Skript zur Vorlesung

# Theoretische Physik IV - Statistische Physik -

Prof. Dr. Ludger Santen

Universität des Saarlandes Geb. E2 6, Zi. 4.15 l.santen@mx.uni-saarland.de

Letzte Aktualisierung: 6. November 2014

# Inhaltsverzeichnis

1	Wahrscheinlichkeit, Random Walk und				
	Diff	fusion	1		
	1.1	Wahrscheinlichkeit	1		
		1.1.1 Eigenschaften der Wahrscheinlichkeit	1		
		1.1.2 Bedingte Wahrscheinlichkeiten	2		
		1.1.3 Permutationen und Kombinationen	3		
		1.1.4 Zufallsvariable und Verteilungen	4		
		1.1.5 Eigenschaften von Verteilungsfunktionen	5		
		1.1.6 Momente einer Verteilung und charakteristische Funktion	7		
		1.1.7 Beispiele von Verteilungsfunktionen	9		
	1.2	Der Random Walk und diffusive Prozesse	10		
	1.3	Die Diffusionsgleichung	13		
		1.3.1 Ströme und äußere Kräfte	15		
		1.3.2 Lösung der Diffusionsgleichung	17		
2	Sta	tistische Mechanik des Gleichgewichts und das Mikroka-			
	non	ische Ensemble	19		
	2.1	Das Mikrokanonische Ensemble	19		
	2.2	Das ideale Gas im Mikrokanonischen Ensemble	21		
	2.3	Was ist die Temperatur?	25		
	2.4	Druck und chemisches Potential	27		
	2.5	Thermodynamische Größen für das ideale Gas	28		
3	Ent	ropie	30		
U	3.1	Entropie und Irreversibilität	30		
	3.1	Entropie als Maß für die Unordnung	32		
	0.2	3.2.1 Mischungsentropie	32		
		3.2.2 Bestentropie von Gläsern: Pfade die nicht gegangen	52		
		werden	33		
	3.3	Entropie als Maß für die Unkenntnis	35		
	0.0	3.3.1 Nichtgleichgewichtsentropie	35		
		3.3.2 Informationsentropie	35		
		•			
4	Frei	ie Energien	39		
	4.1	Die kanonische Gesamtheit	39		
	4.2	Die großkanonische Gesamtheit	43		
	4.3	Anschluss an die Thermodynamik	44		
		4.3.1 Thermodynamische Potentiale	46		
		4.3.2 Maxwell-Belationen	48		

		4.3.3 Spezifische Wärme und andere Response-Funktionen .	48
		4.3.4 Gibbs-Duhem-Relation	49
		4.3.5 Phasengleichgewichte	50
	4.4	Reibung und Fluktuationen in mechanischen Systemen	53
	4.5	Chemisches Gleichgewicht und Reaktionskinetik	53
<b>5</b>	Qua	antenstatistik	55
	5.1	Reine und gemischte Zustände	55
	5.2	Dichtematrizen	56
	5.3	Der quantenmechanische Oszillator	58
	5.4	Identische Teilchen	60
	5.5	Zustandssumme der idealen Quantengase	6(
	5.6	Das ideale Fermi-Gas	63
		$5.6.1$ Zustandsgleichung $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	63
		5.6.2 Zustandsdichte und Fermi-Funktion	64
		5.6.3 Diskussion der Fermi-Funktion	65
		5.6.4 Fermi-Energie	66
	5.7	Das ideale Bose-Gas	67
		5.7.1 Bose-Einstein-Kondensation	69
6	Mo	delle und deren Analyse	71
	6.1	Die Monte-Carlo-Methode	71
	6.2	Das Ising-Modell auf einem Ring	71
	6.3	Der Cluster-Algorithmus von Wolff	73
7	Die	Theorie der Phasenübergänge	77
	7.1	Phasenübergänge: Beispiele und Phänomene	77
	7.2	Der Ordnungsparameter	78
	7.3	Korrelationsfunktion	79
	7.4	Kritische Exponenten	82
	7.5	Die Skalenhypothese	83
	7.6	Dimensionsanalyse	83
	7.7	Skalenformen	84
	7.8	Molekularfeldtheorie	85
Δ	Koi	nkave Funktionen und die Jensensche Ungleichung	-

# 1 Wahrscheinlichkeit, Random Walk und Diffusion

### 1.1 Wahrscheinlichkeit

Bei vielen "Experimenten" kann man das Messergebnis oder das Ereignis nicht mit Bestimmtheit vorhersagen. Dennoch weisen sie eine gewisse Regularität auf:

Beispiel: Würfeln

Mit Wahrscheinlichkeit  $\frac{1}{6}$  tritt die "6" auf.

