B T$

$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3N}{2} k_B T$ ⤳ $\langle E \rangle = 3N k_B T$

→ $c_V = 3 N k_B$ Dulong-Petitsche Regel

korrekt für hohe Temperaturen

Einsteinsche Theorie

nicht 3N klassische Oszillatoren, sondern 3N quantenmech. Oszillatoren, alle Osz. mit derselben Frequenz

$$|3N\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \ldots |n_{3N}\rangle$$

$$= |n_1 \ldots n_{3N}\rangle$$

$$E_{n_i} = \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2}\right)$$

$$E = \hbar\omega \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2}\right)$$

$$Z_{3N}(T) = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}\right) = \sum_{\{n_j\}} e^{-\beta\hbar\omega\sum_j\left(n_j+\frac{1}{2}\right)}$$

$$= \sum_{\{n_j\}} e^{-\beta\hbar\omega\left(n_1+\frac{1}{2}\right)} \cdot e^{-\beta\hbar\omega\left(n_2+\frac{1}{2}\right)} \cdot \ldots$$

$$= \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}\right]^{3N}$$

$$= \left[Z_1(T)\right]^{3N}$$

$$Z_1(T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}$$

$$= e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \cdot \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n}}_{} \qquad \ln b := -\beta\hbar\omega$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\ln b}$$

$$\underset{|b|<1}{=} \sum b^n = \frac{1}{1-b} = \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$Z_1(T) = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$Z_{3N}(T) = \left[\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right]^{3N} = \left[\frac{1}{2\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}\right]^{3N}$$

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_N = 3N\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\frac{1}{2}\beta\hbar\omega + \ln|1-e^{-\beta\hbar\omega}\right]$$

$$= \frac{3}{2}N\hbar\omega + \frac{3N\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\xrightarrow[T\to 0]{} \frac{3}{2}N\hbar\omega$$

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2}\frac{\partial}{\partial \beta}\left[3N\hbar\omega\left(\frac{1}{2}+\frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right)\right]$$

$$= \dots = \dots$$

minus? vgl. Üb. 7

$$= \frac{3N(\hbar\omega)^2}{k_B T^2}\frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^2}$$

$$= 3Nk_B(\beta\hbar\omega)^2\frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^2}$$

hohe T $\beta \to 0$

Entwickle Form $x^2\frac{e^{-x}}{(1-e^{x})^2} \approx x^2\frac{(1-x)}{(1-1+x)^2} = 1-x$

$C_v \to 3Nk_B$ klass. Grenzfall

tiefe T $\beta \to \infty$

$C_v \to 0$

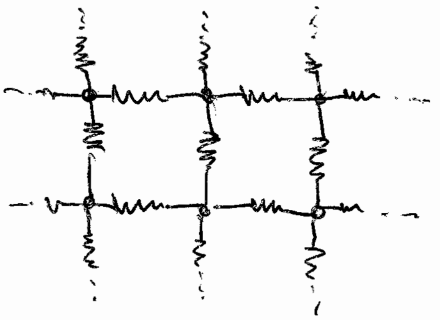
kompatibel mit dem 3. Hauptsatz

qualitativ folgt der Verlauf den Experiment. Ergebnis, quantitativ noch nicht.

detaillierteres Modell : De Bye

Debye – Modell

16.11.07



Atome gekoppelt (linear)

in 1D:

$\lambda_i = \frac{2L}{i} \qquad k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} \quad \rightsquigarrow$ max ω_D

$$\hat{H}_{1D} = \sum_{j=1}^{N} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{k}{2} \sum_{j=2}^{N-1} (\hat{u}_{j+1} - \hat{u}_j)^2 + \frac{k}{2}\hat{u}_1^2 + \frac{k}{2}\hat{u}_N^2$$

$\hat{u}_n = \hat{x}_N - \hat{x}_N^0$ Auslenkung

in Matrixform:

$$\hat{H}_{1D} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_1 \ldots \hat{p}_N) \cdot \mathbb{1} \cdot \begin{pmatrix} \hat{p}_1 \\ \vdots \\ \hat{p}_N \end{pmatrix} + \frac{m}{2}\frac{k}{m}(u_1 \ldots u_N) \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & & 0 \\ -1 & 2 & -1 & & \\ 0 & -1 & 2 & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & -1 \\ 0 & & & -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{u}_1 \\ \hat{u}_2 \\ \vdots \\ \hat{u}_N \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{2m} \vec{\hat{P}}_N^T \mathbb{1} \vec{\hat{P}}_N + \frac{m}{2} \vec{\hat{u}}_N^T V \vec{\hat{u}}_N$$

Suchen orthogonale Transformation X

$$X^T V X = \Lambda \quad ; \quad \Lambda = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & & \\ & \omega_2^2 & \\ & & \ddots \end{pmatrix}$$

$u_j = \sum_i x_{ji} Q_i \qquad p_j = \sum_i x_{ji} P_i$

$$H_{1D} = \frac{1}{2m} \sum_i P_i^2 + \frac{m}{2} \sum \omega_i^2 \hat{Q}_i^2$$

alternativ:

$H_{1D} = \sum_i \hbar\omega_i (\hat{n} + \frac{1}{2})$ Phononendarstellung

$$Z_N(T) = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta \hat{H}}\right)$$

$$= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_1(n_1+\frac{1}{2})} \, e^{-\beta\hbar\omega_2(n_2+\frac{1}{2})} \cdots e^{-\beta\hbar\omega_N(n_N+\frac{1}{2})}$$

$$\sum_{n_j} e^{-\beta\hbar\omega_j(n_j+\frac{1}{2})} = e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j} \sum_{n_j} e^{-\beta\hbar\omega_j n_j}$$

$$= \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j}}{-e^{-\beta\hbar\omega_j}+1}$$

$$Z_N(T) = \prod_{i=1}^{N} \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j}}{1-e^{-\beta\hbar\omega_j}}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_N(T)$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\hbar\omega_i + \sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i}-1}$$

$$\sum_i \longrightarrow \int$$ (kontinuierliches Gitter)

$$N = 8 \sum_i \approx \int di = \int_0^{\omega_0} \underbrace{\left(\frac{di}{d\omega}\right)}_{D(\omega)} d\omega$$

$$\text{Zustandsdichte} = \frac{\#\,\text{Phononenmoden}}{\text{Frequenzintervalle}}$$

$$\omega_i = c k_i = \frac{c\pi}{L} \cdot i$$

$$\frac{di}{d\omega} = \frac{L}{c\pi} = D(\omega) = \text{const}$$

$$\rightarrow N \approx \int_0^{\omega_0} \frac{di}{d\omega} d\omega = \frac{L\omega_D}{c\pi}$$

$$\rightarrow \omega_D = \frac{c\pi N}{L}$$ Debye-Frequenz (D)

$$\langle E\rangle = \frac{1}{2}\int_0^{\omega_D} \hbar\omega\, D(\omega)\, d\omega + \int_0^{\omega_D} \hbar\omega\, n(\omega)\, D(\omega)\, d\omega$$

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

Beitrag der Nullpunkts-energie

Temperaturabhängiger ~~Beitrag~~ Beitrag

$$C_v = \left.\frac{\partial \langle E\rangle}{\partial T}\right|_V$$

$$= \frac{-1}{k_B T^2}\frac{\partial}{\partial\beta}\int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\frac{N}{\omega_D}\, d\omega$$

$$= \frac{N k_B}{\omega_D}\int_0^{\omega_D} \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}\, d\omega$$

hohe Temperatur : $\beta \to 0$

$$\int_0^a dx\, \frac{x^2 e^x}{e^x-1} \approx \int_0^a dx\, \frac{x^2(1+1)}{(1+x-1)^2} = a$$

$C_v \to N k_B$ klassischer Grenzfall

tiefe Temperatur : $\beta \to \infty$ also $\hbar\omega_D\beta \gg 1$

Integration bis unendlich

$$\int_0^\infty dx\, \frac{x^2 e^x}{(e^x-1)^2}$$

$$C_v \to \frac{N k_B^2 T \pi^2}{3\hbar\omega_D} = \frac{N k_B \pi^2}{3}\left(\frac{T}{T_D}\right)$$

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$ Debye-Temperatur

Hinweise für den 3D-Fall:

- $D(\omega) \sim \omega^2$
- longitudinale / transversale Ausbreitung mit versch. k
- 3N Freiheitsgrade

$$\rightsquigarrow \langle E \rangle = \frac{9}{8} N \hbar \omega_0 + \frac{9N}{\omega_0^3} \int_0^{\omega_0} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \, d\omega$$

$$c_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$

$$= 9 N k_B \frac{T^3}{T_0^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_0} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \, dx$$

$\beta \to 0$

$$\int_0^{\beta\hbar\omega_0} \frac{x^4 (1+x)}{(1+x-1)^2} \, dx = \int_0^{\beta\hbar\omega_0} x^2 \, dx = \frac{1}{3} (\beta\hbar\omega_0)^3$$

$$C_V \to 3 N k_B$$

$\beta \to \infty$

$\beta\hbar\omega_0 \gg 1$

$$\int_0^{\infty} dx \, \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{4}{15} \pi^4$$

$$c_V \longrightarrow \frac{12}{5} \pi^4 \frac{N k_B}{T_D^3} T^3$$ „Debyesches T^3-Gesetz"

kompatibel mit 3. HS und dem Experiment

Photonengas

Strahlungsfeld im Hohlraum (→ Quantisierung) mit Volumen V

QFT: jd. Wellenzahl u. Polarisationsrichtung entspricht einem harm. Oszillator (aber ohne Nullpunktsenergie)

$$\hat{H} = \sum_{k,\lambda} \varepsilon_{\vec{k}} \, \hat{n}_{\vec{k},\lambda}$$

Ho ohne Nullpunktsenergie

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \hbar c |\vec{k}| = \hbar \omega$$

$\lambda = 1, 2$ Polarisationsrichtung

$$Z = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta \hat{H}}\right)$$

$$= \sum_{\{n_{k,\lambda}\}} e^{-\beta \sum_{k} n_{\vec{k},\lambda}}$$

Debye $\nearrow$

$$= \left[\prod_{k} \frac{1}{1-e^{-\beta \varepsilon_k}}\right]^2$$

freie Energie:

$$F = -k_B T \ln Z$$

$$= -2 k_B T \ln\left(\prod_{\vec{k}} \left(1 - e^{-\beta \varepsilon_{\vec{k}}}\right)^{-1}\right)$$

$$= 2 k_B T \sum_{\vec{k}} \ln\left(1 - e^{-\beta \varepsilon_{\vec{k}}}\right)$$

$$\sum_{\vec{k}} \longrightarrow \int d\vec{k} \, D(k)$$

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2$$

← keine Abschneidefrequenz

$$F = 2 k_B T \frac{V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} d\omega\, \omega^2 \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)$$

$$x := \beta\hbar\omega$$

$$= k_B T \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta\hbar)^3} \int_0^{\infty} dx\, x^2 \ln\left(1 - e^{-x}\right)$$

part. Int. $\int_0^{\infty} dx\, x^2 \ln(1-e^{-x})$

$$= \frac{x^3}{3} \ln\left(\frac{1}{e^{x}-1}\right)\Bigg|_0^{\infty} - \frac{1}{3}\int_0^{\infty} dx\, x^3 \frac{e^{-x}}{1-e^{-x}}$$

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

$$\boxed{F = -\frac{4}{3}\frac{\sigma}{c} V T^4}$$

$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2}$ Stefan-Boltzmann Konstante

weitere Größen über part. Ableitungen aus der freien Energie

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_V = \frac{16\sigma}{3c} V T^3$$

$p = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_T = \frac{4\sigma}{3c} T^4$ Zustandsgleichung

$\langle E \rangle = F + TS = \frac{4\sigma}{3} V T^4$ Stefan-Boltzmann-Gesetz

oder

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = \frac{V}{\pi^2}\frac{1}{c^3}\int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1} d\omega$$

$\frac{\langle E \rangle}{V} = \int_0^{\infty} u(\omega)\, d\omega$ $u(\omega)$: spektrale Energiedichte

⇝ Plancksches Strahlungsgesetz

3.4 Das Prinzip der maximalen Entropie

Axiomatische Herleitung der stat. Mechanik, anstatt aus dem Mikrokanonischen Ensemble

$$S := -k_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle = -k_B \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$$

von Neumann

- $S = 0$ Min für reinen Zustand
  da $\hat{\rho} = \sum p_n |n\rangle\langle n|$
- alle Zustände gleichwahrscheinlich $\hat{\rho} = \frac{1}{w} 1$
  $\leftrightarrow S = \max.$

Der Dichteoperator $\hat{\rho}$, der den Gleichgewichtszustand eines makroskopischen Systems beschreibt, ist durch ein Maximum der Entropie gegeben, die diesem Zustand zugeordnet ist, wobei die Bedingungen $\mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = 1$ und $\mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}_i) = \langle A_i \rangle$ für die Menge der makroskop. Erhaltungsgrößen $\{\hat{A}_i\}$ erfüllt sein müssen

Extremum:

$$\boxed{0 \doteq d\left(\frac{1}{k_B} S(\hat{\rho}) - \sum_i \lambda_i \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}_i) - \nu \,\mathrm{Tr}(\hat{\rho})\right)}$$

λ_i, ν Lagrange-Multiplikatoren

Einsetzen:

$$0 \doteq d(\mathrm{Tr}[-\hat{\rho} \ln \hat{\rho} - \sum_i \lambda_i \hat{\rho} \hat{A}_i - \nu \rho])$$

$$d(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = d\hat{\rho} \ln \hat{\rho} + d\rho = d\rho (\ln \rho + 1)$$

$$0 \overset{!}{=} -\mathrm{Tr}\left[d\rho \left(\ln \hat{\rho} + 1 + \nu + \sum_i \lambda_i A_i \right) \right]$$

$$= -\sum_{nm} \langle n | d\hat{\rho} | m \rangle \langle m | \left(\ln \hat{\rho} + 1 + \nu + \sum_i \lambda_i \hat{A}_i \right) | n \rangle$$

$\langle n | d\hat{\rho} | m \rangle$, $d\hat{\rho}$ muss hermitesch sein

$\rightarrow$ unabh. Variationen

$\langle m | d\hat{\rho} | m \rangle$

$\langle m | d\hat{\rho} | n \rangle + \langle n | d\hat{\rho} | m \rangle$

$i \left(\langle m | d\hat{\rho} | n \rangle - \langle n | d\hat{\rho} | m \rangle \right)$

$$\rightarrow \langle m | \underbrace{\left(\ln \hat{\rho} + 1 + \nu + \sum_i \lambda_i \hat{A}_i \right)}_{\overset{!}{=} 0} | n \rangle = 0$$

$$\ln(\hat{\rho}) = -\left(1 + \nu + \sum \lambda_i \hat{A}_i \right)$$

$$\hat{\rho} = e^{-\sum_i \lambda_i \hat{A}_i - 1 - \nu} \quad ; \quad Z := e^{\nu + 1}$$

$$\rightarrow \boxed{\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\sum_i \lambda_i A_i}}$$

(genauere Bestimmung von Z | Best. Lagrange-Mult.)

ν aus $\mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = 1$

$\rightarrow Z = \mathrm{Tr}\left(e^{-\sum \lambda_i \hat{A}_i} \right)$ allg. Zustandssumme

Maximum? (bisher nur Extremum gezeigt)

Lemma: Für bel. positiv-semidefinite Op. $\hat{X}$ und $\hat{Y}$ gilt:

$$\mathrm{Tr}(\hat{X} \ln \hat{Y}) - \mathrm{Tr}(\hat{X} \ln \hat{X}) \leq \mathrm{Tr}(\hat{Y}) - \mathrm{Tr}(\hat{X})$$

gleich falls $\hat{X} = \hat{Y}$

$$\hat{x}|n\rangle = x_n|n\rangle$$
$$\hat{y}|q\rangle = y_q|q\rangle$$

für $x_n, y_q \neq 0$

$$\sum_{nq}\langle n|\hat{x}\ln\hat{y}|q\rangle\langle q|n\rangle - \sum_n\langle n|\hat{x}\ln\hat{x}|n\rangle$$

$$= \sum_{nq} x_n \ln y_q\,|\langle n|q\rangle|^2 - \sum_n x_n \ln x_n \langle n\underset{\underset{\sum|q\rangle\langle q|}{\uparrow}}{|}n\rangle$$

$$= \sum_{nq} x_n \ln\left(\frac{y_q}{x_n}\right)|\langle n|q\rangle|^2$$

$\ln x \leq x-1$

$\ln = x-1$ falls $x=1$

$$\leq \sum_{nq}|\langle n|q\rangle|^2(y_q - x_n)$$

$$= \mathrm{Tr}(\hat{y}) - \mathrm{Tr}(\hat{x})$$

für $y_q = 0$: linke Seite $\to -\infty$

q.e.d.

21.11.07 noch zu zeigen: nicht nur Extremum, sondern Maximum

Speziell für normierte $\hat{x}, \hat{y}$:

$$\mathrm{Tr}(\hat{x}\ln\hat{y}) \leq \mathrm{Tr}(\hat{x}\ln\hat{x})$$

betrachte $\hat{\rho} = \frac{1}{Z}e^{-\sum\lambda_i\hat{A}_i}$ und $\hat{\tilde{\rho}}$ $\mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}_i) = \mathrm{Tr}(\hat{\tilde{\rho}}\hat{A}_i)$ $= \langle A_i\rangle$

$$S(\hat{\tilde{\rho}}) = -k_B\mathrm{Tr}(\hat{\tilde{\rho}}\ln\hat{\tilde{\rho}})$$
$$\leq -k_B\mathrm{Tr}(\hat{\tilde{\rho}}\ln\hat{\rho}) \qquad \ln\hat{\rho} = -\sum_i\lambda_i\hat{A}_i - \ln Z$$
$$= \dots = k_B\ln Z + k_B\mathrm{Tr}(\hat{\tilde{\rho}}\sum_i\lambda_i A_i)$$
$$S(\hat{\rho}) = -k_B\mathrm{Tr}[\hat{\rho}(-\ln Z - \sum_i\lambda_i\hat{A}_i)]$$
$$= S(\hat{\rho})$$

$\rightsquigarrow S(\hat{\tilde{\rho}}) \leq S(\hat{\rho})$ $\rightsquigarrow S(\hat{\rho})$ Maximum

Nebenprodukt: Näherungsverfahren

$$\frac{1}{k_B} S(\hat{\tilde{\varrho}}) - \sum_i \lambda_i \mathrm{Tr}(\hat{\tilde{\varrho}} A_i) \leq \ln Z$$

beste Näherung $\hat{\tilde{\varrho}}$ (für $\hat{\varrho}$) maximiert linke Seite

Allgemeine Zustandssumme

$$Z = \mathrm{Tr}(e^{-\sum_i \lambda_i A_i}) = Z(\{\lambda_i\})$$

↳ erzeugende Fkt. $M_x(t) := \langle e^{tx} \rangle$

$$\langle A_i \rangle = \frac{1}{Z} \mathrm{Tr}(e^{-\sum_j \lambda_j \hat{A}_j} A_i)$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \mathrm{Tr}(e^{-\sum \lambda_j \hat{A}_j})$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \lambda_i} Z$$

$$\langle A_i \rangle = -\frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln Z$$

für $[\hat{A}_i, \hat{A}_j] = 0$:

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \frac{1}{Z} \mathrm{Tr}(e^{-\sum_k \lambda_k \hat{A}_k} \hat{A}_i \hat{A}_j) - \frac{1}{Z^2} \mathrm{Tr}(e^{-\sum_k \lambda_k \hat{A}_k} \hat{A}_i) \, \mathrm{Tr}(e^{-\sum_k \lambda_k \hat{A}_k} \hat{A}_j)$$

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \langle A_i A_j \rangle - \langle A_i \rangle \langle A_j \rangle =: C_{ij}$$

Korrelationsmatrix

für $i = j$ → Varianz (Fluktuation)

Beziehung zwischen GG-Entropie und Zustandssumme Z

$$\frac{1}{k_B} \cdot S = - \langle \ln \hat{\rho} \rangle$$
$$= -(-\ln Z - \sum_i \lambda_i A_i)$$
$$= \ln Z + \sum_i \lambda_i \langle A_i \rangle$$

$$\rightarrow \frac{1}{k_B} S = \ln Z - \sum_i \lambda_i \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln Z$$

$$\ln Z(\{\lambda_i\}) \rightarrow S(\{\hat{A}_i\})$$

$\frac{1}{k_B} S$ = Legendre-Transformierte

Zur Erinnerung: Legendre-Transf.:

ggb. $f(x)$ mit $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \neq 0$

ges. $g(u)$ $u = \frac{\partial f}{\partial x}$

$\rightarrow g = f - x \frac{\partial f}{\partial x}$

infinitesimale Verschiebung des GG

$$d \ln Z = - \sum_i \langle A_i \rangle d\lambda_i \qquad Z = \mathrm{Tr}\left(e^{-\sum_i \lambda_i \hat{A}_i}\right)$$
$$\langle A_i \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i}$$

$$dS = k_B \left[d \ln Z - \sum_i d\lambda_i \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i} - \sum_i \lambda_i d\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i}\right)\right]$$
$$= \sum_i \lambda_i k_B \, d\langle A_i \rangle$$

natürliche Variablen:

für S: $\langle \hat{A}_i \rangle$

für Z: λ_i

$\rightarrow \lambda_i = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial \langle \hat{A}_i \rangle}$ Veränderung der Entropie bei Verschiebung des Gleichgewichts

dh $\ln Z = \frac{S}{k_B} - \sum_i \langle A_i \rangle \frac{\partial}{\partial \langle A_i \rangle} \frac{S}{k_B}$

4. Thermodynamik

→ makroskop. Eigenschaften makroskop. System

↓ wenige Variable z.B. E, V

↓ viele Freiheitsgrade

→ allg. Aussagen für bel. physikal. Objekt

4 Hauptsätze

Zustandsglg. ↗ ↘ thermodyn. Prozesse

→ Mathematisch einfach

Differentiale 1. Ordnung

Legendre-Transformation

$\oint dZ = 0$ Zustandsfkt.

4.1 Grundbegriffe der Thermodynamik

Thermodynamische Variable := durch Messvorschrift definierte physikal. Größe

Thermodynamischer Zustand := Werte einer endl. Anzahl voneinander unabh. thermodyn Variable

Thermodynamisches System (TDS) := Gesamtheit aller möglichen thermodyn. Zustände

Zustandsgröße (Zustandsvariable) := thermodyn. Variable, die unabhängig von der Vorgeschichte des Systems ist (engl.: state variable)

Zustandsfunktion := Zusammenhang zwischen Zustandsgröße

unabhängige Zustandsgröße := kleinstmöglicher Satz
von ZG, die ein TDS beschreiben

Bsp.: ideales Gas, N ident. Teilchen in abgeschl. Behält.