Bei dieser Art von *Ereignissen A* können wir also eine *Wahrscheinlichkeit* P(A) angeben, mit der das jeweilige Ereignis eintritt.

Für P(A) gilt  $P(A) = \frac{n_A}{n_S}$ , wobei  $n_A$  die Anzahl der Ereignisse vom Typ A und  $n_S$  die Gesamtheit aller Ereignisse angibt. Zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeit P(A) muss man eine große Zahl von Zufallsexperimenten durchführen, so dass  $n_S, n_A \gg 1$ .

#### 1.1.1 Eigenschaften der Wahrscheinlichkeit

(i) Für ein beliebiges Ereignis A im Konfigurationsraum S gilt:

$$0 \le P(A) \le 1$$

(ii) Für die Gesamtwahrscheinlichkeit aller möglichen Ereignisse gilt:

$$P(S) = \frac{n_S}{n_S} = 1$$

(iii) Die Zahl der Ereignisse bei denen  $A \underline{oder} B$  auftritt ist:

$$n_{A\cup B} = n_A + n_B - n_{A\cap B} ,$$

wobei  $n_{A \cap B}$  die Zahl der Ereignisse angibt, bei denen A und B gemeinsam auftreten. Damit gilt für die Wahrscheinlichkeit:

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

Beispiel: Kartenspiel mit 32 Blatt

Wahrscheinlichkeit ein Pik oder einen Buben zu ziehen:

 $P(P \cup B) = P(P) + P(B) - P(P \cap B) = \frac{1}{4} + \frac{1}{8} - \frac{1}{32} = \frac{11}{32}$ 

#### 1.1.2 Bedingte Wahrscheinlichkeiten

Die bedingte Wahrscheinlichkeit P(B|A) bezeichnet die Wahrscheinlichkeit dafür, dass Ereignis B eintritt unter der Voraussetzung, dass vorher A aufgetreten ist.

**Beispiel**: Was ist die Wahrscheinlichkeit dafür, zwei Asse hintereinander aus einem Kartenstapel zu ziehen? Lösung:  $\frac{1}{8} \cdot \frac{3}{31}$ 

Die Wahrscheinlichkeit, dass A und B auftreten, sei gegeben durch  $P(A \cap B) = P(B \cap A)$ . Dann gilt:

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

$$\Rightarrow P(A|B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)} \quad \& \quad P(B|A) = \frac{P(A \cap B)}{P(A)}$$

#### Bemerkung:

Für den Fall, dass zwei Ereignisse sich ausschließen gilt:

P(A|B) = 0 = P(B|A)

Bei solchen Experimenten muss man die Fälle unterscheiden, bei denen der Konfigurationsraum wieder aufgefüllt wird ("die Karte zurückgelegt wird"), also einem Sampling mit Ersetzen, und denjenigen, bei denen das nicht geschieht.

Beispiel: Zwei Asse hintereinander ziehen

$$P(A \cap B) = P(A)P(B|A) = P(A)^2 = \frac{1}{64} \text{ (mit Zurücklegen)}$$
$$P(A \cap B) = P(A)P(B|A) = \frac{1}{8} \cdot \frac{3}{31} = \frac{3}{248}$$

Von statistischer Unabhängigkeit spricht man, falls

$$P(A|B) = P(A) \Rightarrow P(A \cap B) = P(A)P(B)$$

gilt.

Eine nützliche Eigenschaft ist auch die folgende Normierungsbedingung:

$$P(B) = \sum_{i} P(A_i) P(B|A_i) ,$$

falls die  $A_i$  den gesamten Konfigurationsraum umfassen. Aus der Identität P(A)P(B|A) = P(B)P(A|B) folgt direkt das sogenannte Bayessche Theorem:

Für 
$$P(B) > 0$$
 gilt:  $P(A|B) = \frac{P(A)}{P(B)}P(B|A)$ 

Damit folgt auch:

$$P(A|B) = P(B|A) \Rightarrow P(A) = P(B)$$

Die Berechnung von P(A|B) ist auch dann möglich, wenn P(B) nicht bekannt ist:

$$P(B) = P(A)P(B|A) + P(\bar{A})P(B|\bar{A}) ,$$

wobei  $P(\overline{A})$  die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass A nicht auftritt. In diesem Fall lautet das Bayessche Theorem:

$$P(A|B) = \underbrace{\frac{P(A)P(B|A)}{P(A)P(B|A) + P(\bar{A})P(B|\bar{A})}}_{=P(B)}$$

**Beispiel**: Bedingte Wahrscheinlichkeiten führen oft auf überraschende Ergebnisse. Dies lässt sich mit folgendem Beispiel illustrieren. Wir betrachten einen Bluttest mit den nachstehenden Eigenschaften:

- $\bullet$  Der Test ist zu 99,99 % positiv, falls der Patient infiziert ist, und
- $\bullet$ zu 0,02 % positiv, falls er nicht infiziert ist.
- Die Krankheit tritt mit der Wahrscheinlichkeit  $\frac{1}{10^4}$  auf.