ZG: $T, p, V, U, c_v, c_p, \varkappa$

→ unabhängig: nur 2

(i) T, V $\quad p = \frac{N k_B T}{V} \quad U = \frac{3}{2} N k_B T$

$c_v = \frac{3}{2} N k_B \quad c_p = \dots \quad \varkappa = \dots$

(ii) U, V $\quad p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad T = \frac{2}{3 N k_B} U$

$c_v = \dots \quad c_p = \dots \quad \varkappa = \dots$

intensive Zustandsgröße := unabhängig von der Größe
des TDS: $X = X_1 \pm X_2$ $\quad \boxed{1|2}$

Bsp. T, p, μ

extensive Zustandsgröße := proportional zur Größe
des TDS: $X = X_1 + X_2$

Bsp. V, m, U, S

→ X, Y extensiv ⇒ $Z = \frac{X}{Y}$ intensiv

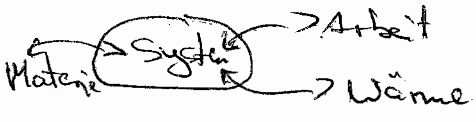
Bilanz-glg.

$$\underset{}{\frac{dX}{dt}} = \underbrace{\frac{d_e X}{dt}}_{\text{Fluss durch Obfl. des TDS}} + \underbrace{\frac{d_i X}{dt}}_{\text{Produktions-term}}$$

Erhaltungsgröße $d_i X = 0$

Bsp. $m, E, Q, \vec{p}, \vec{L}, \dots$

$U \leftrightarrow T$



Ein TDS heißt

- offen: wenn es mit seiner Umgebung Material u. Energie (Wärme) tauschen kann
- geschlossen: wenn es mit seiner Umgebung Wärme, aber nicht Materie tauschen kann (closed system)
- abgeschlossen: keine WW mit Umgebung (isolated system)

Zustandsänderungen

$TDS(t_1) \neq TDS(t_2)$

d.h. unabhängige ZG voneinander verschieden

(i) spontan Bsp. Wärmeausgleich

(ii) äußere Eingriffe Bsp. Kompression

→ irreversibel

TDS (t_1) wird mit bleibenden Änderungen in Umgebung wieder erreicht

→ reversibel

Kreisprozesse (cycles): Anfangs- und Endpunkt sind gleich

23.11.07

Zustandsgrößen

Bsp.: ideales Gas

$p \quad V$
T
N

$$p \cdot V = N k_B T$$

mech. Variable : p	Impuls - Erhaltung
chem. Variable : N	Teilchen - —"—
therm. Variable : T	Energie - —"—

Bsp.: paramagnetisches Gas
Teilchen mit Spin

Spinerhaltung ⟶ Magnetisierung

$$\vec{M} = \frac{n D}{T} \vec{H} \quad ; \quad D = \text{const}$$

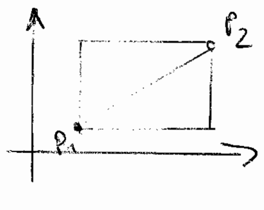
Bsp.: homogenes dielektrisches Medium

$$\vec{P} = \left(a + \frac{b}{T}\right) \vec{E}$$ Polarisation

Erinnerung: Def.: ZG ⟶ unabhängig von Vorgeschichte

⟶ mathematisch: vollständige Differentiale

$f(x, y) \qquad df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$



$$\Delta f = \int_{P_1}^{P_2} df$$ unabhängig vom Weg!

df ist eine vollst. differential, wen f und seine Ableitungen stetig sind und

$$\frac{\partial}{\partial y}\left[\frac{\partial f}{\delta x}\right]_x = \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial f}{\partial y}\right]_y$$

$$f(x,y) = \int \frac{\partial f}{\delta x}\, dx + c$$

$$f(x,y) = \int \frac{\partial f}{\partial y}\, dy + c$$

4.2 Hauptsätze der Thermodynamik

Def: thermisches Gleichgewicht:
Zustandsgrößen ändern sich nicht mehr
(mikroskop. Dynamik erlaubt)

therm. Gleichgewicht zwischen zwei Systemen: Zustandsgrößen ändern sich nicht mehr, wenn Systeme in Kontakt gebracht werden

0. Hauptsatz (Transitivität d. therm. GG)

$$A \sim B \;,\; B \sim C \longrightarrow A \sim C$$

↝ Thermometer (System A) wird in Kontakt gebracht mit Referenzsystem B (Tripelpunkt von Wasser bei °C)

↝ A wird in Kontakt mit C gebracht, C kann gemessen werden therm GG ⟺ Es existiert eine skalare ZG Temperatur, die für 2 Systeme im therm. Gleichgewicht identisch ist.

Dies ist eine äquivalente Form des 0. HS

Eine ~~heißt~~ Zustandsänderung heißt

- quasi-statisch: ZG des Systems ändern sich so langsam, dass System zu jedem Zeitpunkt im therm. GG ist
- adiabatisch: System ist während der Zustandsänderung abgeschlossen

1. Hauptsatz (Energieerhaltung)

1) Es existiert eine Zustandsgröße "interne Energie" (internal energy), sodass in einem adiabatischen Prozess $(p_i, V_i) \to (p_f, V_f)$

$$\Delta U = U_f - U_i = \Delta W$$

(unabhängig vom Weg) gilt.

2) Die vom System absorbierte Wärme in einer bel. Zustandsänderung ist definiert als

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W$$

Und für eine infinitesimale, quasi-stat. Zustandsänderung:

$$\delta Q = dU - \delta W$$ (Q, W keine vollst. Differentiale)

Einschub: Ehrenfest - Glg

Zeitentwicklung von Erwartungswerten

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \frac{d}{dt}\mathrm{Tr}(\hat\varrho\hat A)$$

$$= \mathrm{Tr}\left(\frac{d\hat\varrho}{dt}\hat A\right) + \mathrm{Tr}\left(\hat\varrho\frac{\partial\hat A}{\partial t}\right)$$

$$i\hbar\frac{\partial\hat\varrho}{\partial t} = [\hat H, \hat\varrho]$$

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \mathrm{Tr}\left(\frac{1}{i\hbar}[\hat H, \hat\varrho]\hat A\right) + \left\langle\frac{\partial\hat A}{\partial t}\right\rangle$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}\left(\hat H\hat\varrho\hat A - \hat\varrho\hat H\hat A\right) + \left\langle\frac{\partial\hat A}{\partial t}\right\rangle$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}\left(\hat\varrho\hat A\hat H - \hat\varrho\hat H\hat A\right) + \left\langle\frac{\partial\hat A}{\partial t}\right\rangle$$

zyklische Invarianz der Spur

$$= \frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}\,[\hat\varrho\,[\hat A, \hat H]] + \left\langle\frac{\partial\hat A}{\partial t}\right\rangle$$

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle\hat A\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat A, \hat H]\rangle + \frac{\partial\hat A}{\partial t}}$$

Ehrenfest-Glg.

Mikroskopische Interpretation des 1. HS

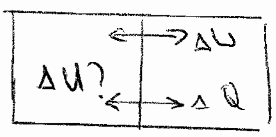
$$U = \langle E\rangle = \mathrm{Tr}(\hat\varrho\hat H)$$

(i) isoliertes System

$$i\hbar\frac{d}{dt}U = \langle[\hat H, \hat H]\rangle = 0$$

(ii) System in Wechselwirkung

Gesamtsystem soll aber isoliert sein



$$\Delta U_{ges} = 0$$

$$\rightsquigarrow \Delta U = \Delta W + \Delta Q$$

→ statistische Definition der Wärme

schwache WW : Entwicklung zum therm. Gleichgewicht

$$\hat{\rho} \longrightarrow \hat{\rho} + d\hat{\rho}$$

$$dU = \delta Q = \mathrm{Tr}\,(d\hat{\rho}\,\hat{H})$$

$$d\hat{\rho} = \sum_n dp_n\,|n\rangle\langle n|$$

$$\rightarrow \boxed{\delta Q = \sum_n dp_n\,E_n}$$

→ statistische Definition der Arbeit

$\hat{H} = \hat{H}(\{\xi_\alpha\})$ ξ_α makroskop. Parameter

$\xi_\alpha(t)$

$$\delta W = d\hat{H} = \hat{H}(\{\xi_\alpha + d\xi_\alpha\}) - H(\{\xi_\alpha\})$$

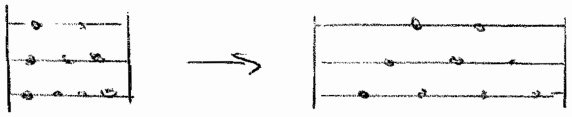
$$= \sum_\alpha \frac{\partial \hat{H}}{\partial \xi_\alpha}\, d\xi_\alpha$$

$$\frac{dU}{dt} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right\rangle = \sum_\alpha \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \xi_\alpha} \right\rangle \frac{d\xi_\alpha}{dt}$$

$$= \sum_\alpha \underset{\substack{\uparrow \\ \text{verallg. Kraft}}}{\langle X_\alpha \rangle} \frac{d\xi_\alpha}{dt}$$

$$\rightarrow dU = \delta W = \sum_\alpha \langle X_\alpha \rangle\, d\xi_\alpha = \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}\, d\hat{H})$$

Bsp.: Adiabatische Expansion (Qu Teilchen im Kasten)



entspricht Senkung der Entropie

noch zu zeigen: es wird adiabat. Änderung beschrieben

$$dS = -k_B \,\mathrm{Tr}\left[d\hat{\rho}\,(\ln\hat{\rho} + 1)\right]$$

$$\hat{\rho} \longrightarrow \underbrace{\hat{\rho} + d\hat{\rho}}_{\hat{\rho}'}$$

$$\to \mathrm{Tr}(d\hat{\rho}) = 0$$

$$= -k_B \,\mathrm{Tr}\left[d\hat{\rho} \ln\hat{\rho}\right]$$

$$i\hbar \frac{dS}{dt} = -k_B \,\mathrm{Tr}\left(i\hbar \frac{d\rho}{dt} \ln\hat{\rho}\right)$$

$$= -k_B \,\mathrm{Tr}\left([\hat{H}, \hat{\rho}] \ln\hat{\rho}\right)$$

$$= 0 \quad \hat{=} \text{ adiabatisch}$$

in beliebigen quasi-statischen Zustandsänderungen

$$dU = \underbrace{\mathrm{Tr}(d\hat{\rho}\,\hat{H})}_{\substack{\delta Q \\ \text{unkontrolliert} \\ \text{irreversibel}}} + \underbrace{\mathrm{Tr}(\hat{\rho}\, d\hat{H})}_{\substack{\delta W \\ \text{kontrolliert (äußere Parameter)} \\ \text{reversibel}}}$$

allg.: $\boxed{dU = \delta Q + \delta W + \sum_i \mu_i \, dN_i}$

$$\delta W = \sum_\alpha \langle X_\alpha \rangle \, d\xi_\alpha$$

$$= -p\,dV + J\,dL + \sigma\,dA + \vec{E}\,d\vec{P} + \vec{M}\,d\vec{H}$$

$d\xi_\alpha$ verallg. Auslenkung $dV, dL, \ldots$

$\langle X_\alpha \rangle$ --- Kräfte $-p, J, \sigma, \ldots$

Thermodyn. Interpretation der Wärme:

Wärme $\hat{=}$ Energieform

→ Messvorschrift:

im abgeschlossenen System

$dU = 0 \rightarrow \delta Q = -\delta W$

→ 1. HS: es existiert kein Perpetuum mobile 1. Art

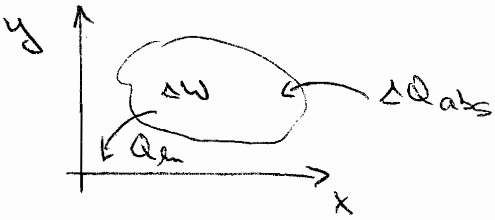
$\oint dU = 0$ Integral über Kreisprozess

Wärmekraftmaschinen (heat engines)

Spezielle Form des Kreisprozesse

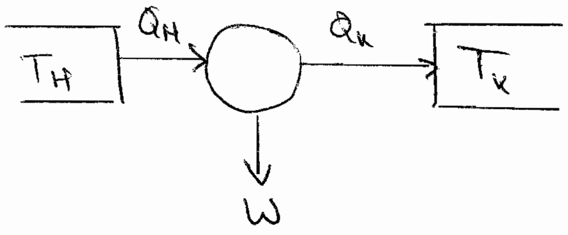
Wärme → Arbeit

Gas: p, V, T



häufige Variante:

2 Temperatur-Reservoirs:

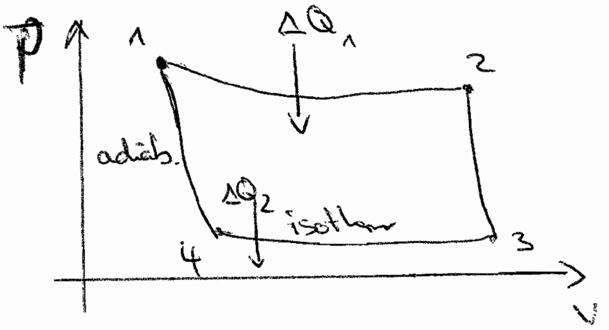


Wirkungsgrad: $\eta := \frac{\Delta W}{\Delta Q}$

$\Delta U = 0 \rightarrow \Delta W = \Delta Q = Q_{abs} - Q_{em}$

$\rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_{em}}{Q_{abs}}$

Carnotscher Kreisprozess



1 → 2 isotherme Expansion bei T_H
Arbeit an Umgebung

2 → 3 adiab. Expansion $T_H \to T_K$
Arbeit an Umgebung → Kühle

3 → 4 isotherm. Kompression bei T_K
Umgebung: Arbeit an System

4 → 1 adiab. Kompression $(T_K \to T_H)$
$\Delta Q = 0$ Umgebung: Arbeit an System
→ Heizen

2. Hauptsatz

Kelvin: es existiert kein Kreisprozess, dessen einzige Wirkung darin besteht, einem Körper Wärme zu entziehen und vollständig in Arbeit umzuwandeln

→ kein Perpetuum mobile 2. Art

Clausius: Es gibt keine Zustandsänderung, deren einziges Ergebnis die Übertragung von Wärme von einem Körper niederer auf einen Körper höherer Temperatur ist.

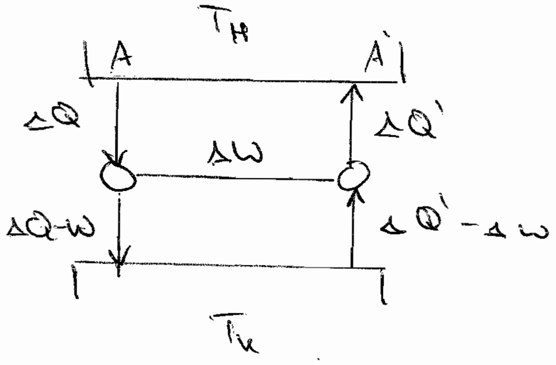
28.11.07

Satz von Carnot

Alle reversiblen Kreisprozesse, die zwischen zwei Temperatur-reservoirs ablaufen, haben denselben Wirkungsgrad η_{rev}

$$\eta_{rev} \geq \eta_{irr}$$

Dies kann aus dem 2. HS bewiesen werden



A beliebig
A' Carnotscher Kreisprozess (reversibel)

Angenommen, Satz von Carnot sei falsch, d.h.

$$\eta_A > \eta_{A'} \Leftrightarrow \frac{\Delta W}{\Delta Q} > \frac{\Delta W}{\Delta Q} \Leftrightarrow \Delta Q' > \Delta Q$$

Wärmebilanz für kaltes Reservoir

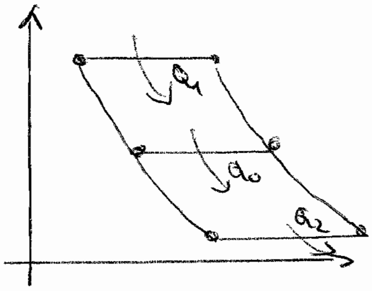
$$\Delta Q' - \Delta W - (\Delta Q - \Delta W) = \Delta Q' - \Delta Q > 0$$

Widerspruch zum 2. HS (Wärme würde von heißen zu kalten Reservoir gepumpt)

2. HS. verlangt mind. $\Delta Q' - \Delta Q = 0 \Rightarrow \eta_A = \eta_{A'}$

Korollar :

$$\frac{Q_{em}}{Q_{abs}} = f(T_H, T_K)$$



$$\frac{Q_0}{Q_1} = f(T_1, T_0)$$

$$\frac{Q_2}{Q_0} = f(T_0, T_2)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2)$$

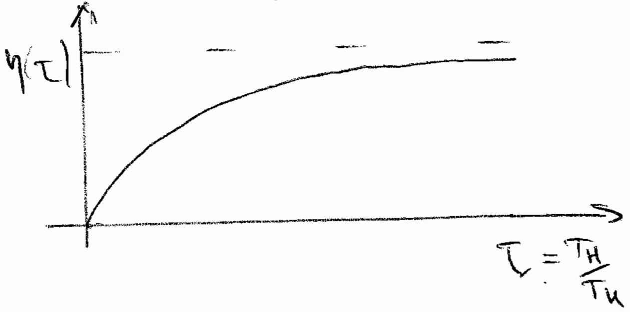
$f(T_1, T_2) = f(T_1, T_0) \cdot f(T_0, T_2)$; T_0 beliebig!

$= g(T_1) \circ g^{-1}(T_2)$

→ Definition der absoluten Temperatur

$\Theta = \alpha \cdot g(T)$ $\alpha = \text{const.}$

$$\eta = 1 - \frac{Q_{em}}{Q_{abs}} = 1 - \frac{T_K}{T_H}$$



Bsp.: Carnot-Maschine mit Schwarzkörperstrahlung

gegeben: Zustandsgleichung

$$p = \frac{1}{3} a T^4$$

$$U = a V T^4$$

1. HS benutzen um abgegebene Wärme zu betrachten

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\rightarrow \delta Q = dU + p dV$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV$$

$$= 4 a V T^3 dT + \frac{4}{3} a T^4 dV$$

isotherm: $\delta Q = \frac{4}{3} a T^4 dV$

$$\Delta Q = \frac{4}{3} a T^4 \Delta V$$

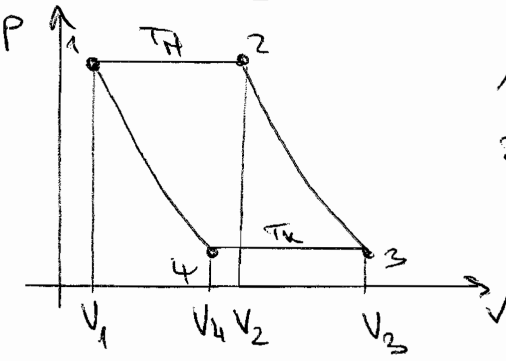
adiabatisch: $\delta Q = 0$

$$\rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{1}{3} \frac{dV}{V}$$

$$\rightarrow T = V^{1/3} = \text{const}$$

$$\rightarrow p V^{4/3} = \text{const.}$$

Vollständiger Kreisprozess im Diagramm



$1 \rightarrow 2: \Delta Q_{12} = \frac{4}{3} a T_H^4 (V_2 - V_1)$

$2 \rightarrow 3: \Delta Q = 0 \; ; \; V_3 = V_2 \left(\frac{T_H}{T_K}\right)^3$

$3 \rightarrow 4: \Delta Q_{34} = \frac{4}{3} a T_h^4 (V_4 - V_3)$

$4 \rightarrow 1: V_4 = V_1 \left(\frac{T_H}{T_h}\right)^3$

Bestimmung des Wirkungsgrads:

$$\eta = 1 + \frac{\Delta Q_{34}}{\Delta Q_{12}}$$

$$= 1 + \frac{T_k^4 \,(V_4 - V_3)}{T_H^4 \,(V_2 - V_1)}$$

$$= 1 - \frac{T_k}{T_H}$$ (wie oben gezeigt)

$$\frac{\Delta Q_{12}}{T_H} + \frac{\Delta Q_{34}}{T_k} = 0$$

→ $\frac{\Delta Q}{T}$ ist Zustandsgröße

i.A.: $\eta \leq \eta_{carnot}$

$$\rightarrow \frac{\Delta Q_{12}}{T_H} + \frac{\Delta Q_{34}}{T_k} \leq 0$$

$$\rightarrow \boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0}$$ Satz von Clausius

äquivalent zum 2. HS

$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ gilt für reversible Kreisprozesse

Diese Definition entspricht der Entropie $\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T}}$

$$\rightarrow 2.\text{ HS} \Leftrightarrow S(\{\xi_{\alpha f}\}, T_f) - S(\{\xi_{\alpha i}\}, T_i)$$

$$= \int_{rev} \frac{\delta Q}{T}$$ reversibler Pfad.

$$\Delta S = S_f - S_i \geq \int_{beliebig} \frac{\delta Q}{T}$$

Die thermodyn. Entropie gilt nur für Gleichgewichtsprozesse; statistische Def. gilt allg.

Aber: im Gleichgewicht sind beide Def. äquivalent

Um dies zu zeigen:

Mikroskop. Interpretation des 2. HS

$$\hat{\varrho} = \frac{1}{Z(t)} e^{-\beta(t)\hat{H}(t)} \qquad Z(t) = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta(t)\hat{H}(t)}\right)$$

$$dS = -d\{k_B \mathrm{Tr}[\hat{\varrho} \ln \hat{\varrho}]\} = k_B \mathrm{Tr}[d\hat{\varrho}(\ln Z + \beta \hat{H})]$$

$\mathrm{Tr}(d\hat{\varrho}) = 0$ wg. Gleichgewichtszustand

$$= k_B \beta \, \mathrm{Tr}(d\hat{\varrho} \, \hat{H})$$

1. HS: $\delta Q = \mathrm{Tr}[d\hat{\varrho} \, \hat{H}]$

$$dS = k_B \beta \, \delta Q$$

$\forall$ quasistat. $d\beta$, $d\xi_\alpha$

$$dS = k_B \beta \, \delta Q \qquad dS = \frac{1}{T} \delta Q$$

stat.

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Temperatur-Einheiten

(i) Kelvin definiert über Tripelpkt von Wasser

$$\rightarrow k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \, J/K$$

(ii) $k_B := 1$ $\rightarrow$ $1/\beta$ Temperatur in Energieeinheiten

S dimensionslos

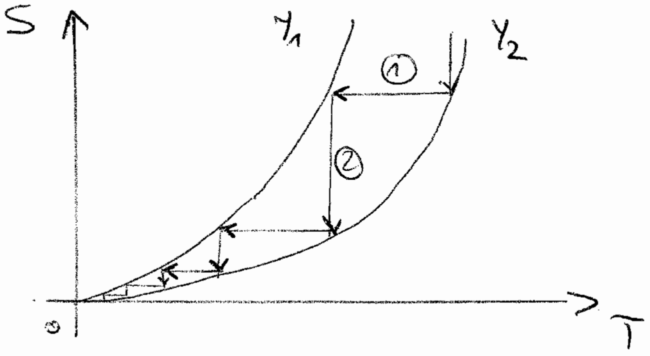
Bsp.: $T = 300 \, K$

$$\rightarrow k_B T \approx \frac{1}{40} \, eV$$

$$\approx 210 \, cm^{-1}$$

3. Hauptsatz

Es ist unmöglich, den absoluten Temperatur-Nullpunkt zu erreichen (in endlich vielen Schritten)



$Y = H$ Paramagnet

$H = H(T, S)$

p Druck

$p = p(T, S)$

4.3. Thermodyn. Potentiale und Identitäten

Erinnerung: allg. Form der Zustandssumme aus der stat. Mech.

$$Z(\{\lambda_i\}, \{\xi_\alpha\}) = \mathrm{Tr}\left[e^{-\sum_i \lambda_i \hat{A}_i}\right]$$

λ_i Lagrange-Multiplikator für $\langle \hat{A}_i \rangle = \mathrm{Tr}[\hat{\varrho} \hat{A}_i]$

ξ_α äußere Parameter in $\hat{H}$

$$\lambda_0 = \beta$$
$$\hat{A}_0 = \hat{H}$$

Erinnerung: Entropie ist Legendre-Transf. von Z

$$\frac{S}{k_B} = \ln Z + \sum_i \lambda_i \hat{A}_i$$

$$k_B \lambda_i = \frac{\partial S}{\partial \langle \hat{A}_i \rangle}$$

Die Entropie soll jetzt als vollst. Differential geschrieben. $\hat{H}$ hat auch noch innere Parameter $(\hat{H} = \hat{H}(\{\xi_\alpha\}))$!

$$\frac{\partial S}{\partial \xi_\alpha} = k_B \frac{\partial \ln Z}{\partial \xi_\alpha} = -\frac{\partial}{\partial \xi} \mathrm{Tr}\left[\sum_i \lambda_i \hat{A}_i\right]$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} \mathrm{Tr}\left[\beta H(\{\xi_\alpha\})\right]$$ Summe reduziert sich auf 0. Term

$$= -k_B \beta \left\langle \frac{\partial H}{\partial \xi_\alpha} \right\rangle$$

$$= -\frac{1}{T} \langle X_\alpha \rangle$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \sum_{i \geq 1} k_B \lambda_i \, d\langle \hat{A}_i \rangle - \frac{1}{T} \sum_\alpha \langle X_\alpha \rangle \, d\xi_\alpha$$

94

im thermodyn. Limes geht die Fluktuation der Erwartungswerte gegen Null

$$\sqrt{\langle \hat{A}_i^2 \rangle - \langle \hat{A}_i \rangle^2} \longrightarrow 0$$

$$A_i = \langle \hat{A}_i \rangle$$

$$X_\alpha = \langle \hat{X}_\alpha \rangle$$

→ allg. Schreibweise des tot. Diff. der Entropie

$$\boxed{dS = \frac{1}{T} dU + \sum_{i \geq 1} \gamma_i \, dA_i}$$

„Fundamentalrelation der Thermodynamik"

$$\gamma_i = \begin{cases} k_B \lambda_i & \text{für } A_i \\ -\frac{X_\alpha}{T} & \text{für } \xi_\alpha \end{cases}$$

Bsp.: ideales Gas (1. Teilchensorte)

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

$S = S(U, V, N)$ als spez. Variante von
$S = S(\{A_i\})$

Die Relation $S = S(U, V, N)$ enthält die gesamte thermodyn. Information über das betrachtete System

Fundamental-Gleichung

- beschreibt die Menge aller GG-Punkte eines thermodyn. Systems als Fkt. aller extensiven Größen

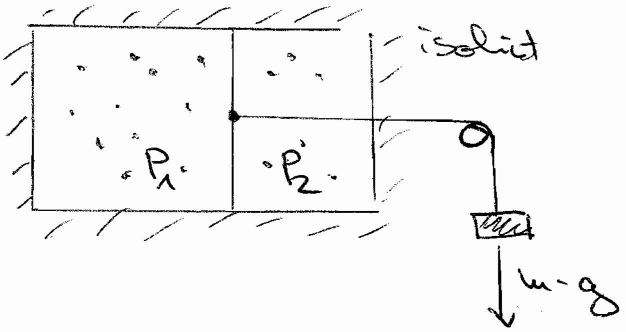
- 1. Ableitungen → Zustandsgleichungen
- 2. Ableitungen → Maxwell-Relation (wird später ausgeführt)

Sämtliche Thermodynamische Potentiale können über Legendre-Transf. hergeleitet werden

$dU = TdS - pdV + \mu dN$

Warum $U = U(S, V, N)$ thermodyn. Potential?

Betrachte Modellsystem:



$\Delta S = 0$ reversibel

$\Delta V = 0$

$\Delta N = 0$

$p_2 A > p_1 A + mg$: Gas hebt Gewicht an

$p_2 A < p_1 A + mg$: Gewicht verrichtet Arbeit an Gas

Benutze 1. HS:

$$dU = \underset{\downarrow 0}{\delta Q} + \delta W + \mu \underset{\downarrow 0}{dN} = \delta W$$

$$= -p \underset{\downarrow 0}{dV} + \delta W_g$$

$$= \delta W_g$$

$\Rightarrow$ Arbeit kann in innere Energie gespeichert werden (bzw Arbeit aus innerer Energie gezogen werden)

$\rightarrow$ $U \hat{=}$ Potential

falls $\delta W = 0$: $dU = 0$

$\rightarrow$ im GG bei $S, V, N = \text{const}$ hat U ein Minimum

Dies entspricht der Tatsache, dass S für GG maximal ist.

19.11.07

Thermodynamische Potentiale (Kurth)

z.B. innere Energie $U = U(S, V, N)$
andere Pot. sind möglich, abhängig davon, welche Größen gegeben und gesucht sind.

Versch. Potentiale sind Legendre-Transformationen zueinander

Freie Energie

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS$$

$$\begin{aligned} dF &= dU - SdT - TdS \\ &= -SdT - pdV + \mu dN \end{aligned}$$

vergl. stat. Def. der freien Energie

$F = -k_B T \ln Z_k$; Z_k – kanon. Zustandssumme

zu zeigen: Definitionen stimmen überein

$$S_k = k_B \,\mathrm{Tr}(\hat{\varrho}_k \ln \hat{\varrho}_k)$$

$$= k_B \ln Z_k + k_B \beta \,\mathrm{Tr}(\hat{\varrho}_k \hat{H})$$

wg. $Z_k = \mathrm{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})$

$$\hat{\varrho}_k = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z_k}$$

$$S_k = -\frac{k_B}{Z_k} \sum_i \langle i | e^{-\beta \hat{H}} \ln\left(\frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z_k}\right) | i \rangle$$

$$= -\frac{k_B}{Z_k} \sum_i e^{-\beta E_i} \cdot \ln\left(\frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z_k}\right)$$

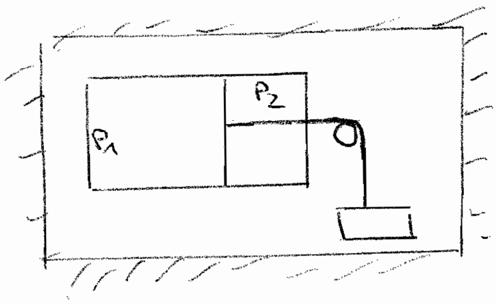
$$= \frac{k_B}{Z_k} \ln Z_k \underbrace{\left(\sum e^{-\beta E_i}\right)}_{Z_k} - \underbrace{\frac{k_B}{Z_k} \sum_i e^{-\beta E_i} (-\beta E_i)}_{\beta k_B \sum_i \frac{E_i e^{-\beta E_i}}{Z_k}} = \beta k_B \,\mathrm{Tr}(\hat{\varrho}_k \hat{H})$$

$$S_k = \frac{1}{T}\left[k_B T \ln Z_k + U\right]$$

$$\to U - TS = -k_B T \ln Z_k = F$$

→ Statist. und thermodynam. Def. von F sind äquivalent

Warum ist F ein "thermodyn. Potential"?



$dF = -S\,dT + \delta W + \mu\, dN$

T, V, N const.

$\rightarrow dF = \delta W_{\text{mech. außen}}$

$\rightarrow$ Arbeit ist in freier Energie gespeichert

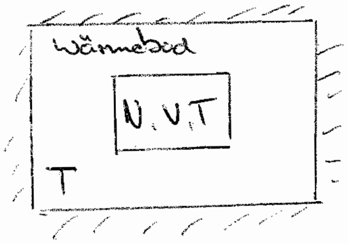
falls $\delta W_{\text{mech, außen}} = 0$

$\rightarrow dF = 0$

allg.: $dF \leq 0$

im Thermodyn. GG bei T, V, N nimmt F ein Minimum an

Warum $dF \leq 0$?



$\bar S$: Entropie des Gesamtsystems

$\delta \bar S \geq 0$ (2. HS)

$\delta \bar Q :=$ dem Bad zugeführte Wärme

$\rightarrow \delta \bar S = \frac{\delta \bar Q}{T} + dS \geq 0$

aber: $\delta \bar Q = - \delta Q$

$$\rightarrow d\bar S = -\frac{\delta Q}{T} + dS$$

$$= -\frac{dU}{T} + T\,dS = -\frac{1}{T} d(U - TS)$$

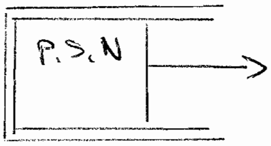
$$= -\frac{dF}{T} \geq 0 \quad \rightarrow \underline{dF \leq 0}$$

jeder Satz natürlicher Variablen entspricht einem thermodyn. Potential, das im GG ein Minimum einnimmt.

Enthalpie

$$H(S,p,N) = U(S,V,N) + pV$$

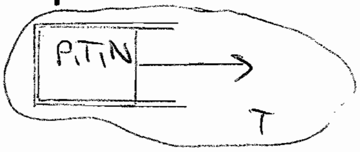
$$dH = dU + pdV + Vdp$$
$$= TdS + \mu dN + Vdp$$



Freie Enthalpie (Gibbs Free Energy)

$$G(T,p,N) = U(S,V,N) - TS + pV$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$



welche Variable gehören zu welchen Potentiale?
→ Eselsbrücke

Guggenheim - Quadrat

-S	Ⓤ	V
Ⓗ	N	Ⓕ
-P	Ⓖ	T

Gute Physiker haben stets eine Vorliebe für Thermodynamik

Viereck für thermische Gleichgewichtsprozesse hilft Studenten ungemein

nicht erfasst:
großkanon. Potential

Großkanonisches Potential

$$\phi(T,V,\mu) = U - TS - \mu N$$

$$d\phi = -S dT - p dV - N d\mu$$

Extensivität d. thermodyn. Potentiale

empirisch: $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U,V,N)$

homogene Funktion vom Grad 1

äquivalent:

$$\left.\begin{matrix} V \to \lambda V \\ N \to \lambda N \end{matrix}\right\} U \to \lambda U$$ extensive Zustandsgrößen

allg. $S(\lambda U, \lambda\{A_i\}) = \lambda S(U, \{A_i\})$

$$\frac{d}{d\lambda}[\lambda S]\Big|_{\lambda=1} = S = \left| \frac{\partial S}{\partial(\lambda U)} \frac{d}{d\lambda}(\lambda U) + \sum_i \frac{\partial S}{\partial \lambda A_i} \cdot \frac{d}{d\lambda}[\lambda A_i] \right|_{\lambda=1}$$

$$\to \boxed{S = \frac{1}{T} \cdot U + \sum_i \gamma_i A_i}$$ Gibbs-Duhem-Relation

Bsp.: einkomponentiges Gas

$$U = TS - pV + \mu N \qquad (*)$$

$$\to dU = d(TS) - d(pV) + d(\mu N)$$

$$\overset{!}{=} T dS - p dV + \mu dN \qquad (1.\ HS)$$

$\rightarrow$

$$\boxed{0 = S\,dT - V\,dp + N\,d\mu}$$

⇒ Im homogenen System können intensive Zustandsgrößen (T, p, μ) nicht unabhängig voneinander variiert werden

Anwendung z.B. Bestimmung von μ aus

$$d\mu = -\frac{S}{N}\,dT + \frac{V}{N}\,dp$$

(i)

$$G = U - TS + pV \qquad \leftarrow (*)$$

$$= \mu N$$

$$G = G(T, p, N)$$

$$\rightarrow \mu = \frac{\partial G}{\partial N}\Big|_{T,p} = \frac{\partial \mu}{\partial N}\Big|_{T,p} \cdot N + \mu$$ $\rightarrow \mu$ ist unabh. von N

$\mu = \frac{G}{V}$ freie Enthalpie pro Teilchen

(ii)

$$\phi = U - TS - \mu N \qquad \leftarrow (*)$$

$$= -pV = \phi(T, V, \mu) \qquad \Big| \quad p = -\frac{\partial \phi}{\partial V} = \frac{\partial V}{\partial p} \cdot p + p$$

$\rightarrow$ V unabhängig von p

<u>Thermodynamische Antwortfunktion (response functions)</u>

bisher: 1. Ableitung der thermodyn. Potentiale

$\rightarrow$ Zustandsgleichung

aber: im Experiment werden meistens die 2. Ableitungen gemessen

Antwortfunktionen:

z.B. Wärmekapazitäten, Suszeptibilitäten

Klassifikation von Zustandsänderungen

konstante ZG	Prozess	
$dp = 0$	isobar	
$dV = 0$	isochor	
$dT = 0$	isotherm	
$dS = 0$	isentropisch	verschied. für irreversible Prozesse
$\delta Q = 0$	adiabatisch	
$dU = 0$	isoenergetisch	

(i) Wärmekapazitäten

$$C_x = \frac{\delta Q}{\delta T}\Big|_x$$ notwendige Wärmemenge für Temperaturänd.

Notation: alle unabh. Variablen x fest außer T

1. HS:

$$dU = \delta Q + \sum_\alpha \underbrace{\langle X_\alpha \rangle}_{F_\alpha} d\xi_\alpha + \sum_i \mu_i \, dN_i$$

$U = U(T, \{\xi_\alpha\}, \{N_i\})$: sei jetzt N_i fest

$$\to \delta Q = \cancel{\xi}\, dU \sum_\alpha F_\alpha \, d\xi_\alpha$$

$$= \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{\{\xi_\alpha\}} + \sum_\alpha \left[\frac{\partial U}{\partial \xi_\alpha}\Big|_{T, \xi_\alpha} - F_\alpha \right] d\xi_\alpha$$

Spezialfälle:

- $\{\xi_\alpha\} = \text{const}$

$$C_{\{\xi_\alpha\}} = \frac{\delta Q}{\delta T}\Big|_{\{\xi_\alpha\}}$$

$$= \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{\{\xi_\alpha\}}$$

- $\{F_\alpha\} = \text{const}$

$F_\alpha = F_\alpha(\{\xi_{\alpha'}\}, T)$ Zustandsgleichung

$$\rightarrow \xi_{\alpha'} = \xi_{\alpha'}(\{F_\alpha\}, T)$$

$$d\xi_{\alpha'} = \sum_\alpha \frac{\partial \xi_{\alpha'}}{\partial F_\alpha}\Big|_{T, F_{\alpha''}} dF_\alpha + \frac{\partial \xi_{\alpha'}}{\partial T}\Big|_{\{F_\alpha\}} dT$$

$$C_{\{F_\alpha\}} = \frac{\delta Q}{\delta T}\Big|_{\{F_\alpha\}}$$

$$= \left\{\frac{\partial U}{\partial T}\right\}_{\{\xi_\alpha\}} + \sum_\alpha \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \xi_\alpha}\right)_{T, \xi_\alpha} - F_\alpha\right] \frac{\partial \xi_\alpha}{\partial T}\Big|_{\{F_\alpha\}}$$

5.12.07

Bsp. zu Wärmekapazitäten

$$C_{\{\xi_\alpha\}} = \frac{\delta Q}{dT}\Big|_{\{\xi_\alpha\}} = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{\{\xi_\alpha\}}$$

$$C_{\{F_\alpha\}} = \frac{\delta Q}{dT}\Big|_{\{F_\alpha\}} = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{\{\xi_\alpha\}} + \sum_\alpha [\ldots] \frac{\partial \xi_\alpha}{\partial T}\Big|_{\{F_\alpha\}}$$

1) Gas $\xi = V$ $F = -p$

$$C_V = \frac{\delta Q}{dT}\Big|_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p = \frac{\delta Q}{dT}\Big|_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\rightsquigarrow c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \neq 0$$

ideales Gas:

$U = \frac{3}{2} N k_B T$ $\qquad$ $pV = N k_B T$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ $\qquad$ $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{N k_B}{p}$

$$c_p - c_v = N k_B \quad \rightsquigarrow \boxed{c_p > c_v}$$

$c_p > c_v$ gilt allgemein!

2) homogener Paramagnet

$F = H$ ... (Magnetfeld) $\quad \xi = M$

$$C_M = \frac{\delta Q}{dT}\bigg|_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M$$

$$C_H - C_M = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T - H\right]\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$$

Mechanische Antwortfunktionen

1) Kompressibilität

$$\varkappa = -\frac{1}{V}\frac{dV}{dp}$$

isotherme Kompressibilität:

$$\varkappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \overset{dg = -SdT + Vdp}{=} -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_{T,N}$$

- adiabatische Kompressibilität (isentrop.)

$$\varkappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N} \overset{dH = TdS + Vdp}{\overset{\Downarrow}{=}} -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_{S,N}$$

analog: magnetische Suszeptibilität

$$\chi = \frac{d\vec{M}}{\partial \vec{H}}$$

- isotherm

$$\chi_{T,N} = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}}\Big|_{T,N} = -\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \vec{H}^2}\right)$$

- adiabatisch

Enthalpie

$$\chi_{S,N} = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}}\Big|_{S,N} = -\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \vec{H}^2}\right)$$

Magnetfeld

2) thermische Ausdehnungskoeffizient
(thermal expansivity)

$$\alpha = \alpha_{p,N} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p}$$

3) Spannungskoeffizient

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$$

Maxwell - Relation

Antwortfunktionen sind nicht unabhängig, da vollst. Differentiale Integrabilitätsbed. setzen:

$$Y = Y(x_1, x_2)$$

$$dY = a_1\, dx_1 + a_2\, dx_2 \quad ; \quad a_1 = \frac{\partial Y}{\partial x_1}\Big|_{x_2} \quad a_2 = \frac{\partial Y}{\partial x_2}\Big|_{x_1}$$

$$\left.\frac{\partial a_1}{\partial x_2}\right|_{x_1} = \frac{\partial^2 Y}{\partial x_2 \partial x_1} = \frac{\partial^2 Y}{\partial x_1 \partial x_2} = \left.\frac{\partial a_2}{\partial x_1}\right|_{x_2}$$

$$\rightarrow \left.\frac{\partial a_1}{\partial x_2}\right|_{x_1} = \left.\frac{\partial a_2}{\partial x_1}\right|_{x_2}$$

Anwendung auf Antwortfunktionen

- $U = U(S,V)$ $\quad \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_S = -\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_V$
- $F = F(T,V)$ $\quad \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V$
- $H = H(S,p)$ $\quad \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_S = \left.\frac{\partial V}{\partial S}\right|_p$
- $G = G(T,p)$ $\quad \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V\alpha_p$
- $F = F(T,V,N)$ $\quad \left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right|_{T,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V}$

$$\boxed{\begin{array}{ccc} ⓢ & u & ⓥ \\ -H & & F \\ ⓟ & G & ⓣ \end{array}}$$

Nicht-Integrabilität von δQ und δW

Seien V, T natürliche Variable

- $\delta Q = -p\,dV + 0\,dT$

  $\left.\frac{dp}{dT}\right|_V \neq 0 \qquad \frac{\partial}{\partial V} 0 = 0 \qquad \rightarrow$ nicht int.

- $\delta Q = T\,dS + 0\,dV$

$$\frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T}{\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V} \overset{\text{Maxwell}}{\downarrow\!=} -\frac{\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V}{\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V} \neq 0$$

$\rightarrow$ nicht int.

$$dS = \frac{1}{T}\,\delta Q$$

dS ist sehr wohl vollst. Integral

$\rightarrow \quad \frac{1}{T} \;\hat{=}\;$ „Integrierender Faktor"

Jacobi - Determinanten

bisher: konjugierte Variable (γ, A_i)
p, V
T, S

für beliebige Paare thermodyn. Variable: Koordinaten-Transf.

allg $$\frac{\partial(y_1, y_2 -- y_n)}{\partial(x_1, x_2 -- x_n)} = \left| \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right| \leftarrow \text{Determinante}$$

Bsp.: $$\frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial u}\big|_v & \frac{\partial f}{\partial v}\big|_u \\ \frac{\partial g}{\partial y}\big|_v & \frac{\partial g}{\partial v}\big|_u \end{vmatrix}$$

$$= \frac{\partial f}{\partial u}\Big|_v \cdot \frac{\partial g}{\partial v}\Big|_u - \frac{\partial f}{\partial f}\Big|_u \cdot \frac{\partial g}{\partial u}\Big|_v$$

Eigenschaften:

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

$v = v(x,y) \qquad g = g(u,v)$

Kettenregel

- falls $g = v$ $\quad \frac{\partial(f,v)}{\partial(u,v)} = \frac{\partial f}{\partial u}\Big|_v$
- Spalten vertauschen → Änd. des Vorzeichens (Determinante)

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)} = - \frac{\partial(f,g)}{\partial(v,u)}$$

- falls $x=f$, $y=g$

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = 1 = \frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)} \; \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}$$

- falls auch noch $g=v$

$$\left.\frac{\partial f}{\partial u}\right|_v = \frac{1}{\left.\frac{\partial u}{\partial f}\right|_v}$$

$$\left.\frac{\partial f}{\partial u}\right|_v = \frac{\partial(f,v)}{\partial(u,v)} = \underbrace{\frac{\partial(f,v)}{\partial(f,u)}}_{= \left.\frac{\partial v}{\partial u}\right|_f} \cdot \underbrace{\frac{\partial(f,u)}{\partial(u,v)}}_{\left.\frac{\partial f}{\partial v}\right|_u}$$

$$\rightarrow \boxed{\left.\frac{\partial f}{\partial u}\right|_v = - \frac{\left.\frac{\partial f}{\partial v}\right|_u}{\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_f}}$$

Ableitung mit $V=$ const lässt sich umschreiben in Ableitungen mit $u=$ const und $f=$ const

Anwendung

$$\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V = - \frac{\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p}{\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T} = \frac{\alpha}{V} \cdot \frac{V}{\kappa_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

$$\rightarrow p\beta = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

also: Abhängigkeit der Antwortfunktionen

- $$c_V = T \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_V$$

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

$$= T \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial S}{\partial T}\big|_p & \frac{\partial S}{\partial p}\big|_T \\ \frac{\partial V}{\partial T}\big|_p & \frac{\partial V}{\partial p}\big|_T \end{vmatrix}}{\frac{\partial V}{\partial p}\big|_T} = T \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_p - T \frac{\frac{\partial S}{\partial p}\big|_T \cdot \frac{\partial V}{\partial T}\big|_p}{\frac{\partial V}{\partial p}\big|_T}$$

$$= c_p + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$= c_p - T \frac{V^2 \alpha_p^2}{V \varkappa_T}$$

$$\to c_p - c_v = TV \frac{\alpha_p^2}{\varkappa_T}$$

$c_p = c_v$ nur für $\alpha_p = 0$ oder $\varkappa_T \to \infty$

$\alpha_p = 0$ bei Wasser bei 4°C

Mit analoger Herleitung

$$\varkappa_T - \varkappa_S = TV \frac{\alpha_p^2}{c_p}$$

Thermodynamische Stabilität

(i) kanon. Ensemble $\hat{\varrho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}$ $\quad Z = \mathrm{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})$

$$\langle E \rangle = \mathrm{Tr}[\hat{\varrho} H] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$ (siehe 2. Nov.)

$$= k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} (\Delta E)^2$$

$$c_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V$$

$$\rightarrow c_v = \frac{1}{k_B T^2}(\Delta E)^2$$

$$\rightarrow \boxed{c_v \geq 0}$$ 1. Bedingung für Stabilität

Für 2. Bed. betrachte..

großkan. Ensemble

$$\hat{\rho}_g = \frac{1}{Z_g} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \qquad Z_g = \mathrm{Tr}\{e^{-\beta \hat{H} - \mu N}\}$$

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \mu}$$

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{1}{k_B T}(\Delta N)^2$$

7.12.07

$$\mu(T,V,N) = \mu(T, \alpha V, \alpha N)$$ Homogenitätseigenschaft

$$\frac{\partial \mu}{\partial \alpha}\Big|_{\alpha=1} = \frac{\partial \mu}{\partial T}\underbrace{\frac{\partial T}{\partial \alpha}\Big|_{\alpha=1}}_{=0} + \frac{\partial \mu}{\partial V}\underbrace{\frac{\partial V}{\partial \alpha}\Big|_{\alpha=1}}_{V} + \frac{\partial \mu}{\partial N}\underbrace{\frac{\partial N}{\partial \alpha}\Big|_{\alpha=1}}_{N} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \mu}{\partial V}\Big|_{N,T} V + \frac{\partial \mu}{\partial N}\Big|_{V,T} \cdot N = 0 \qquad (*)$$

ganz analog: $p(T,V,N) = p(T, \alpha V, \alpha N)$

$$\rightarrow \frac{\partial p}{\partial V}\Big|_{N,T} V + \frac{\partial p}{\partial N}\Big|_{V,T} \cdot N = 0 \qquad (**)$$

(*) umstellen:

$$\frac{\partial \mu}{\partial N}\Big|_{V,T} = -\frac{V}{N}\frac{\partial \mu}{\partial V}\Big|_{T,N}$$

Benutze Maxwell:

$$\frac{\partial \mu}{\partial V}\Big|_{T,N} = -\frac{\partial p}{\partial N}\Big|_{T,V}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \mu}{\partial N}\Big|_{V,T} = -\frac{V}{N}\frac{\partial \mu}{\partial V}\Big|_{T,N}$$

$$= \frac{V}{N}\frac{\partial p}{\partial N}\Big|_{T,V} \qquad \text{benutze } (**)$$

$$= -\frac{V^2}{N^2}\frac{\partial p}{\partial V}\Big|_{T,N} \qquad \text{benutze Def Kompressibilität}$$

$$= \frac{V}{N^2}\cdot\frac{1}{\kappa_T}$$

$$\rightarrow \kappa_T = \frac{V}{N^2}\frac{1}{k_BT}(\Delta N)^2 \geq 0 \qquad \text{mechanische Stabilität}$$

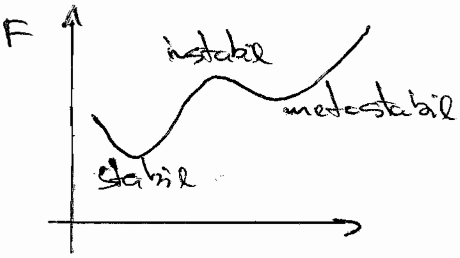
Physikalisch: wenn Kompressibilität < 0 wäre, würde der Druck bei Volumenverkleinerung abnehmen.
=> Instabilität

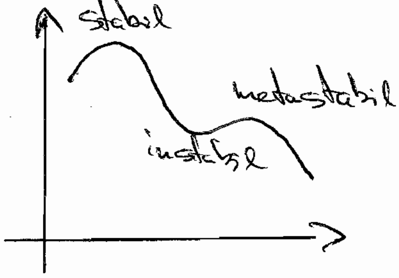
Entsprechend Wärmekapazität -> Temperatur würde bei Wärmezufuhr sinken -> Wärmegradient wird größer
=> Instabilität

chem. Stabilität:

$$\frac{\partial \mu}{\partial N}\Big|_{T,p} \geq 0 \qquad \text{falls } N\uparrow, \mu\uparrow$$

Formale Def. des Stabilitätsbegriffs





metastabil:

z.B. Unterkühlung

($H_2O \to -40°$)

Wasser bleibt flüssig wenn keine Kondensationskeime

thermodynamisch: Folgerung aus

$\delta^2 S < 0$ Max

$\delta^2 U > 0$ Min

$\delta^2 F$ ...