Wir stellen für diesen scheinbar zuverlässigen Test die folgende Frage: Was ist die Wahrscheinlichkeit einer tatsächlichen Infektion bei einem positiven Test?

Es sei P(A) die Wahrscheinlichkeit der Infektion und P(B) die Wahrscheinlichkeit für einen positiven Test. Dann ist:

$$P(A|B) = \frac{10^{-4} \cdot 0,9999}{10^{-4} \cdot 0,9999 + 0,9999 \cdot 2 \cdot 10^{-4}} = \frac{1}{3}.$$

Damit folgt trotz der großen Zuverlässigkeit des Tests eine große Unsicherheit des Ergebnisses, da die Krankheit so selten auftritt.

#### 1.1.3 Permutationen und Kombinationen

#### Permutation:

Für n verschiedene Objekte gibt es genau n! Möglichkeiten, diese Objekte anzuordnen.

#### k(< n) Objekte aus n mit Beachtung der Reihenfolge:

- (i) ohne Zurücklegen:  $n(n-1)...(n-k+1) = \frac{n!}{(n-k)!} \equiv {}^{n}P_{k}$
- (ii) mit Zurücklegen:  $n^k$

**Beispiel**: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit p, dass in einer Gruppe von k Personen zwei den gleichen Geburtstag haben?

Die Gesamtzahl aller möglichen Geburtstagskombinationen ist  $365^k = n^k$ . Davon gibt es  ${}^nP_k$  Möglichkeiten keine gleichen Geburtstage zu haben.

$$\hookrightarrow \quad 1 - p = \frac{{}^{n}\!P_{k}}{365^{k}} = \frac{365!}{(365 - k)!365^{k}}$$

Mit der Stirling-Formel  $n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$  gilt:

$$\begin{split} 1 - p &\approx \frac{\sqrt{2\pi 365}}{\sqrt{2\pi (365 - k)}} \left(\frac{365}{e}\right)^{365} 365^{-k} \left(\frac{e}{365 - k}\right)^{365 - k} \\ \Leftrightarrow \ p &\approx 1 - e^{-k} \left(\frac{365}{365 - k}\right)^{365 - k + 0.5} \end{split}$$

 $\Rightarrow$  für k = 23 gilt bereits  $p > \frac{1}{2}$  und für k = 50 gilt  $p \approx 0,97$ 

#### Kombinationen:

Falls die Reihenfolge der Anordnung keine Rolle mehr spielt, gilt für die Zahl der Möglichkeiten:

$$\frac{n!}{(n-k)!k!} \equiv {}^{n}C_{k} = \binom{n}{k}, \quad \text{für } 0 \le k \le n.$$

### 1.1.4 Zufallsvariable und Verteilungen

#### Diskrete Zufallsvariable:

Wir können für eine Zufallsvariable X eine Wahrscheinlichkeitsfunktion definieren, die die folgende Gestalt hat:

$$f(x) = P(X = x) = \begin{cases} p_i & \text{, falls } x = x_i \\ 0 & \text{, sonst} \end{cases},$$

wenn die Zufallsvariable X nur die Werte  $x_1, \ldots, x_n$  mit den Wahrscheinlichkeiten  $p_1, \ldots, p_n$  annehmen kann.

Wie alle Wahrscheinlichkeitsverteilungen müssen auch diskrete Verteilungen normiert sein, so dass  $\sum_{i=1}^{n} f(x_i) = 1$  gilt.

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Wahrscheinlichkeitsverteilungen ist die sogenannte *kumulative Wahrscheinlichkeitsfunktion*:

$$F(x) = P(X \le x) = \sum_{x_i \le x} f(x_i)$$

#### Kontinuierliche Zufallsvariable:

Wenn die Wertemenge der Zufallsvariablen nicht mehr abzählbar ist, ist es sinnvoll, eine Wahrscheinlichkeitsdichte f(x) einzuführen, für die gilt:

$$P(x < X \le x + dx) = f(x)dx$$

Falls X auf ein Intervall zwischen  $l_1$  und  $l_2$  beschränkt ist, so gilt:

$$\int_{l_1}^{l_2} f(x)dx = 1$$

Ohne Beschränkung gilt die Normierungsbedingung:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) = 1$$

#### Bemerkung:

Die Wahrscheinlichkeitsdichte kann auch von mehr als einer Variablen abhängen, also P(X = x, Y = y) = f(x, y). f(x, y) = g(x)h(y) gilt nur bei statistischer Unabhängigkeit.