Bsp.: $U = U(S,V,N)$ $\delta^2 U > 0$

$$\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\delta S)^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\delta V)^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial N^2}(\delta N)^2\right]$$

$$+ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N}\delta S \delta N + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N}\delta V \delta N$$

$$> 0$$

allgemein: $\delta^2 U = \frac{1}{2}\sum_{ij}\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j}\delta X_i \delta X_j > 0$

$$\hat{=} \sum A_{nm}\lambda_n \lambda_m > 0$$

aus der Math.:
positiv definite quadr. Form

$A_{nn} > 0 \quad \forall n$

$A_{nn}A_{mm} - (A_{nm})^2 > 0 \quad \forall n \neq m$

$$\rightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\Big|_{V,N} > 0 \qquad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\Big|_{S,N} > 0$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\Big|_{V,N} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\Big|_{S,N} - \left[\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\Big|_{N}\right]^2 > 0$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\Big|_{V,N} = \frac{\partial T}{\partial S}\Big|_{V,N} > 0$$

$$\frac{1}{C_V} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} > 0 \qquad \rightarrow C_V > 0$$

analog: κ_S folgt aus $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\Big|_{S,N} > 0$

κ_T folgt aus $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\Big|_{T,N} > 0$

Stabilitätsbedingungen gelten sehr allgemein, sie werden in der Natur bei Phasenübergängen verletzt

4.4 Phasenübergänge

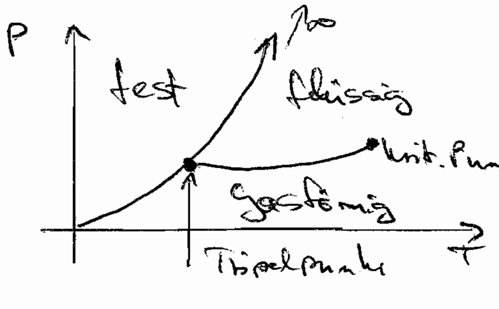
(A) einkomponentige Systeme (keine Gemische)

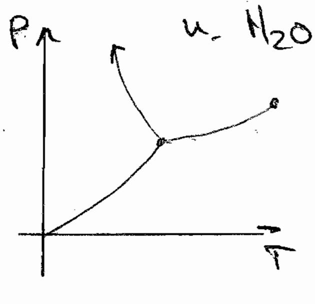
$\rightarrow N, \mu$ [nicht N_i μ_i]

Def. Phase = Teil eines thermodyn. Systems, der physikalisch und chemisch homogen ist

Bsp.: Aggregatzustände

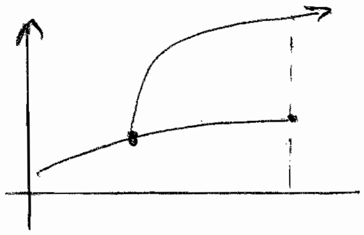
Gegen-Bsp.: (flüssige) Milch – Emulsion aus Fett u. H_2O





Anomalie des Wassers

CO_2:



Gesamtentropie des Systems

$$S(U,V,N) = S_g(U_g, V_g, N_g) + S_l(U_l, V_l, N_l)$$

g: gas
l: flüssig (liquid)

$\rightarrow T_g = T_l \quad p_g = p_l \quad \mu_g = \mu_l$ GG-Bedingungen

$\mu = \mu(p,T)$

$\rightarrow \mu_g(p,T) = \mu_l(p,T)$

$\boxed{p = p(T)}$ grenzfunktion

(nur ein parameter kann unabhängig sein, um GG-Bed. zu erfüllen)

Gibbs-Duhem $G(T,p,N) = \mu N$

spez. ZG $x = \frac{X}{N}$ (X extensiv)

u, s, m

$\rightarrow g_g(p,T) = g_l(p,T)$

am Tripelpunkt: $\mu_g(p,T) = \mu_l(p,T) = \mu_f(p,T)$

$\rightarrow$ 1 Punkt

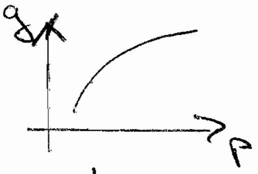
Abhängigkeit der spez. FG innerhalb einer Phase

$$dG = -SdT + V dp + \mu dN$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\Big|_p = -\frac{\partial s}{\partial T}\Big|_p = -\frac{c_p}{T} < 0$$

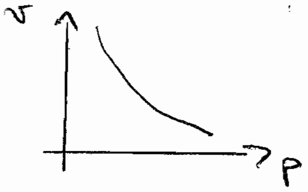
→ g bei p fest: konkave Fkt. der Temperatur

$$\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\Big|_T = \frac{\partial V}{\partial p}\Big|_T = -v\varkappa_T < 0$$



→ g bei T konkave Fkt. des Drucks

$$v = \frac{\partial g}{\partial p}\Big|_T$$ → konstruktion von $v(p)$ bei festem T

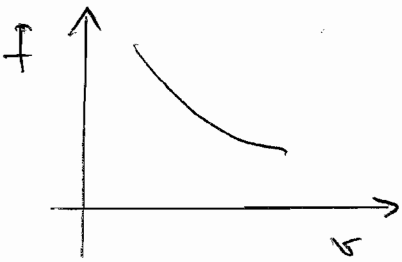


$$\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\Big|_v = -\frac{\partial s}{\partial T}\Big|_v = -\frac{c_v}{T} < 0 \qquad (*)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\Big|_T = -\frac{\partial p}{\partial v}\Big|_T = \frac{1}{v\varkappa_T} > 0 \qquad (**)$$

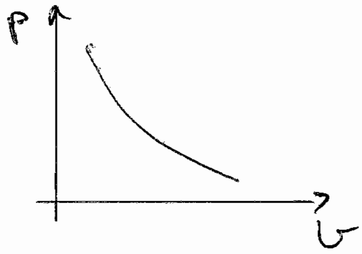
(*) → f bei v fest konkave Fkt $f(T)$

(**) → f bei T fest konvexe Fkt $f(v)$



$$p = -\frac{\partial f}{\partial v}$$

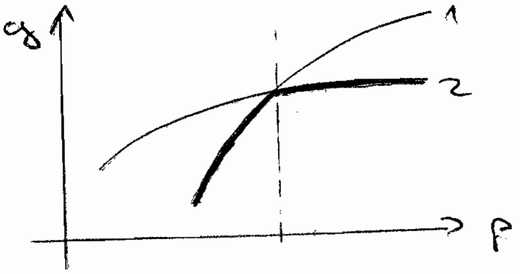
→ konstr. von $p(v)$ bei T fest



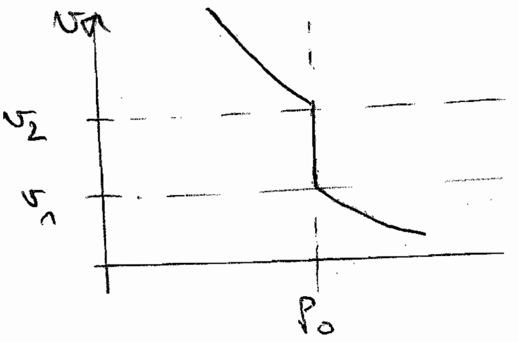
Phasenübergänge 1. Art

jetzt: 2-Phasen-System

selbe Überlegungen wie oben können auch für 2. Phase angestellt werden



g bei p_0 nicht ~~stetig~~ diffbar



Sprung in $v = \frac{\partial g}{\partial p}\Big|_T$

Bsp.: van-der-Waals-Gas (wechselwirkende Teilchen)

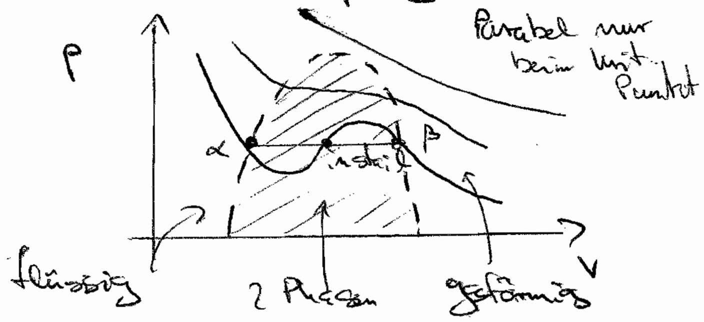
$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right)\left(V - Nb\right) = N k_B T$$

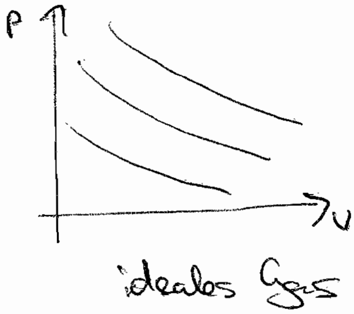
innerer Druck

Eigen-Volumen der Gasteilchen

$p_{real} < p_{ideal}$

$$\rightarrow V^3 - \left[b + \frac{k_B T}{p}\right] N V^2 + N^2 a V - N^3 a b = 0$$



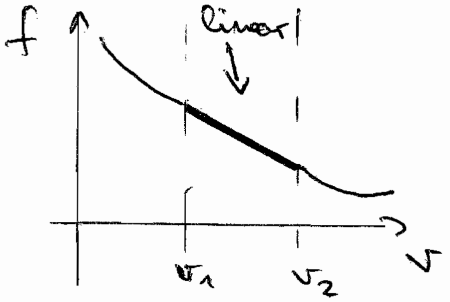


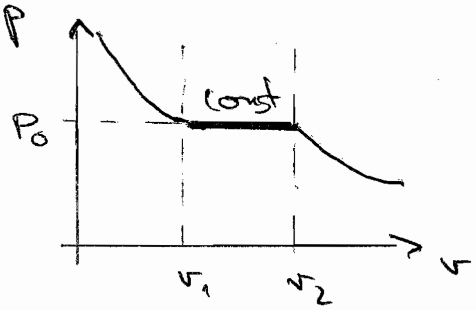
ideales Gas

$F = g - pV \quad = F(T,V)$

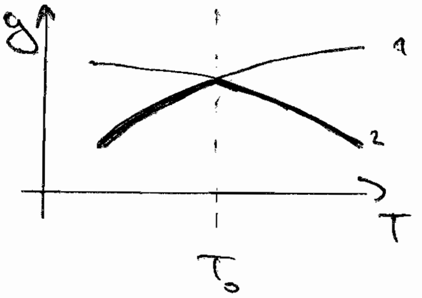
→ T fest → $p = \text{const}$ bei Koexistenz der beiden Phasen

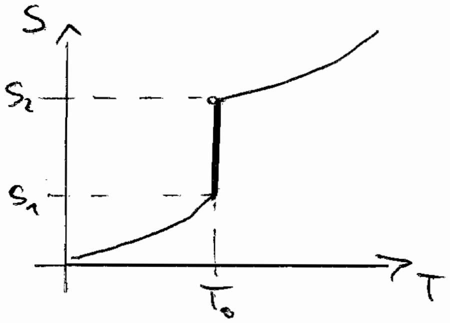
→ $f(v)$ linear da $p = \frac{\partial f}{\partial v}\Big|_T$





p fest





Was passiert am Phasenübergangspunkt?

$T = T_0$:

$$\frac{\partial g_1}{\partial T}\Big|_p > \frac{\partial g_2}{\partial T}\Big|_p \Longleftrightarrow -\frac{\partial g_1}{\partial T}\Big|_p < -\frac{\partial g_2}{\partial T}\Big|_p$$

$$s_1 < s_2$$

$$(s_2 - s_1) > 0$$

→ $q_{12} := T(s_2 - s_1) > 0$ Übergangs-Umwandlungswärme

Vom Anfang der NL: $\mu_1(p,T) = \mu_2(p,T) \rightarrow g_1(T,p) = g_2(T,p)$

$$dg_1 = -s_1\, dT + v_1\, dp = -s_2\, dT + v_2\, dp = dg_2$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

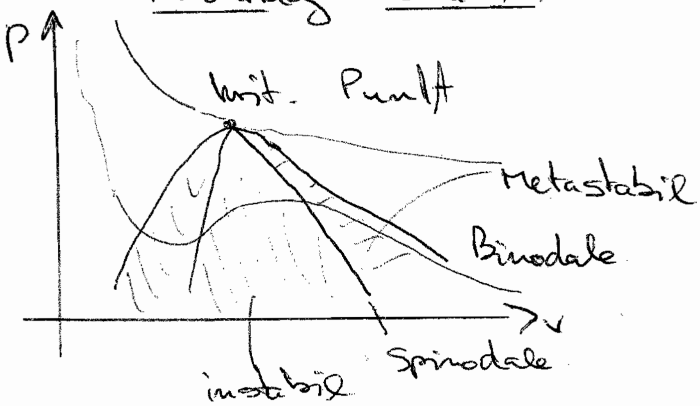
$T \to T_0$:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}}$$

Clausius-Clapeyron-Glg.

12.12.07

Nachtrag Stabilität:



Mehrkomponentige Systeme

$\mu, N \to \mu_i, N_i$

$$\mu_i = -T \frac{\partial S}{\partial N_i}\Big|_{U,V,\{N_{j\neq i}\}}$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$ 1. HS

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i$$ Gibbs-Duhem $\to g = \sum_i \mu_i N_i$

Gibbsche Phasenregel

Bedingungen für Gg: $p_1 = p_2$ $T_1 = T_2$

$\mu_{i1} = \mu_{i2}$ $\forall i$

also
$$\left.\begin{matrix} \mu_1^{(1)} = \dots = \mu_1^{(r)} \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ \mu_n^{(1)} = \dots = \mu_n^{(r)} \end{matrix}\right\updownarrow \text{ n Stoffkomponent.}$$

$\longleftrightarrow$

r-1 Bedingung/komponente

→ $n(r-1)$ Bedingungen ; c = Konzentrationen

Zahl der Variablen: $T, p, c_1^{(1)} \dots, c_{n-1}^{(1)}, \dots c_1^{(r)}, \dots c_{n-1}^{(r)}$

kein c_n, sondern nur c_{n-1}, da Gesamtkonzentration immer erhalten ist

→ $2 + (n-1)r$ Variablen

→ Zahl der Variablen, die veränderbar

$\boxed{f = 2 + n - r}$ Gibbsche Phasenregel

Bsp.

(i) einkomponentig ($n = 1$) H_2O

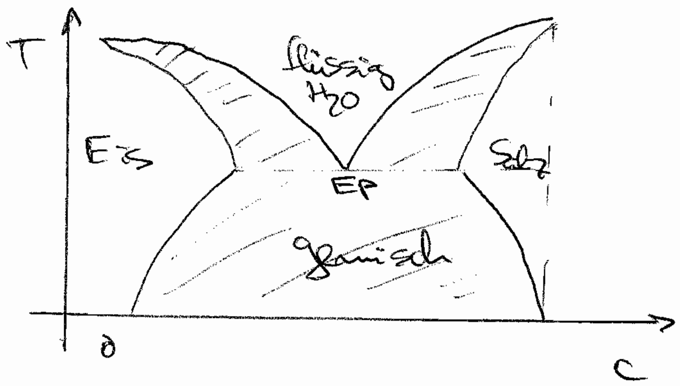
Phasen	FG	
$r=1$	$f=2$	p,T frei
$r=2$	$f=1$	$p = p(T)$ Grenzkurve
$r=3$	$f=0$	Tripelpunkt

(ii) Zweikomponentig $(n=2)$

Mischung NH_4Cl und H_2O
(Salmiak, E510)

Phase : Wasserdampf, Flüssigkeitsgemisch, Eis, Salz

# Phase	FG		
$r=1$	$f=3$	p, T, c	
$r=2$	$f=2$	p, T	$c=c(p,T)$
$r=3$	$f=1$	z. B. T variabel	
$r=4$	$f=0$	Eutekt. Punkt	



Klassifizierung der Phasenübergänge

(i) PÜ 1. Art

$\mu_1(p,T)=\mu_2(p,T)$ stetig $\rightsquigarrow$ $g_1(p,T)=g_2(p,T)$

allg. $g(y,T)$

$$dg=\frac{\partial g}{\partial T}\Big|_y dT+\frac{\partial g}{\partial y}\Big|_T dy$$

$$s=-\frac{\partial g}{\partial T}\Big|_y \qquad x=\frac{\overline{X}}{n}=\frac{\partial g}{\partial y}\Big|_T$$ nicht notw. stetig

1. Ableitungen charakterisieren den Phasenübergang

PÜ 1 Art = diskontinuierlicher PÜ

(→ Sprung in 1 Ableitung)

Sprung in s

→ Umwandlungswärme

(ii) kontinuierliche PÜ

$$\frac{\partial g}{\partial y}\bigg|_T \, , \; \frac{\partial g}{\partial T}\bigg|_y \quad \text{stetig}$$

$\rightarrow s_1 = s_2$ $\quad x_1 = x_2$ $\quad$ spez. extensive Größe gleich

keine Umwandlungswärme

$$\frac{\partial s_1}{\partial T}\bigg|_p dT + \frac{\partial s_1}{\partial p}\bigg|_T dp = \frac{\partial s_2}{\partial T}\bigg|_p dT + \frac{\partial s_2}{\partial p}\bigg|_T dp$$

$$\frac{\partial s}{\partial T}\bigg|_p = \frac{c_p}{T} \qquad \frac{\partial s}{\partial p}\bigg|_T = -\frac{\partial v}{\partial T}\bigg|_p = -v\alpha_p$$

$$\frac{c_{p_1}}{T} dT - v\alpha_{p_1} dp = \frac{c_{p_2}}{T} dT - v\alpha_{p_2} dp$$

$$c_{p_2} - c_{p_1} = Tv(\alpha_{p_2} - \alpha_{p_1}) \frac{dp}{dT}$$

$$\rightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta c_p}{Tv\,\Delta\alpha_p}}$$ 1. Ehrenfestsche Gleichung

$\hat{=}$ Clausius-Clapeyron

$v_1 = v_2$

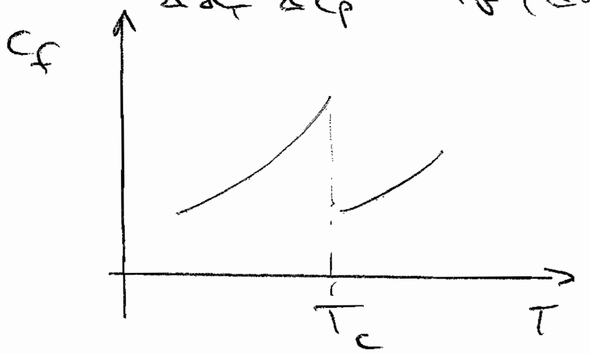
$$\frac{\partial v_1}{\partial T}\Big|_p dT + \frac{\partial v_1}{\partial p}\Big|_T dp = \frac{\partial v_2}{\partial T}\Big|_p dT + \frac{\partial v_2}{\partial p}\Big|_T dp$$

$$\frac{\partial v}{\partial p}\Big|_T = - v \varkappa_T$$

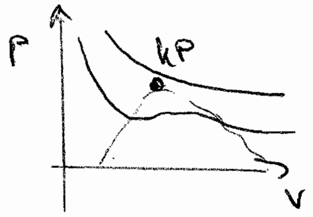
$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \alpha_p}{\Delta \varkappa_T}}$$ 2. Ehrenfestsche Gleichung

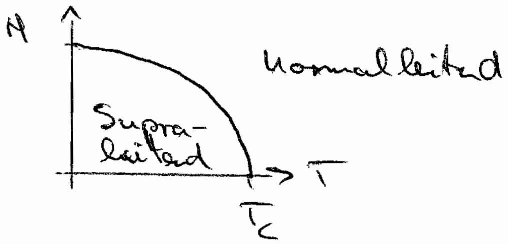
→ Zusammenhänge der Sprünge

$$\Delta \varkappa_T \, \Delta c_p - T v \, (\Delta \alpha_p)^2 = 0$$

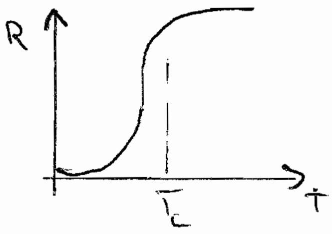


PÜ am krit. Pkt = kontinuierlicher PÜ



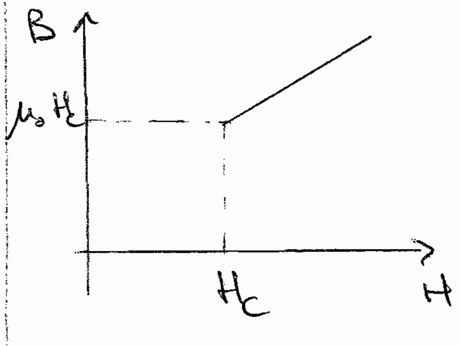


Bsp. Supraleitung



Meissner-Ochsenfeld : B = 0

große Magnetfelder zerstören Supraleitung



$$m_s = -\mu_0 H$$

$$m_n = (\mu - 1)\mu_0 H$$

$$\approx 0$$

Phasenübergang: normalleitend/supraleitend

$$H_{gk}(T) = H_c\left[1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right]$$ Näherung der Grenzkurve

$\mu_n = \mu_s$ gleichsetzung für Beschreibung Phasenübergang

$$\Rightarrow -s_n\,dT - m_n\,dH = -s_s\,dT - m_s\,dH$$

$$-(s_n - s_s) = (m_n - m_s)\frac{dH}{dT}$$

$$\frac{dH}{dT} \approx -\frac{q_{12}}{\mu_0 T H_{gk}}$$

$$\rightarrow q_{12} = 2\mu_0 H_c^2\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\left[1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right]$$

für $T = T_c$ $q_{12} = 0$ kont. Pü

$T < T_c$ $q_{12} \neq 0$ Pü 1. Art

Änderung der Wärmekapazität

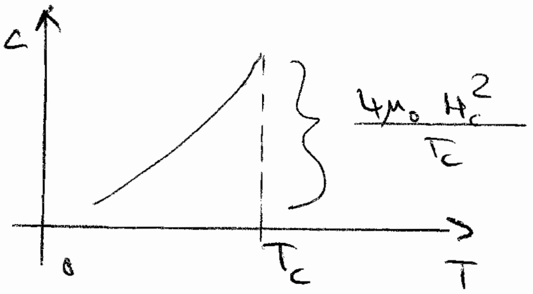
$$[c_n - c_s] = T\,\frac{\partial(s_n - s_s)}{\partial T}\bigg|_{gk}$$

$$= T\,\frac{\partial}{\partial T}\left[\mu H_c\left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right)\frac{dH}{dT}\right]_{gk}$$

$$= \frac{2\mu_0 H_c^2}{T_c}\left[\frac{T}{T_c} - \frac{3T^3}{T_c^3}\right]$$

am krit. Pkt.:

$$[c_n - c_s]_{T=T_c} = -\frac{4\mu_0 H_c^2}{T_c}$$



Differenz d. spez. freien Enthalpien:

$$dg = -s\,dT - m\,dH$$

$$g_n(T,H) - g_n(T,0) = -\int_0^H m\,dH \approx 0$$

$$g_s(T,H) - g_s(T,0) = \frac{\mu_0}{2}H^2$$

auf der Grenzkurve:

$$g_s(T, H_{gk}) = g_n(T, H_{gk})$$

$$\to g_s(T,0) = g_n(T,0) - \underbrace{\frac{\mu_0}{2}H_{gk}^2(T)}_{\text{Kondensations-energie}}$$

im Nullfeld: $g_s < g_n$

<u>Ordnungsparameter</u> (order parameter)

= physik. Größen, die am krit. Pkt unbestimmt ist

Bsp.: van-der-Waals-Gas: $\Delta\rho = \rho_l - \rho_g$

$\Delta v = v_l - v_g$

Ferromagnet: spontane Magnetisierung

Supraleiter: Energielücke im $1e^-$ Anregungsspektrum

Ginzburg-Landau-Theorie

Ordnungsparameter $\vec{\eta}$ i.A. Vektor z.B. $\vec{M}$

F minimiert für $\eta = 0$ $T > T_c$

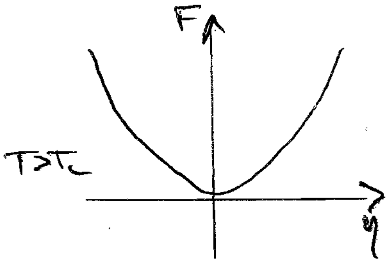
$\eta \neq 0$ $T < T_c$

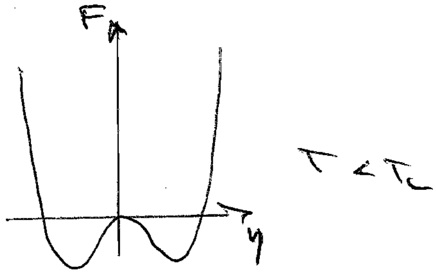
$$F(T,\eta) = F_0(T) + \alpha_2(T)\,|\eta|^2 + \alpha_4(T)\,|\eta|^4 + \ldots$$

Wahl von $\alpha_2(T)$:

für $T \geq T_c$ F_{min} nur für $|\eta| = 0 \rightarrow \alpha_2(T) > 0$

für $T < T_c$ F_{min} nur für $|\eta| > 0 \rightarrow \alpha_2(T) < 0$





$$\alpha_2(T) = \alpha_0\,(T-T_c)$$

$$\alpha_0 = \alpha_0(T)$$

Wahl von $\alpha_4(T)$:

$\alpha_4(T) > 0$ wg. globaler Stabilität

Extrema der freien Energie:

$$\frac{dF}{d\eta} = 0 = 2\alpha_2(T)\,\eta + 4\alpha_2(T)\,\eta^3$$

$\rightarrow \eta = 0$ $\rightarrow \eta = \pm\sqrt{-\frac{\alpha_2}{2\alpha_4}}$

$\rightarrow \eta = 0$

$\alpha_2 > 0$

$T > T_c$

$\rightarrow F = F_0(T)$

$\alpha_2 < 0$

$T < T_c$

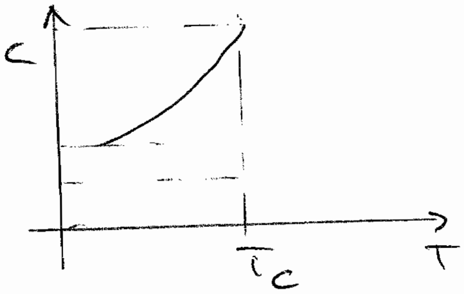
$$\eta = \pm\sqrt{\frac{\alpha_0(T_c-T)}{2\alpha_4}} \quad \eta \sim (T-T_c)^{1/2}$$

$$F = F_0(T) - \frac{\alpha_0^2\,(T-T_c)^2}{2\alpha_4}$$

→ Sprung der Wärmekap.

$$c = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \qquad \frac{\partial \alpha_0}{\partial T} \approx 0 \qquad \frac{\partial \alpha_4}{\partial T} \approx 0$$

$$\Delta c = \frac{T_c\,\alpha_0^2}{2\alpha_4}$$



14.12.07

Universalität

nahe am kritischen Punkt sind die physikalische Eigenschaften eines Vielteilchensystems unabhängig von den mikroskopischen Details des Systems.

Ursache + Divergenz der Korrelationsfunktion am krit. Punkt.

Erinnerung:

$$C_{ij} = \langle A_i A_j\rangle - \langle A_i\rangle\langle A_j\rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\lambda_i\partial\lambda_j}$$

$$Z = Tr\left[\exp\left[-\sum_i \lambda_i A_i\right]\right]$$

Bsp.: Spin-System $c_{ij} = \langle S_i S_j\rangle - \langle S_i\rangle\langle S_j\rangle$ Spins am Platz i,j

Dichte $\hat{A}_i = \hat{n}(\vec{r})$ $\hat{N} = \int d^3r\, \hat{n}(\vec{r})$

$$c(\vec{r},\vec{r}\,') = \langle \hat{n}(\vec{r})\,\hat{n}(\vec{r}\,')\rangle - \langle \hat{n}(\vec{r})\rangle\langle n(\vec{r}\,')\rangle$$

$$\simeq c(|\vec{r}-\vec{r}\,'|) \xrightarrow[r\to\infty]{} 0$$

oft: $c(r) = \frac{c_0}{r} e^{-r/\xi(T)}$; $\xi(T)$ = Korrelationslänge

$\xi(T) \to \infty$

für $T \to T_c$

Kritische Exponenten

wie nähern sich physikal. Größen dem krit. Punkt?

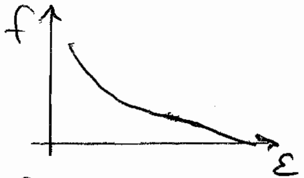
Entwicklungsparameter $\varepsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$

$f(\varepsilon) = A \cdot \varepsilon^{\lambda} [1 + B\varepsilon^{x} + \ldots]$ thermodyn. Fkt. f

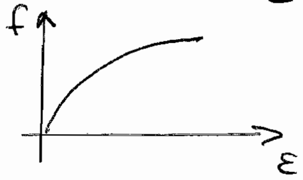
Def.: kritischer Exponent

$$\lambda = \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{\ln|(f(\varepsilon))|}{\ln|(\varepsilon)|}$$

$\lambda < 0$: $f \xrightarrow[\varepsilon\to 0]{} \infty$



$\lambda > 0$: $f \xrightarrow[\varepsilon\to 0]{} 0$



$\lambda = 0$: versch. Möglichkeiten

z.B. $f(\varepsilon) = A \ln(\varepsilon) + B$

$f(\varepsilon) = A + B e^{1/2}$

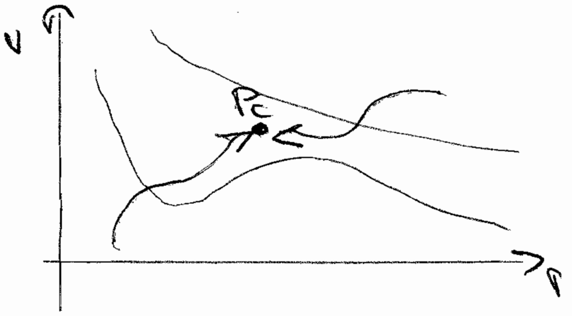
Def. $\lambda' = j + \lim \frac{\ln \frac{d^i f}{d\varepsilon^i}}{\ln|\varepsilon|}$; $\in \mathbb{N}$, kleinste Zahl, bei der $\frac{\partial^i f}{\partial \varepsilon^i}$ divergiert

Universalitätshypothese

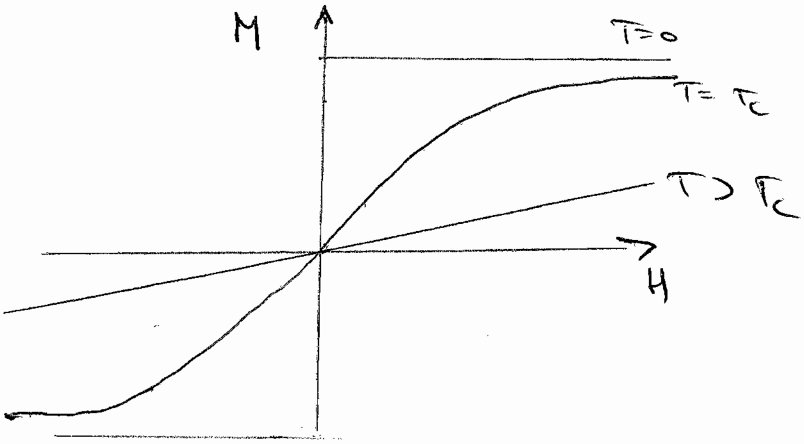
λ hängt nur ab von

- Dimension des Systems (räumliche Spin)
- Reichweite der Teilchen-Wechselwirkung

auf welchem Weg wird der krit. Punkt erreicht



→ versch. krit. Exponenten



(1) Wärmekapazität

$$C = \begin{cases} A'(-\varepsilon)^{-\alpha'} & T < T_c \\ A\,\varepsilon^{-\alpha} & T > T_c \end{cases}$$

Exp.: $\alpha = \alpha' \approx 0$

(2) Ordnungsparameter (Grad der Grenzkurve)

$$\frac{\Delta s}{s_c} = B(-\varepsilon)^{\beta} \qquad \frac{M_s(T)}{M_s(0)} = B(-\varepsilon)^{\beta}$$ spontane Magnetisierung

Dichte: $\Delta\rho = \rho_l - \rho_g$ Exp. $\beta \approx 0,35$

(3) Kompressibilität / Suszeptibilität

$$\varkappa_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\Big|_T = \frac{1}{\varrho}\frac{\partial \varrho}{\partial p}\Big|_T$$

[Steigung der Isotherme$]^{-1}$ im
$p\varrho$/HM-Diagramm

$$\chi_T = \frac{\partial M}{\partial H}\Big|_T$$

$$\frac{\varkappa_T}{\varkappa_{T_c}^0} = \begin{cases} c' \, (-\varepsilon)^{-\gamma'} & T < T_c \\ c \ \varepsilon^{-\gamma} & T > T_c \end{cases}$$

$$\frac{\chi_T}{\chi_{T_c}^0} = \begin{cases} c' \, (-\varepsilon)^{-\gamma'} & T < T_c \\ c \ \varepsilon^{-\gamma} & T > T_c \end{cases}$$

$$\chi_{T_c}^0 = \frac{c^*}{T_c} \quad ; \quad c^* = \frac{N_A \mu_0 \mu^2}{3 k_B}$$ Curie-Konstante

Suszeptibilitä eines idealen Gases

$\gamma \approx \gamma' \approx 1.3$

4) Grad der kritischen Isotherme $\quad p = p(v)$
$= p(\varrho)$

$$\frac{p - p_c}{p_c^0} = D \left| \frac{\varrho - \varrho_c}{\varrho_c} \right|^{\delta} \operatorname{sign}(\varrho - \varrho_c)$$

$T = T_c$
Exp. $4 \leq \delta \leq 5$

$p_c^0 = k_B T_c \varrho_c$ Druck d. idealen Gases bei T_c, ϱ_c

5) Korrelationslänge

$$\xi = \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\nu'} & T < T_c \\ \varepsilon^{-\nu} & T > T_c \end{cases}$$

Ungleichungen für die kritischen Exponenten

Lemma: falls $f(x) \sim x^{\lambda_1}$, $g(x) \sim x^{\lambda_2}$

und $|f(x)| \leq |g(x)|$ für $|x| < 1$, dann

$$\lambda_1 \geq \lambda_2$$

Beweis: $|f(x)| \leq |g(x)|$

$$\rightarrow \ln|f(x)| \leq \ln|g(x)|$$

$$|x| < 1 \rightarrow \ln|x| < 0$$

$$\rightarrow \frac{\ln|f(x)|}{\ln|x|} \geq \frac{\ln|g(x)|}{\ln|x|}$$

$$\lambda = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\ln|f(\varepsilon)|}{\ln|\varepsilon|} \rightarrow \lambda_1 \geq \lambda_2$$

Rushbrook-Ungleichung

$$\boxed{\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2}$$

Beweis: $\chi_T (C_H - C_M) = \mu_0 V T \beta_H^2$

$$\beta_P = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_P$$

$$\beta_H = - \frac{\partial M}{\partial T}\Big|_H$$

$$\dots = \mu_0 V T \left[\frac{\partial M}{\partial T}\Big|_H\right]^2 \cdot \frac{1}{\chi_T}$$

$$M \sim (-\varepsilon)^\beta$$

$C_M \geq 0$

$$C_H \geq \mu_0 V T \left[\frac{\partial M}{\partial T}\Big|_H\right]^2 \cdot \frac{1}{\chi_T}$$

$$\frac{\partial M}{\partial T} \sim (-\varepsilon)^{\beta - 1}$$

$(-\varepsilon)^{-\alpha'}$

$-\alpha' \leq 2(\beta-1)+\gamma'$ □

Griffith-Ungleichung: $\alpha+\beta(1-\delta)\geq 2$

Widom-Ungleichung: $\gamma' \geq \beta(\delta-1)$

Nolting Bd 4
Kap. 4.2.4

Skalenhypothese

Def.: Eine Funktion $f(x)$ ist homog. vom grad n, falls $f(\lambda x)=\lambda^n f(x)$ $\forall \lambda \in \mathbb{R}$

$\forall x_0 \neq 0: \quad x=\lambda_x x_0$, sodass $f(x)=\lambda_x^n f(x_0)$

Skalentransformation

Def.: Eine Fkt $f(x,y)$ ist eine verallgemeinerte homog. Fkt, falls $f(\lambda^a, \lambda^b y)=\lambda f(x,y)$ $\forall \lambda \in \mathbb{R}$
$a, b \in \mathbb{R}$

Bsp: $f(x,y)=x^2+3y^5$

$a=1/2 \quad b=1/5$

Homogenitätspostulat

Der krit. Anteil der freien Enthalpie $g(T,y)$ ist eine verallgemeinerte homogene Fkt.

$$\boxed{g(\lambda^{a_\varepsilon}\varepsilon, \lambda^{a_y} y)=\lambda \frac{\partial}{\partial y} g(\varepsilon, y)}$$

diff $\frac{\partial}{\partial y}$:

$$\lambda^{a_y}\frac{\partial}{\partial(\lambda^{a_y} y)} g(\lambda^{a_\varepsilon}\varepsilon, \lambda^{a_y} y)=\lambda\frac{\partial}{\partial y} g(\varepsilon, y)$$

$\partial g/\partial y = -X$

(*) $\lambda^{a_y} X(\lambda^{a_\varepsilon}\varepsilon, \lambda^{a_y} y)=\lambda X(\varepsilon, y)$

$\partial g/\partial H = -M \quad \frac{\partial g}{\partial p} = V$

für $y=0$ in $(*)$:

$$X(\lambda^{a_\varepsilon}\varepsilon, 0) = \lambda^{1-a_y} X(\varepsilon, 0)$$

gilt $\forall \lambda$, wählen $\lambda(-\varepsilon)^{-1/a_\varepsilon}$

$$\rightarrow X(\varepsilon, 0) = -\varepsilon^{\frac{1-a_y}{a_\varepsilon}} X(-1, 0)$$

$$\rightarrow \boxed{\beta = \frac{1-a_y}{a_\varepsilon}}$$

für $\varepsilon=0$ in $(*)$:

$$X(0, y) = \lambda^{a_y-1} X(0, \lambda^{a_y} y)$$

wähle $\lambda = y^{-1/a_y}$

$$X(0, y) = y^{\frac{1-a_y}{a_y}} X(0, 1)$$

$$\rightarrow \delta = \frac{a_y}{1-a_y}$$

2-faches Differenzieren nach y:

$y=0$, Wahl von $\lambda \rightarrow \gamma = \gamma' = \frac{2a_y-1}{a_\varepsilon}$

2-faches Differenzieren nach ε:

$y=0$, Wahl von $\lambda \rightarrow \alpha = \alpha' - \frac{2a_\varepsilon-1}{a_\varepsilon}$

$$\rightarrow \alpha' = 2 - \beta(1+\delta)$$

$$\gamma' = \beta(\delta-1)$$

$$\alpha' - \gamma' + 2\beta = 2$$

nicht behandelt - Feldtheoretisch → Bilanzgleichung

Wärmeleitungsgleichungen

19.12.07

5. Ideale Quantengase

= Systeme von N nicht-wechselwirkende ununterscheidbare Teilchen

$$Z_N = \frac{1}{N!} \boxed{Z_1^N} \quad (\text{naiv})$$

ist <u>nicht</u> richtig

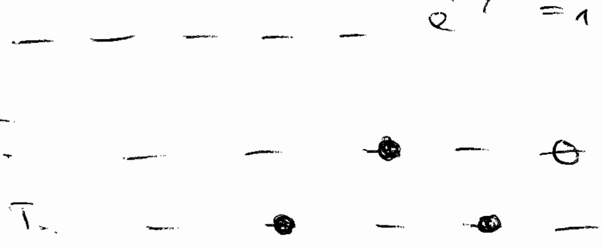
Annahme, die naiv gemacht wird:

Teilchen immer in verschiedenen 1-Teilchen-Zuständen

Bsp.: E = 0 $e^{-\beta E} = 1$

unterscheidbare T.

ununterscheidbare T.



$Z_2 = 5 \cdot 5$

$Z_2 = \frac{1}{2!} 5 \cdot 5$

$= \underline{12.5}$ ↯

muss mind. ganze Zahl sein

Wie muss ich korrekt abzählen:

11000	10100	10010	10001	01100
01010	01001	00110	00101	00011
20000	02000	00002	00002	00200

$Z = 15$

de-Broglie-Wellenlänge

erinnern: ideales gas $Z_1 = \frac{V}{\lambda_T^3}$

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \qquad \frac{p^2}{2m} \sim k_B T$$

Wenn $Z_1 \gg N$:

2 Teilchen in demselben 1-Teilchen-Zustand vernachlässigbar

$$\lambda_T^3 << \frac{V}{N} = v$$

→ Quanteneffekte wichtig bei $\lambda_T \approx v^{1/3}$

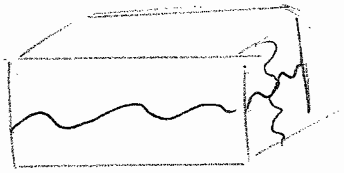
5.1 Quantenmechanische Beschreibung von N-Teilchen Systemen

für ideale Gase $\hat{H}$ bekannt.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}$$

Bsp zur Verdeutlichung:

1 Teilchen im Kasten : $V = L^3$



period. RB

→ ebene Welle

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{x}) = \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \vec{x}}$$

$$E_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \qquad \vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} (n_1, n_2, n_3)$$

Spin s : magnet QZ m_s (2S+1 Werte)

→ $|p\rangle = |\vec{p}\rangle \, |m_s\rangle$ vollst. Satz von QZ für 1 Teilchen im Kasten

Allgemein:

$\hat{H}_1^{(i)} \, |\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle = E_{\alpha_i} \, |\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle$ α_i: vollst. Satz von QZ

$H_1^{(i)}$ 1-Teilchen-$\hat{H}$

i: Nummerierung der Teilchen

↳ nicht erlaubt für ununterscheidbare Teilchen.

kann als Rechenhilfe gemacht werden, es muss aber sichergestellt werden, dass am Ende für Erwartungswerte von i unabhängige Ausdrücke stehen

Zuerst aber:

N unterscheidbare Teilchen

$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}_1^{(1)} \otimes \mathcal{H}_1^{(2)} \otimes \dots \mathcal{H}_1^{(N)}$ Produktraum

$|\varphi_N\rangle = |\varphi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}\rangle = |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle \, |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle$

Bsp. N=2

$|\varphi_2\rangle = \sum_{ij} a_{ij} \, |\varphi_i^{(1)}\rangle \, |\varphi_j^{(2)}\rangle$ $a_{ij} \in \mathbb{C}$

$|\varphi_i^{(1)}\rangle \in \mathcal{H}_1$

$|\varphi_j^{(2)}\rangle \in \mathcal{H}_1^{(2)}$

- Zz. $\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle$ Skalarprodukt
- $\langle a_{n'} b_{m'} | a_n b_m \rangle = \delta_{nn'} \delta_{mm'}$ Orthonormalität
- $\sum_{nm} |a_n b_m\rangle\langle a_n b_m| = 1_2$

$$|\psi_2\rangle = \sum_{ijnm} a_{ij}\, c_n^i\, d_m^j \, |a_n^{(1)}\rangle\, |b_m^{(2)}\rangle$$

$$= \sum_{nm} \gamma_{nm}\, |a_n^{(1)}\rangle\, |b_m^{(2)}\rangle$$

Wahrscheinlichkeitsinterpretation:

$|\gamma_{nm}|^2$ = Wk$_1$ Teilchen 1 in $|a_n^{(1)}\rangle$ und Teilchen 2 im $|b_m^{(1)}\rangle$ anzutreffen

$$\hat H_2 = \hat H_1^{(1)} \otimes \mathbb{1}^{(2)} + \mathbb{1}^{(1)} \otimes \hat H_1^{(2)} + \hat H_2^{(1,2)}$$

N ununterscheidbare Teilchen

$|\psi_N^{(\pm)}\rangle = |\varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)}$ bestimmte Kombinationen von 1-Teilchen-Zuständen

$$= \hat O\, |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\, \varphi_{\alpha}^{(2)} \dots \varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle$$

$$= \hat O\, |\psi_N\rangle$$

Erwartungswerte:

- notwendig N-Teilchen-Operator
- Vertauschen der unphysik. Nummerierung darf EW nicht verändern:

$$\langle \dots \varphi_{\alpha_i}^{(i)} \dots \varphi_j^{(j)} \dots | \hat A_N | \dots \varphi_{\alpha_i}^{(i)} \dots \varphi_{\alpha_j}^{(j)}$$

$$\overset{!}{=} \langle \dots \varphi_{\alpha_i}^{(j)} \dots \varphi_{\alpha_j}^{(i)} \dots | \hat A_N | \dots \varphi_{\alpha_i}^{(j)} \dots \varphi_{\alpha_j}^{(i)} \rangle$$

Transpositionsoperator

$$\hat P_{ij} \, |\ldots \varphi^{(i)}_{\alpha_i} \ldots \varphi^{(j)}_{\alpha_j} \rangle = |\ldots \varphi^{(j)}_{\alpha_i} \ldots \varphi^{(i)}_{\alpha_j} \rangle$$

vertauscht i und j

beliebige $\hat P_{ij}$ nicht vertauschbar

$$\hat P_{ij}^2 = 1 \quad \rightarrow \hat P_{ij} = \hat P_{ij}^{-1} = \hat P_{ij}^{+}$$

Permutationsop.: $\hat{\mathcal{P}} \, |\varphi^{(1)}_{\alpha_1} \varphi^{(2)}_{\alpha_2} \ldots \varphi^{(N)}_{\alpha_N} \rangle = |\varphi^{(i_1)}_{\alpha_1} \varphi^{(i_2)}_{\alpha_2} \ldots \rangle$

$\hat{\mathcal{P}}^{+} = \hat{\mathcal{P}}^{-1}$ i. A. nicht hermitesch

$$\langle \varphi_N | \hat A_N | \varphi_N \rangle \overset{!}{=} \langle \varphi_N | \hat P_{ij}^{+} A_N \hat P_{ij} | \varphi_N \rangle$$

$$\langle \varphi_N | \hat A_N | \psi_N \rangle \overset{!}{=} \langle \varphi_N | \hat P_{ij}^{+} \hat A_N \hat P_{ij} | \psi_N \rangle$$

da $\langle \varphi_N | \hat A_N | \psi_N \rangle = \frac{1}{4} \{ \langle \varphi_N + \psi_N | \hat A_N | \varphi_N + \psi_N \rangle$

$- \{ \langle \varphi_N - \psi_N | \hat A_N | \varphi_N - \psi_N \rangle$

$+ i \, \langle \quad \cdot \; — \quad \rangle$

$- i \, \langle \quad - \; —— \quad \rangle$

$$\rightarrow \hat A_N = \hat P_{ij}^{+} \hat A_N \hat P_{ij}$$

$$\rightarrow [\hat A_N , \hat P_{ij}] = 0 \qquad \forall \, i, j$$

$$[\hat A_N , \hat{\mathcal{P}}] = 0$$

erlaubte Zustände?

$$|\varphi_N\rangle\langle\varphi_N| = \hat P_{ij}^{+} |\varphi_N\rangle\langle\varphi_N| \hat P_{ij} = |\hat P_{ij} \varphi_N\rangle\langle \hat P_{ij} \varphi_N|$$

$|\varphi_N\rangle , |P_{ij} \varphi_N\rangle$ spannen denselben Unterraum auf

$\rightarrow \hat{P}_{ij} |\psi_N\rangle = \lambda_{ij} |\psi_N\rangle$; $|\psi_N\rangle$ ist EZ zu $\hat{P}_{ij}$

$\lambda_{ij} = \pm 1$ wg. $P_{ij} = P_{ij}^{-1}$

$$\boxed{\hat{P}_{ij} |\psi_N^{(\pm)}\rangle = \pm |\psi_N^{(\pm)}\rangle}$$

Die Zustände eines Systems ununterscheidb. Teilchen sind unter Vertauschung zweier Teilchen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch

Eigenschaften der $|\psi_N^{(\pm)}\rangle$

- $[\hat{H}_N, \hat{P}_{ij}] = 0$ $\hat{U}_N(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_N(t-t_0)}$

  $\rightarrow [\hat{U}_N, \hat{P}_{ij}] = 0$ Symmetriecharacter für alle t erhalten

- $\langle\psi_N^{(+)}|\psi_N^{(-)}\rangle = \langle\psi_N^{(+)}|\hat{P}_{ij}^{+}\hat{P}_{ij}|\psi_N^{(-)}\rangle$

  $= -\langle\psi_N^{(+)}|\psi_N^{(-)}\rangle = 0$

  orthogonal

- $\langle\psi_N^{(+)}|\hat{A}_N|\psi_N^{(-)}\rangle = 0$

  d.h. es existiert keine Observable, die $|\psi_N^{(+)}\rangle$ in $|\psi_N^{(-)}\rangle$ abbilden kann

- alle Zustände eines Systems identischer Teilchen sind entweder symmetrisch oder antisymmetrisch

  $\mathcal{H}_N^{(+)} : |\psi_N^{(+)}\rangle \in \mathcal{H}_N$ $\mathcal{H}_N^{(-)} : |\psi_N^{(-)}\rangle \in \mathcal{H}_N$

  getrennte Räume

Konstruktion der $|\varphi_N^{(\pm)}\rangle$

aus Produktzuständen $|\varphi_N\rangle = |\varphi_{\alpha_1} \ldots \varphi_{\alpha_N}\rangle$

$$= |\varphi_{\alpha_1}\rangle \ldots |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle$$

Basis des $\mathcal{H}_N$

Gesucht: (Anti)Symmetrisierungs-operator

$$S_N^{\pm} = \frac{1}{N!} \sum_{P} (\pm)^{p} \hat{P}$$

$$\hat{S}_N^{\pm} : \mathcal{H}_N \longrightarrow \mathcal{H}_N^{(\pm)}$$ Projektionsop.

d.h. $\hat{S}_N^{\pm} |\varphi_N\rangle = |\varphi_N^{(\pm)}\rangle$

$$\hat{S}_N^{\pm} |\varphi_N^{\pm}\rangle = |\varphi_N^{(\pm)}\rangle$$

$$\bullet \quad \left.\begin{array}{ll} {[\hat{S}_N^{\pm}]}^2 = \hat{S}_N^{\pm} & \text{idempotent} \\ {[\hat{S}_N^{\pm}]}^{+} = \hat{S}_N^{\pm} & \text{hermitesch} \end{array}\right\} \text{Projektionsoperator}$$

21.12.07

Spin-Statistik-Theorem

Siehe Pauli, Phys. Rev. 58, 716 (1940):

"Die Wellenfkt. eines Systems identischer Teilchen mit ganzzahligen Spin sind symmetrisch unter Vertauschung zweier Teilchen.