#### 1.1.5 Eigenschaften von Verteilungsfunktionen

#### **Erwartungswert:**

Es sei g(X) eine Funktion der Zufallsvariable X. Dann ist der *Erwartungswert* von g(X) definiert durch:

$$E[g(X)] = \begin{cases} \sum_{i} g(x_i) f(x_i) & \text{für eine diskrete Verteilung,} \\ \int g(x) f(x) dx & \text{für eine kontinuierliche Verteilung.} \end{cases}$$

Der Erwartungswert hat die Eigenschaften:

(i) falls a eine Konstante ist, gilt E[a] = a

(ii) 
$$a = const. \Rightarrow E[ag(X)] = aE[g(X)]$$

(iii) 
$$g(X) = s(X) + t(X) \implies E[g(X)] = E[s(X)] + E[t(X)]$$

#### Mittelwert:

Ein typischer Wert für die Verteilungsfunktion ist der *Mittelwert*, der definiert ist durch:

$$E[x] = \begin{cases} \sum_{i} x_i f(x_i) & \text{für eine diskrete Verteilung,} \\ \int x f(x) dx & \text{für eine kontinuierliche Verteilung.} \end{cases}$$

Üblicher sind die Schreibweisen:

$$E(x) = \langle x \rangle \equiv m$$

#### Bemerkung:

Thermische Erwartungswerte bezeichnet man in der Regel mit  $\langle g(X) \rangle$ .

#### Median:

Neben dem Mittelwert kann eine Zufallsverteilung auch durch den sogenannten Median  $x_{\text{med}}$  charakterisiert werden, für den gilt:

$$F(x_{\text{med}}) = P(X \le x_{\text{med}}) = \int_{-\infty}^{x_{\text{med}}} f(x) \, dx = \frac{1}{2}$$

#### Bemerkung:

Der Median ist der Wert einer Zufallsvariablen, der die Fläche unter der Verteilungsfunktion f(x) gerade in zwei gleich große Teile zerlegt. Damit kann der Median, gerade für stark asymmetrische Verteilungsfunktionen, typische Werte der Verteilung besser charakterisieren als der Mittelwert.

#### Varianz und absolute Abweichung:

Bei Zufallsprozessen ist es auch wichtig die Fluktuationen zu charakterisieren. Dazu sind verschiedene Maße geeignet:

Die Varianz einer Verteilung V[x] bzw.  $\sigma^2$  ist definiert durch:

$$V[x] = E[(X-m)^2] = \begin{cases} \sum_{j} (x_j - m)^2 f(x_j) & \text{für eine diskrete Verteilung,} \\ \int (x - m)^2 f(x) dx & \text{für eine kontinuierliche Verteilung} \end{cases}$$

Ein weiteres Maß für die Fluktuationen ist die *mittlere absolute Abweichung*:

$$E_{\rm abs} = E[|X - m|] = \int |x - m| f(x) dx$$

#### Beispiel: Wasserstoffatom

Die Wahrscheinlichkeit ein Elektron im Wasserstoffatom im Volumen dV zu finden ist gegeben durch  $\psi^*\psi dV$ , wobei  $\psi(x, y, z)$  die quantenmechanische Wellenfunktion bezeichnet. Bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung für dieses Problem stellt sich heraus, dass die Wahrscheinlichkeit nur vom Abstand zum Ursprung (Atomkern) abhängt, wobei  $\psi = Ae^{\frac{-r}{a_0}}$  und  $a_0$  den Bohrschen Radius bezeichnet. Für die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte ergibt sich dann insgesamt:

$$R(r < R \le r + dr) = \underbrace{A^2 e^{\frac{-2r}{a_0}}}_{\psi\psi^*} \underbrace{4\pi r^2 dr}_{dV}$$

Die Konstante A bestimmen wir aus der Normierungsbedingung:

$$A^{2} \int_{0}^{\infty} e^{\frac{-2r}{a_{0}}} 4\pi r^{2} dr = 1$$

Das Integral können wir durch partielle Integration lösen:

$$\Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \Rightarrow f(r) = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{\frac{-2r}{a_0}}$$

Der mittlere Abstand vom Kern ist somit gegeben durch:

$$E[R] = \int_0^\infty rf(r)dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{\frac{-2r}{a_0}} dr = \frac{3a_0}{2}.$$