$S = 0, 1, 2, \ldots$ Bosonen $\mathcal{H}_N^{(+)}$ $|\varphi_N^{(+)}\rangle$

Photonen, Phononen, Cooper-Paare

^{23}Na ^{87}Rb ^{39}K Atome

Die Wellenfunktion eines Systems identischer Teilchen mit halbzahligen Spin sind anti-symmetrisch unter Vertauschung zweier Teilchen.

$S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots$ Fermionen $\mathcal{H}_N^{(-)}$ $|\varphi_N^{(-)}\rangle$

e^-, Protone, Neutronen

^{40}K - Atome

$$|\varphi_N^{(-)}\rangle = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} |\varphi_{\alpha_1}^{(1)} & \cdots & |\varphi_{\alpha_1}^{(N)}\rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ |\varphi_{\alpha_N}^{(1)} & \cdots & |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \end{vmatrix}$$ Slaterdeterminant

wenn zwei Zeilen / Spalten identisch: Det = 0

$\Leftrightarrow$ Pauli-Prinzip: Zwei identische Fermionen können nie in allen QZ übereinstimmen

Hilbert-Raum $\mathcal{H}_N^{(\pm)}$

erinnern: $\{|\varphi_{\alpha_i}\rangle\}$ vollst. ONS in $\mathcal{H}_1$

$\{|\varphi_N\rangle\}$ vollst. ONS in $\mathcal{H}_N$

Produktzustände $$|\varphi_N\rangle = \sum_{\alpha_1 \ldots \alpha_N} a_{\alpha_1 \ldots \alpha_N} \underbrace{|\varphi_{\alpha_1} \ldots \varphi_{\alpha_N}\rangle}_{|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle \ldots |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle}$$

$$a_{\alpha_1 \ldots \alpha_N} = \langle \varphi_{\alpha_1} \ldots \varphi_{\alpha_N} | \varphi_N \rangle$$

$$|\psi_N^{(\pm)}\rangle = \sum_{\alpha_1 \ldots \alpha_N} b_{\alpha_1 \ldots \alpha_N} |\varphi_{\alpha_1} \ldots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)}\rangle$$

$$b_{\alpha_1 \ldots \alpha_N} = {}^{(\pm)}\langle \varphi_{\alpha_1} \ldots \varphi_{\alpha_N} | \psi_N^{(\pm)} \rangle$$

Für Hilbertraumüberprüfung:

7.2. Skalarprodukt

$$\hat{S}_N|\varphi_N^{\pm}\rangle = |\varphi_N^{(+-)}\rangle$$

$$\langle^{(\pm)}\psi_{\beta}\ldots\psi_{\beta_N}|\varphi_{\alpha_1}\ldots\varphi_{\alpha_N}^{(\pm)}\rangle \overset{\downarrow}{=} \langle^{(\pm)}\psi_{\beta}\ldots\psi_{\beta_N}|\hat{S}_N^{\pm}|\varphi_{\alpha_1}\ldots\varphi_{\alpha_N}^{(\pm)}\rangle$$

$$\hat{S}_N|\varphi_N\rangle = |\varphi_N^{(\pm)}\rangle$$

$$= \langle\psi_{\beta}\ldots\beta_N|\varphi_{\alpha_1}\ldots\varphi_{\alpha_N}^{(\pm)}\rangle$$

$$= \frac{1}{N!}\sum_{P}(\pm 1)^{P}\left(\langle\psi_{\beta\ldots\beta_N}|\hat{P}|\varphi_{\alpha_1}\ldots\varphi_{\alpha_N}\rangle\right.$$

$$\ldots = \frac{1}{N!}\sum_{P}(\pm 1)^{P}\left(\langle\psi_{\beta_1}^{(1)}|\langle\psi_{\beta_2}^{(2)}|\ldots\langle\psi_{\beta_N}^{(N)}|\right)\hat{P}\left(|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle\ldots|\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle\right)$$

$$= \; = \frac{1}{N!}\sum_{\underset{\substack{\uparrow\\ \text{wirkt}\\ \text{auf } \alpha}}{P_\alpha}}(\pm)^{P}\hat{P}_\alpha\left[\langle\psi_{\beta_1}^{(1)}|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle\ldots\langle\psi_{\beta_N}^{(N)}|\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle\right]$$

$$= \hat{P}_\alpha\left[\delta_{\beta_1,\alpha_1}\;\ldots\;\delta_{\beta_N,\alpha_N}\right]$$

7.7. Vollständigkeit

s. Literatur

$$\sum_{\alpha_1\ldots\alpha_N}|\varphi_{\alpha_1}\ldots\varphi_{\alpha_N}^{(\pm)}\rangle\langle^{(\pm)}\varphi_{\alpha}\ldots\varphi_{\alpha_N}| = 1_N$$

7.7. Orthonormalität

$$\langle^{(\pm)}\varphi_{\alpha_1}\ldots\varphi_{\alpha_N}|\varphi_{\alpha_1}\ldots\varphi_{\alpha_N}^{(\pm)}\rangle = \frac{1}{N!}\sum_{P}(\pm 1)^{P}\Big(\langle\varphi_{\alpha_1}^{(1)}|\langle\varphi_{\alpha_2}^{(2)}|\ldots\langle\varphi_{\alpha_N}^{(N)}|\;\hat{P}\;|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle|\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle\ldots|\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle\Big)$$

$$= \frac{1}{N!}\prod_{i=1}^{N}\underset{\substack{\uparrow\\ \text{Permutation}\\ \text{der Teilchen}\\ \text{in } |\varphi_{\alpha_i}\rangle}}{n_{\alpha_i}!}$$

$n_{\alpha_i} = 0,1$ für Fermionen

n_{α_i} Besetzungszahl

→ Normierung

Normierung

$$C_- = \sqrt{N!}$$

$$C_+ = \sqrt{\frac{N!}{\prod_{i=1}^{N} n_{\alpha_i}!}}$$

Fock-Zustände / Besetzungszahlzustände

bei fest gegebener, diskreter 1-Teilchen-Basis $\{|\varphi_{\alpha_i}\rangle\}$ ist $|\psi_N^{(\pm)}\rangle$ vollständig durch Angabe der n_{α_i} bestimmt

$$|N; n_{\alpha_1}, n_{\alpha_2} \ldots n_{\alpha_N}{}^{(\pm)}\rangle = \frac{C_\pm}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^p \hat{\mathcal{P}} \Big[|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle \ldots$$
$$\ldots |\varphi_{\alpha_1}^{(j)}\rangle\, |\varphi_{\alpha_i}^{(j+1)}\rangle \ldots |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \Big]$$

$$\to \langle^{(\pm)} N; \ldots n_{\alpha_i} \ldots | N'; \ldots n'_{\alpha_i} \ldots^{(\pm)}\rangle = \delta_{NN'} \prod_i \delta_{n_{\alpha_i}, n'_{\alpha_i}}$$

$$\sum_{\alpha_1}\sum_{\alpha_2} \ldots \sum_{\alpha_N} |N; n_{\alpha_1} \ldots n_{\alpha_N}{}^{(\pm)}\rangle\langle^{(\pm)} N; n_{\alpha_1} \ldots n_{\alpha_N}| = \mathbb{1} \to \text{Fock-Raum}$$

n_{α_i} Häufigkeit, mit der 1-teilchen-Zustand $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$ in $|\psi_N^{(\pm)}\rangle$ vorkommt

$\sum_i n_{\alpha_i} = N$

$n_{\alpha_i} = 0, 1$ Fermionen

$n_{\alpha_i} = 0, 1, \ldots$ Bosonen

Zweite Quantisierung

Besetzungszahl <=> Besetzungszahl - Operator

$$\hat{n}_{\alpha_i} = \hat{a}^+_{\alpha_i}\, \hat{a}_{\alpha_i}$$

(Anti)Symmetrie der Zustände <=> (Anti) Kommutator - Relationen f. Erzeuger / Vernichter

Vakuumzustand : $|0\rangle$ $\qquad \langle 0|0\rangle = 1$

Erzeuger : $\hat{a}^+_\alpha$: $\mathcal{H}_N^{(\pm)} \longrightarrow \mathcal{H}_{N+1}^{(\pm)}$

Vernichter : $\hat{a}_\alpha$: $\mathcal{H}_N^{(\pm)} \rightarrow \mathcal{H}_{N-1}^{(\pm)}$

(i) Erzeuger

$$\hat{a}^+_\beta \,|\varphi_{\alpha_1} \cdots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)}\rangle = \sqrt{N+1}\,|\varphi_\beta\, \varphi_{\alpha_1} \cdots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)}\rangle$$

$$|\varphi_{\alpha_1} \cdots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\, \hat{a}^+_{\alpha_1}\, \hat{a}^+_{\alpha_2} \cdots \hat{a}^+_{\alpha_N}\, |0\rangle$$

Vertauschungsrelation:

$$\hat{a}^+_{\alpha_1}\, \hat{a}^+_{\alpha_2}\, \underbrace{|\varphi_{\alpha_3} \cdots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)}\rangle}_{\in \mathcal{H}_{N-2}^{(\pm)}} = \sqrt{N(N-1)}\,|\varphi_{\alpha_1}\, \varphi_{\alpha_2}\, \varphi_{\alpha_3} \cdots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)}\rangle$$

$$\hat{a}^+_{\alpha_2}\, \hat{a}^+_{\alpha_1}\, |\;.\; - \;\sim\; \rangle = \sqrt{N(N-1)}\,|\varphi_{\alpha_2}\, \varphi_{\alpha_1}\, \varphi_{\alpha_3} \cdots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)}\rangle$$

$$= \pm\sqrt{N(N-1)}\,|\varphi_{\alpha_1}\, \varphi_{\alpha_2}\, \varphi_{\alpha_3} \cdots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)}\rangle$$

$$[\hat{a}^+_{\alpha_1}, \hat{a}^+_{\alpha_2}]_\mp = \hat{a}^+_{\alpha_1}\, \hat{a}^+_{\alpha_2} \mp \hat{a}^+_{\alpha_2}\, \hat{a}^+_{\alpha_1} = 0$$

(ii) Vernichter $\langle^{(\pm)} \varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_N} | \hat{a}_j = \sqrt{N+1} \, \langle^{(\pm)} \varphi_j \varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_N} |$

$$\langle^{(\pm)} \varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_N} | = \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \hat{a}_{\alpha_N} \dots \hat{a}_{\alpha_1}$$

$$\hat{a}_j | 0 \rangle = | 0 \rangle$$

$$\boxed{[\hat{a}_{\alpha_1}, \hat{a}_{\alpha_2}]_{\mp} = ([\hat{a}^+_{\alpha_1}, \hat{a}^+_{\alpha_2}]_{\mp})^+ = 0}$$

$$\begin{aligned}\hat{a}_\beta \hat{a}_\gamma | \varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)} \rangle &= \sqrt{N+1} \, \hat{a}_\beta | \varphi_\gamma \varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)} \rangle \\ &= \delta_{\beta\gamma} | \varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)} \rangle + (\pm 1)^1 \delta_{\alpha_1} \\ &\quad \cdot | \varphi_\gamma \varphi_{\alpha_2} \dots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)} \rangle + \dots + \\ &\quad + (\pm 1)^N \delta_{\beta, \alpha_N} | \varphi_j \varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_{N-1}}^{(\pm)} \rangle \quad (*)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{a}^+_\gamma \hat{a}_\beta | \varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)} \rangle &= \delta_{\beta\alpha_1} | \varphi_\gamma \varphi_{\alpha_2} \dots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)} \rangle \\ &\quad + (\pm 1)^1 \delta_{\beta, \alpha_2} | \varphi_\gamma \varphi_{\alpha_1} \varphi_{\alpha_3} \dots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)} \rangle \\ &\quad + \dots \\ &\quad + (\pm 1)^{N-1} \delta_{\beta\alpha_N} | \varphi_\gamma \varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_{N-1}}^{(\pm)} \rangle \quad (**)\end{aligned}$$

multipl. (**) mit ±1 und ziehe von (*) ab:

$$(\hat{a}_\beta \hat{a}^+_\gamma \mp \hat{a}^+_j \hat{a}_\beta) | \varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)} \rangle = \delta_{\beta\gamma} | \varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)} \rangle$$

$$\rightarrow \boxed{[\hat{a}_\beta, \hat{a}^+_\gamma]_{\mp} = \delta_{\beta\gamma}}$$

erinnern: Fock-Zustand:

$$| N, n_{\alpha_1} \dots n_{\alpha_N}^{(\pm)} \rangle = \frac{C_\pm}{\sqrt{N!}} \sum_P (\pm 1)^P \left[| \varphi^{(1)}_{\alpha_1} \rangle | \varphi^{(2)}_{\alpha_1} \rangle \dots | \varphi^{(i)}_{\alpha_i} \rangle \right.$$
$$| \varphi^{(i+1)}_{\alpha_i} \rangle \dots {}^{(\pm)} \rangle$$

$$--- = C_\pm | \varphi_{\alpha_1} -- \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)} \rangle$$

$$\hat{a}^+_{\alpha_i} | N_i --- n_{\alpha_i} -- {}^{(\pm)} \rangle = \hat{a}^+_{\alpha_i} C_\pm | \varphi_{\alpha_1} -- \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)} \rangle$$

$$= C_\pm \sqrt{n_{\alpha_i}+1} \, | \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_1} -- \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)} \rangle$$

$$= C_\pm (\pm)^{N_i} \sqrt{n_{\alpha_i}+1} \, | \varphi_{\alpha_i} -- \underbrace{\varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_i}}_{n_{\alpha_i}+1} -- \varphi_{\alpha_N}^{(\pm)} \rangle$$

$$\hat{a}^+ | N_i -- n_{\alpha_i} -- {}^{(\pm)} \rangle = (\pm 1)^{N_i} \sqrt{n_{\alpha_i}+1} \, | N+1; .. n_{\alpha_i}+1 -- {}^{(\pm)} \rangle$$

Erzeugung von Fockzustand aus Vakuum $|0\rangle$:

$$| N_i \; n_{\alpha_1} -- n_{\alpha_N}^{(\pm)} \rangle = \prod_i \frac{(\pm 1)^{N_i}}{\sqrt{n_{\alpha_i}!}} [\hat{a}^+_{\alpha_i}]^{n_{\alpha_i}} | 0 \rangle$$

Vernichter $\hat{a}_{\alpha_i} = (\hat{a}^+_{\alpha_i})^+$

$$\langle^{(\pm)} N_i -- n_{\alpha_i} | \hat{a}_{\alpha_i} | N'_i -- n'_{\alpha_i} -- {}^{(\pm)} \rangle =$$

$$(\pm 1)^{N_i} \sqrt{n_{\alpha_i}+1} \, \langle^{(\pm)} N+1; -- n_{\alpha_i}+1 .. | N'_i -- n'_{\alpha_i} -- {}^{(\pm)} \rangle$$

$$= (\pm 1)^{N_i} \sqrt{n_{\alpha_i}+1} \, \delta_{N+1,N'} [\delta_{n_{\alpha_1}, n'_{\alpha_1}} -- \delta_{n_{\alpha_i}+1, n'_{\alpha_i}} ....]$$

$$= (\pm 1)^{N_i} \sqrt{n'_{\alpha_i}} \, \delta_{N+1,N'} [\delta_{n_{\alpha_1}, n'_{\alpha_1}} -- \delta_{n_{\alpha_i}, n'_{\alpha}-1} ---]$$

$$= (\pm 1)^{N_i} \sqrt{n_{\alpha_i}} \, \langle^{(\pm)} N_i --- n_{\alpha_i} -- | N'-1; -- n_{\alpha_i}-1 .. {}^{(\pm)} \rangle$$

$$N_i = \sum_{j=1}^{i-1} n_{\alpha_j} = \sum_{j=1}^{i-1} n'_{\alpha_j} = N'_i$$

$$\rightarrow \hat{a}_{\alpha_1} | N_i .. n_{\alpha_i} -- {}^{(\pm)} \rangle = (\pm 1)^{N_i} \sqrt{n_{\alpha_i}} \, | N-1; -- n_{\alpha_i}-1 .. {}^{(\pm)} \rangle$$

π4C

8.1.08

Wdh.:

$$a^+_{\alpha_i} | N; \ldots n_{\alpha_i} \ldots \rangle^{(\pm)} = (\pm 1)^{N_i} \sqrt{n_{\alpha_i} + 1} \, | N+1; \ldots n_{\alpha_i}+1 \ldots \rangle^{(\pm)}$$

Bosonen : $\hat{a}^+_{\alpha_i} | N; \ldots n_{\alpha_i} \ldots \rangle^{(\pm)} = \sqrt{n_{\alpha_i} + 1} \, | N+1; \ldots n_{\alpha_i}+1 \ldots \rangle^{(\pm)}$

Fermionen $\ldots = (-1)^{N_i} \delta_{n_{\alpha_i},0} \, | N+1, \ldots n_{\alpha_i}+1 \ldots \rangle^{(\pm)}$

Vernichter :

$$\hat{a}_{\alpha_i} | N; \ldots n_{\alpha_i} \ldots \rangle^{(\pm)} = (\pm 1)^{N_i} \sqrt{n_{\alpha_i}} \, | N-1; \ldots n_{\alpha_i}-1 \ldots \rangle^{(\pm)}$$

getrennt in Bosonen u. Fermionen:

Bosonen : $\hat{a}_{\alpha_i} | N, \ldots n_{\alpha_i} \ldots \rangle^{(+)} = \sqrt{n_{\alpha_i}} \, | N-1; \ldots n_{\alpha_i} - 1 \ldots \rangle^{(+)}$

Fermionen : $\hat{a}_{\alpha_i} | N; \ldots n_{\alpha_i} \ldots \rangle^{(-)} = (\pm)^{N_i} \delta_{n_{\alpha_i},1} \, | N-1, \ldots n_{\alpha_i}-1 \ldots \rangle^{(-)}$

(Anti) - kommutatorrelationen in Fock - Raum

$$[\hat{a}_{\alpha_i}, \hat{a}_{\alpha_j}]_{\mp} = [\hat{a}^+_{\alpha_i}, \hat{a}^+_{\alpha_j}]_{\mp} = 0$$

$$[\hat{a}_{\alpha_i}, \hat{a}_j]_{\mp} = \delta_{\alpha_i \alpha_j}$$

Darstellung beliebiger Operatoren über $\hat{a}_{\alpha_i}, \hat{a}^+_{\alpha_j}$

$$\hat{A}_N = 1 \hat{A}_N 1 = \sum_{\alpha_1 \ldots \alpha_N} \sum_{\beta_1 \ldots \beta_N} | \varphi_{\alpha_1} \ldots \varphi_{\alpha_N} \rangle^{(\pm)} \, {}^{(\pm)}\langle \varphi_{\alpha_1} \ldots \varphi_{\alpha_N} | \hat{A} \, | \varphi_{\beta_1} \ldots \varphi_{\beta_N} \rangle^{(\pm)} \, {}^{(\pm)}\langle \varphi_{\beta_1} \ldots \varphi_{\beta_N} |$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1 \ldots \alpha_N} \sum_{\beta_1 \ldots \beta_N} \hat{a}^+_{\alpha_1} \ldots a^+_{\alpha_N} |0\rangle \, {}^{(\pm)}\langle \varphi_{\alpha_1} \ldots \varphi_{\alpha_N} | \hat{A} | \varphi_{\beta_1} \ldots \varphi_{\beta_N} \rangle^{(\pm)} \langle 0 | \hat{a}_{\beta_N} \ldots \hat{a}_{\beta_1}$$

Was soll $\hat{A}_N$ eigentlich sein ? → Zerlegung

$$\hat{A}_N = \sum_{i=1}^{N} \hat{A}_1^{(i)} + \sum_{i \neq j}^{N} \hat{A}_2^{(i,j)} + \sum_{i \neq j \neq k} \hat{A}^{(i,j,k)} + \ldots$$

Vielteilchenoperator kann zerlegt werden in Einteilchen-, Zweiteilchen-, Dreiteilchen-, ... Operatoren.

Matrixelemente in Bezug auf diese Zerlegung (nur Einteilchen)

$$\langle^{\pm} \varphi_{\alpha_1} \cdots \varphi_{\alpha_N} | \hat{A}_N | \varphi_{\beta_1} \cdots \varphi_{\beta_N}^{(I)} \rangle$$

1-Teilchen

$$= \frac{\wedge}{N!} \sum_{P} (\pm 1)^{P} \hat{P}_{\beta} \Big[\langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)} | \hat{A}_1^{(1)} | \varphi_{\beta}^{(1)} \rangle \langle \varphi_{\alpha_2}^{(2)} | \varphi_{\beta_2} \rangle$$

$$\cdots \langle \varphi_{\alpha_N} | \varphi_{\beta_N} \rangle + \cdots \text{ (für alle Einteilchenops)}$$

$$\cdots \langle \varphi_{\alpha_N}^{(N)} | \hat{A}_1^{(N)} | \varphi_{\beta_N}^{(N)} \rangle \Big]$$

Permutationen liefern N-mal dasselbe

$$\sum_i \hat{A}^{(i)} = \frac{N}{N!} \sum_{\alpha_1 \ldots \alpha_N} \sum_{\beta_1 \ldots \beta_N} \hat{a}_{\alpha_1}^{+} \cdots \hat{a}_{\alpha_N}^{+} |0\rangle \Big[\langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)} | \hat{A}_1^{(1)} | \varphi_{\beta_1} \rangle$$

$$\delta_{\alpha_2, \beta_2} \cdots \delta_{\alpha_N, \beta_N} \Big] \langle 0 | \hat{a}_{\beta_N} \cdots \hat{a}_{\beta_1}$$

$$= \sum_{\alpha_1} \sum_{\beta_1} \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)} | A_1^{(1)} | \varphi_{\beta_1}^{(1)} \rangle \hat{a}_{\alpha_1}^{+} \Big[\frac{1}{(N-1)!} \sum_{\alpha_2 \ldots \alpha_N} \hat{a}_{\alpha_2}^{+} \cdots \hat{a}_{\alpha_N}^{+} |0\rangle$$

$$\underbrace{\langle 0 | \hat{a}_{\alpha_N} \cdots \hat{a}_{\alpha_2}}_{\alpha\text{'s weg. } \delta\text{-Funktion}} \Big] \hat{a}_{\beta_1}$$

$[\ldots]$ oben ist 1 im N-1-Teilchen-Raum

$\Rightarrow$ fällt weg

$$\boxed{\sum_i A_1^{(i)} = \sum_{\alpha\beta} \langle \varphi_\alpha | \hat{A}_1 | \varphi_\beta \rangle \hat{a}_\alpha^{+} \hat{a}_\beta}$$

analog (aber mit mehr Indizes) für 2- und Mehrteilchen-Operatoranteile; Ergebnis für 2-Teilchen:

$$\sum_{i \neq j} \hat{A}_2^{(i,j)} = \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2} \langle \varphi_{\alpha_1} \varphi_{\alpha_2} | \hat{A}_2 | \varphi_{\beta_1} \varphi_{\beta_2} \rangle \hat{a}_{\alpha_1}^{+} \hat{a}_{\alpha_2}^{+} \hat{a}_{\beta_2} \hat{a}_{\beta_1}$$

Speziell: Besetzungszahl-op: $\hat{n}_{\alpha_i} = \hat{a}_{\alpha_i}^{+} \hat{a}_{\alpha_i}$

2. Quantisierung → Vielteilchentheorie

Für die stat. Physik: Fock-Zustände

$$|N_i \ldots n_{\alpha_i} \ldots^{(\pm)}\rangle = c_\pm |\varphi_{\alpha_1} \cdots \varphi_{\alpha_N}\rangle$$

$$= \frac{c_\pm}{\sqrt{N!}} \sum_{P} (\pm 1)^P \, P \, \Big[\, |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle \ldots \underbrace{|\varphi_{\alpha_i}^{(j)}\rangle \, |\varphi_{\alpha_i}^{(j+1)}\rangle}_{\text{2 Teilchen in einem Zustand (Boson)}} |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \, \Big]$$

$$c_+ = \sqrt{\frac{N!}{\prod_i n_{\alpha_i}!}} \qquad c_- = \sqrt{N!}$$

$$\hat{N} = \sum_i \hat{n}_{\alpha_i} \qquad \hat{H} = \sum_i \varepsilon_i \hat{n}_{\alpha_i}$$

$$N = \sum_i n_{\alpha_i} \qquad E = \sum_i \varepsilon_i n_{\alpha_i} = E(\{n_{\alpha_i}\})$$

5.2 großkanonische Zustandssumme

$$Z_g = \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right]$$

$$Z_g = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_i\} \\ \sum_i n_i = N}} \exp\left[-\beta \left(\sum_i (\varepsilon_i - \mu) n_i \right) \right]$$

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_i\} \\ \sum_i n_i = N}} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \ldots \sum_{n_i} \ldots = \sum_{\{n_i\}}$$

Diese Möglichkeit der Umschreibung der Summe begründet, warum man die Quantengase großkanonisch behandeln kann

$$Z_g = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i (\varepsilon_i - \mu) n_i}$$

$$= \prod_i \sum_{n_i} e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu) n_i}$$

$$= \prod_i \begin{cases} \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu) n_i} & \text{Bosonen} \\ 1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} & \text{Fermionen} \end{cases}$$

$$= \prod_i \begin{cases} \left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}\right]^{-1} & \text{geom. Reihe} \\ 1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \end{cases}$$

→ großkanon. Potential

$$\phi = -k_B T \ln Z_g$$
$$= \pm k_B T \sum_i \ln\left[1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}\right]$$

$$= \phi(T, V, \mu)$$

Volumen? → implizit über die ε_i

$$d\phi = -SdT - pdV - Nd\mu$$

$$\langle N \rangle = -\left.\frac{\partial \phi}{\partial \mu}\right|_{T,V}$$

$$= -(\pm k_B T) \sum_i \frac{\mp \beta e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}{1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}$$

$$= \sum_i \frac{e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}{1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}$$

$$= \sum_i \frac{1}{e^{+\beta(\varepsilon_i - \mu)} \mp 1}$$

$$= \sum_i n(\varepsilon_i)$$

$$\boxed{n_{FD}(\varepsilon_i) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}+1}}$$ Fermi-Dirac-Verteilungsfkt.

$$\boxed{n_{BE}(\varepsilon_i) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}-1}}$$ Bose-Einstein-Verteilungsfkt.

Klass. Grenzfall $\beta(\varepsilon_i-\mu) \gg 1$

$$\left.\begin{matrix} n_{FD}(\varepsilon_i) \\ n_{BE}(\varepsilon_i) \end{matrix}\right\} \longrightarrow e^{-\beta(\varepsilon_i)}$$ Boltzmann-Verteilungsfkt.

Im klass. Grenzfall verschwindet der unterschied zw. Fermionen u. Bosonen

Innere Energie

$$U = \Phi + TS + \mu N$$ Legendre-Transformation

$$S = -\left.\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right|_{\mu,V} = \frac{1}{k_B T^2}\left.\frac{\partial\Phi}{\partial\beta}\right|_{\mu,V}$$

$$U = \Phi + \frac{1}{k_B T}\left.\frac{\partial\Phi}{\partial\beta}\right|_{\mu,V} + \mu N$$

$$= \left.\frac{\partial(\beta\Phi)}{\partial\beta}\right|_{\mu,V} + \mu N \qquad \Big|\ \Phi \text{ Einsetzen}$$

$$= \pm\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_i \ln\left[1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)}\right] + \mu N$$

$$= \pm\sum_i \frac{\pm(\varepsilon_i-\mu)e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)}}{1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)}} + \mu N$$

$$U = \sum_i \varepsilon_i n(\varepsilon_i) - \mu \sum_i n(\varepsilon_i) + \mu N$$

$$= \sum_i \varepsilon_i n(\varepsilon_i)$$

$$= \sum_i \varepsilon_i \langle n_i \rangle$$

Volumen steckt implizit in ε_i, dies soll näher betrachtet werden

Kontinuumslimes

Teilchen im Kasten $V = L^3$

$$\sum_{\nu_1,\nu_2,\nu_3} \longrightarrow \int d^3\nu = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \int d^3p$$

$$\sum_p \longrightarrow \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Entartungsfaktor}}}{g} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p$$

$$N = \sum_p n(\varepsilon_p) = g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \, n(\varepsilon_p)$$

$$= g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int dp \, p^2 n(\varepsilon_p)$$

$$\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dp} = \frac{p}{m}$$

$$\dots = g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \frac{1}{2} (2m)^{3/2} \int d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \, n(\varepsilon)$$

Subst. $x := \beta\varepsilon$

$$\dots = g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 2\pi (2m)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \int dx \sqrt{x} \, n(x)$$

$$= gV \left[\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h}\right]^3 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{e^{x-\beta\mu} \mp 1}$$

$$N = \frac{2Vg}{\lambda_T^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \, \frac{\sqrt{x}}{e^x z^{-1} \mp 1} \qquad z = e^{\beta\mu}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda_T^3} \begin{cases} g_{3/2}(z) & \text{Bosonen} \\ f_{3/2}(z) & \text{Fermionen} \end{cases}$$

Verallgemeinerte ζ-Funktionen

$$\left.\begin{matrix} g_\nu \\ f_\nu \end{matrix}\right\} \equiv \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \, \frac{x^{\nu-1}}{e^x z^{-1} \mp 1}$$

$$g_\nu = \sum_{m=1}^\infty \frac{z^m}{m^\nu}$$

$$f_\nu = \sum_{m=0}^\infty (-1)^{m+1} \frac{z^m}{m^\nu}$$

11.1.08

Großkanonisches Potential

$$\phi = \pm k_B T \sum_p \ln\left[1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}\right]$$

$$= \pm k_B T \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \ln\left[1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}\right]$$

$$d^3p = 4\pi \, dp \, p^2 \qquad \varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}$$

$$\overset{x=\beta\varepsilon}{=} \pm k_B T \frac{gV}{\lambda_T^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int dx \, \underbrace{\sqrt{x}}_{\hat{=} u'} \underbrace{\ln\left[1 \mp e^{-x} z\right]}_{\hat{=} v}$$

part. Int

$$= \ldots$$

$$\int dx \ldots = \underbrace{\cancel{\frac{2}{3} x^{3/2} \ln\left[1 + e^{-x} z\right]_0^\infty}}_{=0} - \int_0^\infty dx \, \frac{2}{3} x^{3/2} \frac{\pm e^{-x} z}{1 \mp e^{-x} z}$$

$$= \pm k_B T \frac{gV}{\lambda_T^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \left[-\frac{2}{3} x^{3/2}\right] \frac{\pm e^{-x} z}{1 \mp e^{-x} z}$$

$$\phi = -\frac{gV}{\lambda_T^3} k_B T \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{e^x z^{-1} \mp 1}$$

$$= -\frac{gV}{\lambda_T^3} k_B T \left\{ \begin{array}{ll} g_{5/2}(z) & \text{Bosonen} \\ f_{5/2}(z) & \text{Fermionen} \end{array} \right.$$

Energie

$$E = \sum_p \varepsilon_p n(\varepsilon_p) = \frac{gV}{h^3} \int d^3p \, \varepsilon_p \, n(\varepsilon_p)$$

$$= \frac{gV}{h^3} 2\pi (2m)^{3/2} \int d\varepsilon \, \varepsilon^{3/2} n(\varepsilon)$$

$$\overset{x=\beta\varepsilon}{=} k_B T \frac{gV}{\lambda_T^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{e^x z^{-1} \mp 1}$$

$$= \frac{1}{\lambda_T^3} \frac{2gV}{\sqrt{\pi}} k_B T \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left\{ \begin{array}{l} g_{5/2}(z) \\ f_{5/2}(z) \end{array} \right.$$

$$E = -\frac{3}{2}\phi = \frac{3}{2} pV \qquad \text{(siehe Gibbs-Duhem)}$$

5.3 Klassischer Grenzfall

$g_{5/2}$, $f_{5/2}$ haben Reihenentwicklung, diese können betrachtet werden um den klass. Grenzfall zu finden bzw. wie die Quantenkorrekturen aussehen

Es wird sich herausstellen, dass der klass. Grenzfall eintritt, wenn $\lambda_T \ll V$

Reihenentwicklung der ζ-Funktionen

$$\left. \begin{array}{l} g_\nu \\ f_\nu \end{array} \right\} \equiv \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{e^x z^{-1} \mp 1} \qquad \text{(s.o.)}$$

$$\ldots = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \; x^{\nu-1} \; e^{-x} z \underbrace{\sum_{m=0}^\infty (\pm)^m \; e^{-xm} \; z^m}_{\frac{1}{1 \mp e^{-x} z}}$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \; x^{\nu-1} \sum_{m=0}^\infty (\pm 1)^m \; e^{-x(m+1)} \; z^{m+1}$$

Indexversch.
$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \; x^{\nu-1} \sum_{m=1}^\infty (\pm 1)^{m+1} e^{-xm} z^m$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{m=1}^\infty (\pm 1)^{m+1} \; z^m \; m^{-\nu} \underbrace{\int_0^\infty d(mx) \; (mx)^{\nu-1} e^{-mx}}_{= \Gamma(\nu)}$$

$$= \sum_{m=1}^\infty (\pm 1)^{m+1} \frac{z^m}{m^\nu}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{v} = \frac{g}{\lambda_T^3} \begin{Bmatrix} g_{3/2}(z) \\ f_{3/2}(z) \end{Bmatrix} = \frac{g}{\lambda_T^3} \left[z \pm \frac{z^2}{2^{3/2}} + O(z^3) \right]$$

Iteratives Auflösen

$$z = \frac{\lambda_T^3}{vg} \mp \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\lambda_T^3}{vg} \right)^2 + O\left[\left(\frac{\lambda_T^3}{vg} \right)^3 \right]$$

$$\phi = -\frac{gV}{\lambda_T^3} k_B T \begin{Bmatrix} g_{5/2} \\ f_{5/2} \end{Bmatrix} = -\frac{gV}{\lambda_T^3} k_B T \left[z \pm \frac{z^2}{2^{5/2}} + O(z^3) \right]$$

$$= -\frac{gV}{\lambda_T^3} k_B T \frac{\lambda_T^3}{vg} \left[1 \mp \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2} vg} \right] + O\left[\left(\frac{\lambda_T^3}{vg} \right)^3 \right]$$

$$-\phi = \boxed{pV \approx N k_B T \left[1 \mp \frac{1}{2^{5/2} g} \frac{\lambda_T^3}{v} \right]}$$

Zustandsgleichung idealer Quantengase

Symmetrisierung → Verringerung des Drucks
Antisymmetrisierung → Erhöhung des Drucks

$$U = \frac{3}{2} pV \simeq 3 N k_B T \left[1 \mp \frac{1}{2^{5/2} g} \frac{\lambda_T^3}{v} \right]$$

Austausch-korrektur $\sim \hbar^3$

$z = e^{\beta\mu}$ Fugazität

$$\mu = k_B T \ln z$$

$$\approx k_B T \ln \left[\frac{\lambda_T^3}{g v} \mp \frac{1}{2^{3/2} g} \left(\frac{\lambda_T^3}{v} \right)^2 \right]$$

freie Energie $F = \Phi + \mu N$

$$F \simeq \underbrace{N k_B T \left(-1 + \ln \left(\frac{\lambda_T^3}{g v} \right) \right)}_{F_{klass}} \pm N k_B T \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda_T^3}{g v}$$

klassischer Grenzfall: $z \ll 1$ → $\lambda_T^3 \ll v$
stark verdünnter Gase
(engl. diluted)

5.4 Entartetes ideales Fermi-Gas

Was passiert bei $T = 0$?

System von N Fermionen → N niedrigste 1-Teilchen-Zustände sind besetzt. (Pauli-Prinzip)

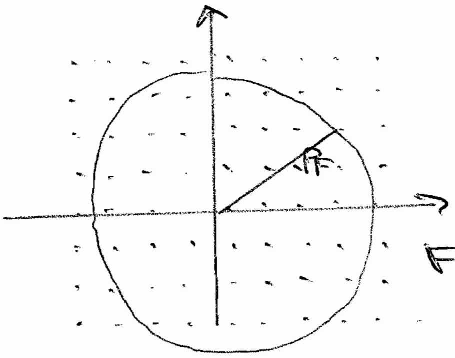
$n_{FD}(\varepsilon_p) \to \vartheta(\mu - \varepsilon_p)$ Stufenfunktion

$$N = g \sum_{p \leq p_F} 1 = g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p\, \vartheta(p_F - p)$$

$$= \frac{g V p_F^3}{6\pi^2\hbar^3}$$

$$n = \frac{N}{V}$$

Fermi-Impuls $p_F = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3} \hbar\, n^{2/3}$



Fermi-Energie . $E_F = \frac{p_F^2}{2m} = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n^{2/3}$

Grundzustandsenergie

$$E = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \frac{p^2}{2m} \vartheta(p_F - p) = \frac{3}{5} E_F N$$

Druck $p = \frac{2}{5} E_F n$

Grundzustand nicht entartet ⤳ $S = 0$ bei $T=0$

chem. Potential mit Legendre-Trafo ausrechnen

$$\mu N = E + pV - TS$$

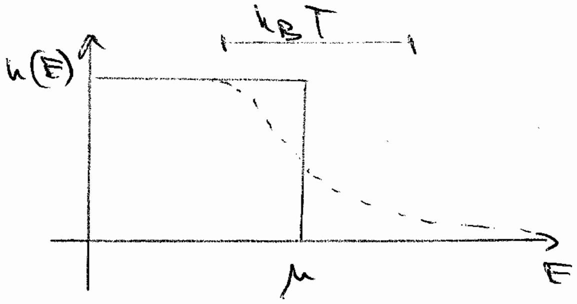
$$\boxed{\mu = \frac{E}{N} + pv = E_F}$$

Bei $T=0$ ist das chem. Pot. gleich der Fermienergie

Fermi-Temperatur $T_F = \frac{E_F}{k_B}$

$T \ll T_F$: (fast) entartetes Fermigas

$T \gg T_F$: klass. Grenzfall



bekanntestes Beispiel:

Freies Elektronengas

e^- - Metall = ideales Fermigas ← Abschirmung (screening)

$E_F \approx 10\,eV$ ⤳ $T_F = 120\ 000\ K$

$k_B T \approx \frac{1}{40}\,eV$ für Zimmertemp. ⤳ $\frac{k_B T_{Zimmer}}{E_F} \ll 1$

Elektronen stellen (bei Zimmertemp.) ein Tieftemperatur-System dar

mittl. Energie der Fermionen

$d^3p = 4\pi\, dp\, p^2$

$\varepsilon_p = \frac{p_2}{2m}$

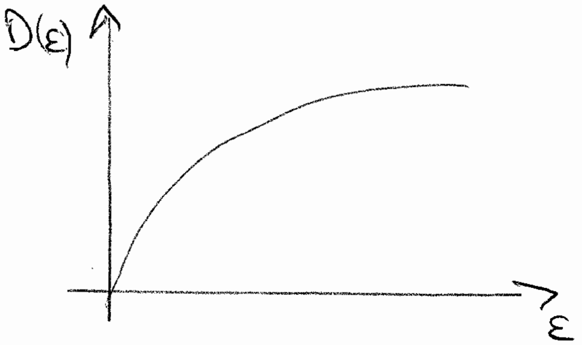
$$U = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p\ E_p\ n(E_p)$$

$$= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3}\ \frac{1}{2}\ 4\pi\ (2m)^{3/2} \int d\varepsilon\ \sqrt{\varepsilon}\ n(\varepsilon)$$

$$U = \int d\varepsilon\ \underset{\substack{\uparrow \\ \text{definiert ,,Zustandsdichte''}}}{D(\varepsilon)}\ \varepsilon\ n(\varepsilon)$$

$$D(\varepsilon) = \frac{gV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} = \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \sqrt{\varepsilon}$$

(eigentl. Abhängigkeit ist aber Volumen)



Zustandsdichte:

Anzahl der 1-Teilchen-Zustände pro Energieeinheit

$$T=0: \quad U = \frac{3N}{2\,E_F^{3/2}} \int_0^{E_F} d\varepsilon\, \varepsilon^{3/2} = \frac{3}{5} N E_F$$

$$pV = \frac{2}{3} U \rightarrow p = \frac{2}{5} n\, \varepsilon_F \quad \text{Entartungsdruck}$$

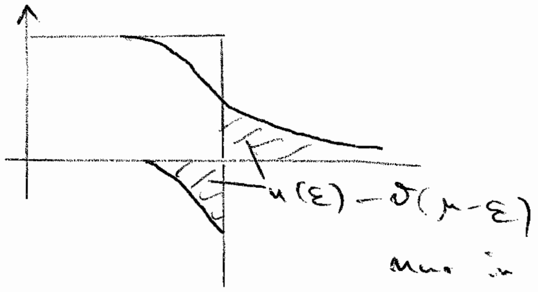
$$N(\varepsilon) = \int d\varepsilon\, D(\varepsilon)\, n(\varepsilon) = \frac{3N}{2\varepsilon_F^{3/2}} \int d\varepsilon \sqrt{\varepsilon}\, n(\varepsilon)$$

Vereinfachung der Integrale?

<u>Sommerfeld-Entwicklung</u>

$$I = \int_0^\infty d\varepsilon\, f(\varepsilon)\, n(\varepsilon)$$

$$= \int_0^\mu d\varepsilon\, f(\varepsilon) + \int_0^\infty d\varepsilon\, f(\varepsilon) \left[n(\varepsilon) - \vartheta(\mu-\varepsilon) \right]$$



nur in Umgebung von $\mu \neq 0$;
antisymmetrisch

$$I \simeq \int_0^\mu d\varepsilon\, f(\varepsilon) + \int_{\boxed{-\infty}}^{+\infty} d\varepsilon\, f(\varepsilon) \left[n(\varepsilon) - \vartheta(\mu-\varepsilon) \right]$$

$$\overset{\text{Taylor}}{\approx} \int_0^\mu d\varepsilon\, f(\varepsilon) + \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \left[f(\mu) + f'(\mu)(\varepsilon-\mu) + \frac{1}{2} f''(\mu)(\varepsilon-\mu)^2 + \ldots \right] \left[n(\varepsilon) - \vartheta(\mu-\varepsilon) \right]$$

Antisymmetrie -> gerade Potenzen fallen weg

$$I \overset{x \neq \epsilon \gg 1}{\approx} \int_0^{\mu} d\varepsilon\, f(\varepsilon) + (k_BT)^2 f'(\mu) \overbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx\, x\,[n(x) - \vartheta(-x)]}^{①}$$

$$+ \frac{\cancel{2}1}{3!} (k_BT)^4 f'''(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^3 [n(x) - \vartheta(-x)]$$

$$① : \quad = 2 \int_0^{\infty} dx\, x\, n(x)$$

$$\ldots = \int_0^{\mu} d\varepsilon\, f(\varepsilon) + (k_BT)^2 f'(\mu)\, 2 \int_0^{\infty} dx\, x\, n(x) + \frac{2}{3!} (k_BT)^4 f'''(\mu) \cdot \int_0^{\infty} dx\, x^3 n(x)$$

$$\text{mit } \int_0^{\infty} dx \frac{x^{2k-1}}{e^x + 1} = \left[1 - 2^{1-2k}\right] \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Riemannsche} \\ \zeta\text{-Funktion}}}{\zeta(2k)}\, \Gamma(2k)$$

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$$

$$\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \qquad\qquad \Gamma(n) = (n-1)!$$

$$\zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}$$

$$I \simeq \int_0^{\mu} d\varepsilon\, f(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_BT)^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_BT)^4 f'''(\mu)$$

$$+ o[(k_BT)^6]$$

16.1.08

$$N = \frac{3N}{2\varepsilon_F^{3/2}} \int d\varepsilon \sqrt{\varepsilon}\, n(\varepsilon)$$

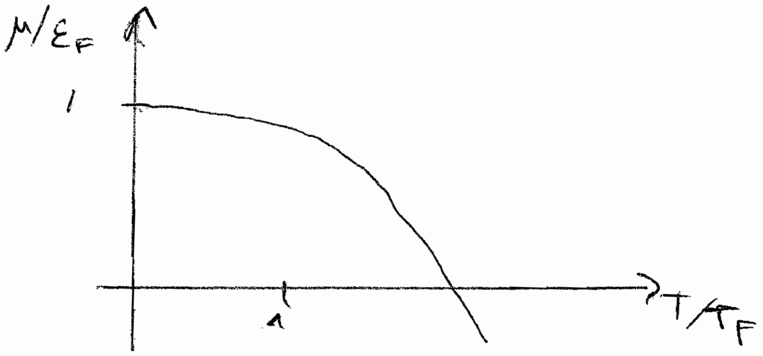
$$1 = \frac{3}{2} \varepsilon_F^{-3/2} \int_0^{\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon}\, n(\varepsilon)$$

$$= \frac{3}{2} \varepsilon_F^{-3/2} \left[\frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_BT)^2 \frac{1}{2} \mu^{-\frac{1}{2}} + o((k_BT)^4)\right]$$

$$= \left(\frac{\mu}{\varepsilon_F}\right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2 + o[(k_BT)^4]\right]$$

für $\frac{k_B T}{\mu} << 1$ $\qquad (1+x)^{n/m} \approx 1 + \frac{n}{m} x$

$$\curvearrowright \mu \approx \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]$$

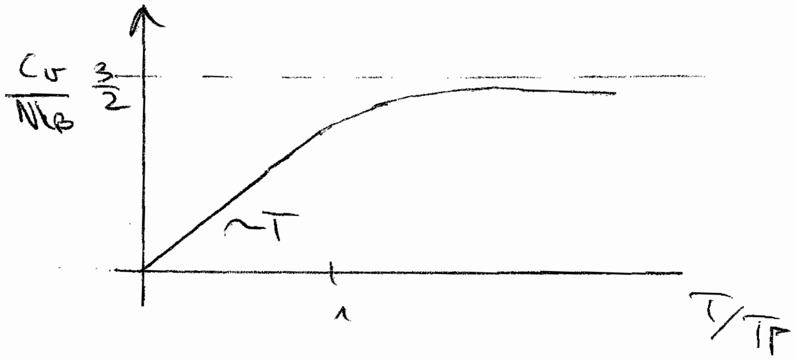


$$U = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon^{3/2}} \int d\varepsilon \, \sqrt{\varepsilon} \, \varepsilon \, n(\varepsilon) = \dots$$ (sommerfeld ...

$$= \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + o\left((k_B T)^4 \right) \right]$$

$$\curvearrowright c_v = N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} + o\left[(k_B T)^3 \right] \qquad \left(= \frac{dU}{\partial T} \right)$$

$\sim T$



$$pV = \frac{2}{3} U \quad \curvearrowright \quad pV = \frac{2}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + o\left[(k_B T)^4 \right] \right]$$

Zustandsgleichung

5.J Bose - Einstein - Kondensation

N Bosonen , $S=0 \rightarrow g=1$

$$\rightarrow N = \sum_p n(\varepsilon_p)$$

Kontinuumslimes

$$\frac{N}{V} = n = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2} \qquad (*)$$

- klass. Grenzfall:

$$\mu = k_B T \ln\left[\frac{\lambda_T^3}{v} + O\left[\left(\frac{\lambda_T^3}{v}\right)^2\right]\right]$$

wobei $\frac{\lambda_T^3}{v} << 1 \rightarrow \mu \leq 0$

- $T \rightarrow 0$:

alle N Bosonen gehen in Grundzustand $\varepsilon_0 = 0$
(für ideal. Bose-Gas ohne äußeres Feld)

mathematisch ausgedrückt:

$$\lim_{T\rightarrow 0} n(0) = \lim_{T\rightarrow 0} \frac{1}{e^{-\mu/k_BT} - 1} = N$$

$$\rightarrow z^{-1} = e^{-\beta\mu} \rightarrow 1$$

$\rightarrow -\frac{\mu}{k_BT} << 1 \rightarrow$ Näherung der exp-Funktion:

$$\frac{1}{e^{-\mu/k_BT} - 1} \approx \frac{1}{1 - \frac{\mu}{k_BT} - 1} \approx N$$

$$\rightarrow \mu \approx -\frac{k_BT}{N} \text{ für } T \rightarrow 0$$

$$\rightarrow -\infty \leq \mu \leq 0$$

$$0 \leq z < 1$$

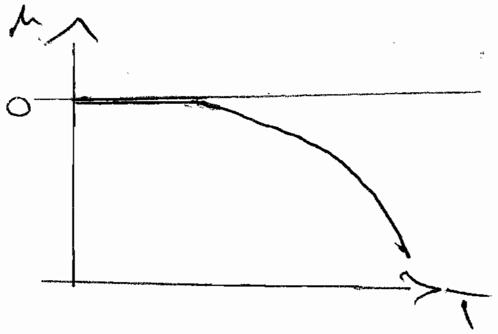
1C2

thermodyn. Limes $(N \to \infty)$

$\mu = 0$ bei

a) $T = 0$

b) $T = T_c > 0$



lösen implizite Glg. $n\lambda_T^3 = g_{3/2}(z)$

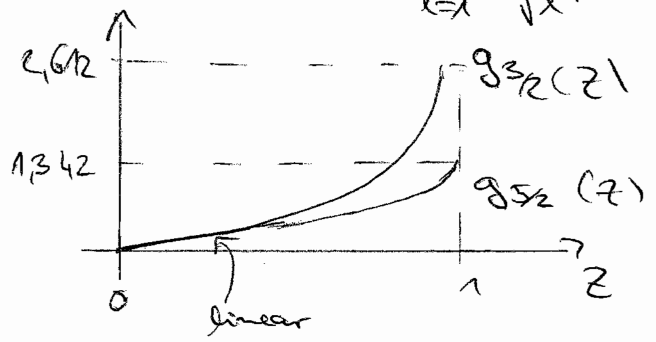
$$g_{3/2}(1) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-3/2} = 2,612..$$

$$= \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

Anstieg:

$$z\frac{d}{dz} g_{3/2}(z) = g_{1/2}(z)$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{\sqrt{l}} \xrightarrow[z\to 1]{} \infty$$



was passiert für feste Teilchendichte n

$T\downarrow \;\to\; \lambda_T \uparrow \;\to\; z\uparrow$ bis $z=1$

$$n\lambda_{T_c}^3 = \frac{\lambda_{T_c}^3}{v} = g_{3/2}(1) = 2,612$$

$$\boxed{k_B T_c(v) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{1}{(2,612\, v)^{2/3}}}$$

krit. Temp (Kondensations Temp)

⚠ Was wenn $T < T_c$?

(*) hat keine Lösung

Problem: $\sum_p$ wurde ersetzt $\int d^3p$

dabei wurde angenommen, dass die stat. gewichte gleich sind. Dies ist nicht mehr gültig wenn alle Teilchen im Grundzustand sind.

Mathematisch

$z \to 1 : n\lambda_T^3 \to 2{,}612 \to n(0) = \lim_{z \to 1} \frac{1}{z^{-1}-1} \to \infty$

$\to$ betrachte ε_0 -Term getrennt

$$N = \sum_p n(\varepsilon_p) = n(0) + \sum_{p \neq 0} n(\varepsilon_p)$$

$$N = \frac{1}{z^{-1}-1} + \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \; n(\varepsilon_p)$$

$$= \underbrace{\frac{1}{z^{-1}-1}}_{n(0)} + \underbrace{N \frac{v}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z)}_{N'}$$

$$\frac{v}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) = \frac{v}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) \overbrace{\frac{\lambda_T^3}{v} \frac{1}{g_{3/2}(1)}}^{1}$$

$$= \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

$$= \frac{1}{z^{-1}-1} + N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)}$$

$T > T_c$: $z < 1 \to n(0) \ll N$

$T < T_c$: $\mu \sim \frac{1}{N} \to z = 1 - o\left(\frac{1}{N}\right) \to n(0) \sim N$

$$N \approx n(0) + N\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

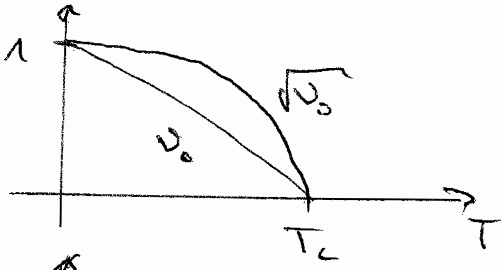
$$\rightsquigarrow \boxed{n(0) = N\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right]}$$

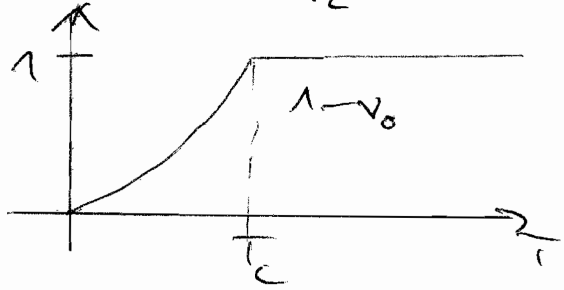
makroskop. Anzahl von Bosonen im 1-Teilchen-Grundzustand

= Bose-Einstein Kondensation

Kondensat-Anteil

$$\nu_0 := \frac{n(0)}{N} = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ 1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & T \leq T_c \end{cases}$$





Phasenübergang im Impulsraum verursacht durch Ununterscheidbarkeit

reiner Quanteneffekt

Bedingungen für Bose-Einstein-Kondensation:

$$n\lambda_T^3 \geq 2{,}612 = g_{3/2}(1) = \zeta(3/2)$$

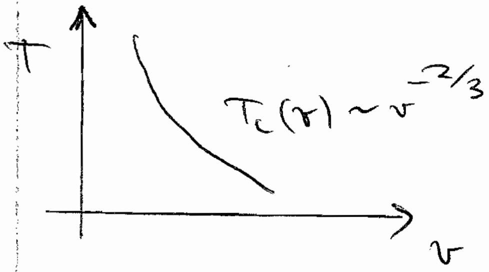
für T fest:

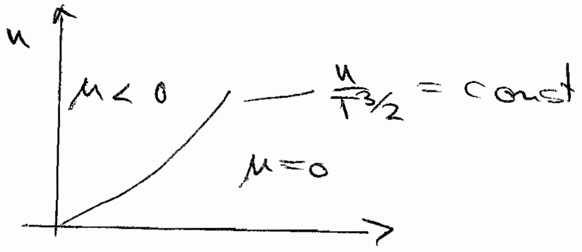
$$\frac{N}{V} \geq n_c = \zeta(3/2)\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^{3/2}(k_B T)^{3/2}$$

für n fest:

$$k_B T \leq k_B T_c = \frac{2\pi \hbar^2}{m} \left(\frac{N/V}{\zeta(3/2)} \right)^{2/3}$$

Phasendiagramm





Zustandsgleichung

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{V} \ln Z_g = -\frac{1}{V} \sum_p \ln \left[1 - z e^{-\beta \epsilon_p} \right]$$

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{V} \ln \left(\frac{1}{1-z} \right) + \frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z)$$

$$= \frac{1}{V} \ln \left[n(0) + 1 \right] + \frac{1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z)$$

wg. $n(0) + 1 = 1 + \frac{1}{z^{-1} - 1}$

$$= 1 + \frac{\cancel{z}\, z}{1-z}$$

$$= \frac{1 - z + z}{1 - z}$$

Thermodyn. Limes $(V \to \infty)$

$$\frac{1}{V} \ln \big[\underbrace{n(0) + 1}_{\leq N = nV} \big] < \frac{1}{V} \ln [nV] \xrightarrow{V \to \infty} 0$$

→ Das Kondensat liefert keinen Beitrag zum Druck

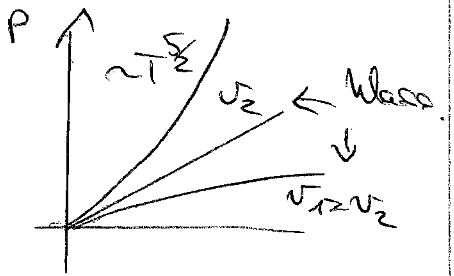
Dies ist nicht verwunderlich, da alle kond. Teilchen $p = 0$ haben

$$p = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \begin{cases} g_{5/2}(z) & T \geq T_c \\ 1,342 = g_{5/2}(1) & T \leq T_c \end{cases}$$

d.h. für $T \leq T_c$: $p \sim T^{5/2}$

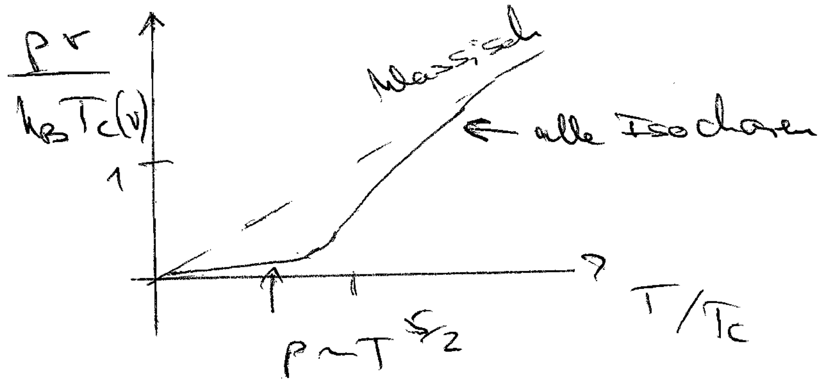
p unabhängig von n bzw v

im Koexistenzbereich ist der Druck konstant, wie auch z.B. beim Phasenübergang des van-der-Waals-Gases



krit. Isochore

$$p_c(T) = 1,342 \frac{k_B T}{\lambda_T^3}$$



klass. Grenzfall $T \gg T_c$: $z \ll 1$

$$p v = k_B T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \qquad g_{5/2}(z) \approx g_{3/2}(z) \approx z$$

$\Rightarrow$ Grade

$$\frac{pv}{k_BT} = \begin{cases} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}\left(\frac{T}{T_c}\right)^5 & T < T_c \\ 1 & T \gg T_c \end{cases}$$

$\rightsquigarrow$ Wärmekapazität

1. $T \leq T_c$

$$c_v = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{3}{2}\frac{k_BTV}{\lambda_T^3}\zeta(5/2)\right]$$

$$= \frac{3}{2}k_BV\frac{\zeta(5/2)}{\lambda_T^3} + \frac{3}{2}k_BTV\zeta(5/2)\frac{3}{2}\frac{(2\pi m k_B)^{3/2}}{h^3}T^{1/2}$$

$$= \frac{15}{4}k_BV\zeta\left(\frac{5}{2}\right)\frac{1}{\lambda_T^3}$$

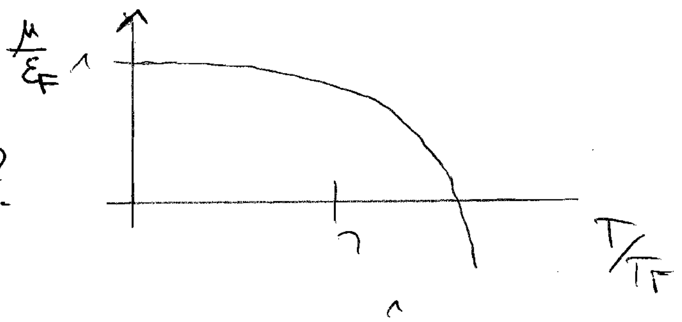
$$= \frac{15}{4}Nk_B\zeta(5/2)\frac{v}{\lambda_T^3}$$

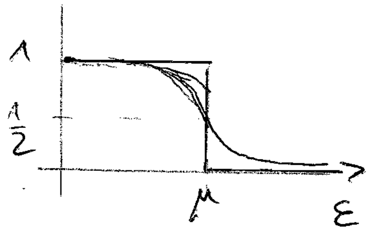
$$= \frac{15}{4}Nk_B\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} = 1,925Nk_B\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

18.1.08

Nachtrag

Wie ist der Verlauf von μ zu verstehen?





$$n_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_BT}+1}$$

$\varepsilon = \mu \rightsquigarrow n_{FD}(\mu) = \frac{1}{2}$

$\mu < 0 \rightsquigarrow n_{FD}(\varepsilon) < \frac{1}{2} \; \forall \varepsilon$

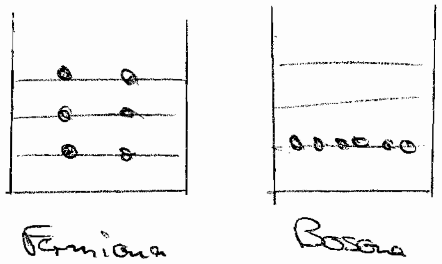
Teilchen wollen nicht mehr im selben (tiefstmöglichen) Zustand sein $\rightsquigarrow$ klass. Grenzfall $\rightarrow$ Boltzmannverteilung

Nachtrag 2: Begriff "Entartet"

1) QM: Energieniveau: ε_i mit Til

2) StM: Gesamtsystem: alle Teilchen wolle in denselben Zustand → Quantenstatistik

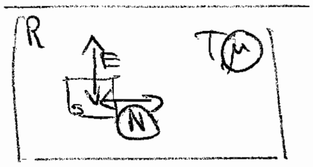
Entartete Quantengase



Nachtrag 3: "chem Potential"

$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$$

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N}\Big|_{S,V}$$



$$\mu = E(N+1) - E(N)$$

Energie-unterschied durch versch. Teilchenzahl

N-Teilchen in der Falle

$$\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_0-\mu)}-1} \qquad \mu \xrightarrow{T\to T_c} \varepsilon_0$$

Bedingung für Kond. in einer Falle

Wärmekapazität (cont.)

2. $T > T_c$ $\qquad n\lambda_T^3 = g_{3/2}(z) \qquad (*)$

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{3}{2}pV\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{3}{2}Nv\,\frac{k_BT}{\lambda_T^3}\,g_{5/2}(z)\right]$$

$$= \frac{3}{2}Nk_B v\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{T}{\lambda_T^3}\right)g_{5/2}(z) + \frac{T}{\lambda_T^3}\,\frac{dg_{5/2}}{dz}\,\frac{\partial z}{\partial T}\right]$$

NR: $\quad z\dfrac{dg_\nu}{dz} = g_{\nu-1}(z)$

$$C_v = \frac{3}{2}Nk_B v\left[\frac{5}{2}\,\frac{1}{\lambda_T^3}\,g_{5/2}(z) + \frac{T}{\lambda_T^3}\,g_{3/2}(z)\,\frac{1}{z}\,\frac{\partial z}{\partial T}\right]$$

NR: $\quad 0 = \dfrac{\partial n}{\partial T} \underset{\substack{\uparrow\\ *}}{=} g_{3/2}(z)\,\dfrac{\partial}{\partial T}\left[\dfrac{1}{\lambda_T^3}\right] + \dfrac{1}{\lambda_T^3}\,\dfrac{dg_{3/2}(z)}{dz}\cdot\dfrac{\partial z}{\partial T}$

$$= \frac{3}{2}\,\frac{1}{T\lambda_T^3}\,g_{3/2}(z) + \frac{1}{\lambda_T^3}\,g_{1/2}(z)\cdot\frac{1}{z}\,\frac{\partial z}{\partial T}$$

$$\rightarrow \frac{1}{z}\,\frac{\partial z}{\partial T} = -\frac{3}{2}\,\frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}\cdot\frac{1}{T}$$

$$C_v \underset{\substack{\uparrow\\ v=\frac{1}{n}}}{=} \frac{3}{2}Nk_B\left[\frac{5}{2}\,\frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{3}{2}\,\frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}\right]$$

$$\frac{C_v}{Nk_B} = \begin{cases} \dfrac{15}{4}\,\dfrac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \dfrac{9}{4}\,\dfrac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} & T > T_c \\[2ex] 1{,}925\left(\dfrac{T}{T_c}\right)^{3/2} & T \leq T_c \end{cases}$$

wie verhält sich C_v, wenn $T \to T_c$?

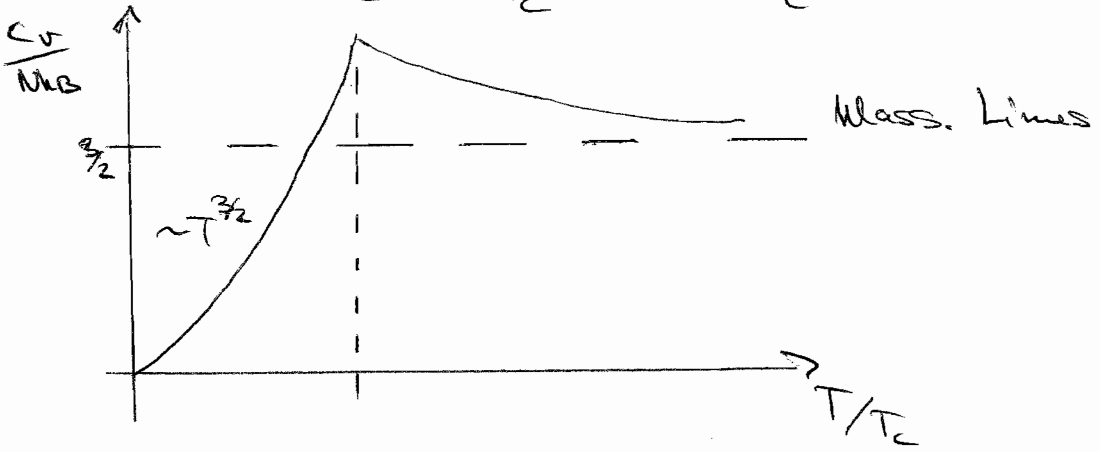
$$\lim_{z\to 1} g_{1/2}(z) = \infty$$

$$\lim_{T\to T_c} \frac{c_v}{Nk_B} = \lim_{T\to T_c} \frac{c_v}{Nk_B} = \frac{15}{4}\,\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} = 1{,}925 > 3/2$$

→ c_v bei T_c stetig

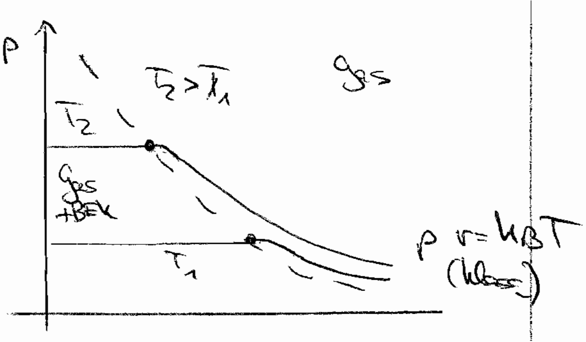
aber: Sprung in der 1. Ableitung

$$\frac{\partial}{\partial T}\frac{c_v}{Nk_B} = \begin{cases} 2{,}89/T_c & T\to T_c^- \\ -0{,}77/T_c & T\to T_c^+ \end{cases}$$



Isothermen

krit. Isotherme durch Elimination v. T aus zwei Gleichung



$$p_c(T) = g_{5/2}(1)\,\frac{k_BT}{\lambda_T^3}$$

$$\frac{1}{v_c} = n_c(T) = \frac{g_{3/2}(1)}{\lambda_T^3}$$

$$\rightarrow p_c v_c^{5/2} = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\,\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} = \text{const}$$

→ PÜ 1. Ordnung → Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp_c}{dT} = \frac{\Delta q}{T\Delta v}$$

$$\frac{dp_c}{dT} = \frac{d}{dT}\left[\frac{k_B T}{\lambda_T^3}\zeta(5/2)\right]$$

$$= \frac{5}{2}\frac{k_B\,\zeta(5/2)}{\lambda_T^3}$$

$$= \frac{5}{2}k_B\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}n_c$$

$$\Delta v = v_c - 0 = v_c = \frac{1}{n_c}$$

$$\Delta q = \frac{5}{2}k_B T\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}$$ spez. Umwandlungswärme

$\Delta q = T\Delta S$ wäre zu überprüfen, um PÜ 1. Ordnung zu verifizieren

Thermodyn. Potentiale

$$U = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}\frac{k_B T V}{\lambda_T^3}\begin{cases} g_{5/2}(z) & T \geq T_c \\ g_{5/2}(1) & T \leq T_c \end{cases}$$

$$F = \left[-k_B T \ln Z_g\right] + \left[\mu N\right]$$

$$= \left[-pV\right] + \left[N k_B T \ln z\right]$$

$$= -k_B T\begin{cases} V/\lambda_T^3\, g_{5/2}(z) - \ln(z)\cdot N & T \geq T_c \\ \frac{V}{\lambda_T^3}g_{5/2}(1) & T \leq T_c \end{cases}$$

$$TS = U - F$$

$$S = \begin{cases} 5/2\,\frac{k_B V}{\lambda_T^3}g_{5/2}(z) - \ln(z) & T \geq T_c \\ 5/2\,\frac{k_B V}{\lambda_T^3}\zeta(5/2) & T \leq T_c \end{cases}$$

$$V = Nv \qquad \frac{v}{\lambda_T^3} = \frac{1}{g_{3/2}(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \qquad z = e^{\beta\mu}$$

$$\rightarrow S = \begin{cases} 5/2\,Nk_B\,\frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} - \frac{\mu}{k_B T} \\ 5/2\,Nk_B\,\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \end{cases}$$

für $T \leq T_c$: $S \sim T^{3/2} \rightarrow S \xrightarrow{T \to 0} 0$ 3.HS

$T=0$: $\nu_0 = 1$ → Kondensat liefert keinen Beitrag zur Entropie

$$\Delta S\big|_{T=T_c} = S(T_c)$$
$$= \frac{5}{2} N k_B T \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}$$

→ $\Delta q = T \Delta S$ ist erfüllt

⇒ PÜ 1. Ordnung