Schließlich können wir noch die Varianz  $\sigma^2$  berechnen:

$$\begin{split} \sigma^2 &= \int_0^\infty (r-m)^2 \frac{4r^2}{a_0^3} e^{\frac{-2r}{a_0}} dr \\ &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty (r^4 - 2r^3m + r^2m^2) e^{\frac{-2r}{a_0}} dr \\ \text{mit } m &= \frac{3a_0}{2} \text{ ergibt sich } \sigma^2 &= \frac{3a_0^2}{4}. \end{split}$$

#### 1.1.6 Momente einer Verteilung und charakteristische Funktion

Neben dem Mittelwert charakterisieren noch weitere Momente die Eigenschaften einer Verteilungsfunktion f(x). Für das *nte Moment* einer Verteilung f(x) gilt:

$$m_n \equiv E[X^n] = \int x^n f(x) dx$$

Mit dieser Definition kann man auch die Varianz durch die Momente ausdrücken:

$$\sigma^2 = m_2 - m^2$$

Aus theoretischer Sicht sind die Momente interessant, da sie alle wesentlichen Informationen der Verteilungsfunktion f(x) enthalten. Zur Berechnung der Momente ist es nützlich die *charakteristische Funktion*:

$$\hat{f}(z) \equiv \int e^{izx} f(x) dx$$
 (FT von  $f(x)$ )

einzuführen (Prinzip einer Erzeugendenfunktion).

Aus der Normierung von f(x) ergibt sich sofort f(0) = 1.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte f(x) kann durch die inverse Operation:

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-izx} \hat{f}(z) dz$$

zurückgewonnen werden.

Die Nützlichkeit der charakteristischen Funktion ergibt sich aus der Tatsache, dass man aus  $\hat{f}(z)$  die Momente der Verteilung einfach durch Ableitung berechnen kann:

$$m_n = (-i)^n \left. \frac{d^n}{dz^n} \hat{f}(z) \right|_{z=0}$$

Mit Hilfe der charakteristischen Funktion kann man auch die sogenannten *Kumulanten* einer Verteilung berechnen, die durch:

$$c_n = (-i)^n \left. \frac{d^n}{dz^n} \log \hat{f}(z) \right|_{z=0}$$

definiert sind. Die Kumulanten sind Kombinationen verschiedener Momente. So entspricht z.B.  $c_2 = m_2 - m^2 = \sigma^2$  der Varianz.

Es ist häufig sinnvoll die Kumulanten mit geeigneten Potenzen der Varianz zu normieren:

$$\lambda_n = \frac{c_n}{\sigma^n}$$
 (normierte Kumulanten)

Wichtige Beispiele:

$$\lambda_3 = \frac{E[(X-m)^3]}{\sigma^3}$$
 ("Schiefe": beschreibt die Asymmetrie einer Verteilung)

$$\kappa = \lambda_4 = \frac{E[(X-m)^4]}{\sigma^4} - 3$$

#### Bemerkung:

Die Kumulanten sind für die Charakterisierung von Verteilungen wichtig. So verschwinden z.B. für Gaußverteilungen alle Kumulanten  $c_n$  mit n > 2, sodass beispielsweise durch  $\lambda_3$  und  $\lambda_4$  die Abweichung von der Gaußverteilung gemessen werden kann.

Divergenz von Momenten:

Nicht alle Momente einer Verteilung müssen existieren. Eine notwendige Bedingung für die Existenz des n-ten Moments ist, dass f(x) asymptotisch schneller als  $\frac{1}{|x|^{n+1}}$  abfällt.

#### 1.1.7 Beispiele von Verteilungsfunktionen

#### Die Gaußverteilung:

Sehr viele Systeme werden durch die Gaußverteilung:

$$f_G(x) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right)$$

beschrieben:

- die Anzahl der "Kopf" (bzw. "Zahl") Ereignisse bei 1000 Münzwürfen
- die Zahl von Gasmolekülen in einem Raum
- . . .

Die charakteristische Funktion der Gaußverteilung hat die Form:

$$f_G(z) = \exp\left(-\frac{\sigma^2 z^2}{2} + imz\right)$$

Damit ist log  $f_G(z)$  einfach ein Polynom zweiten Grades, so dass alle Kumulanten  $c_n$  für n > 2 verschwinden.

Charakteristikum für  $f_G$  ist der schnelle asymptotische Abfall: Fluktuationen der Größe  $10\sigma$  treten nur mit einer Wahrscheinlichkeit kleiner  $2 \cdot 10^{-23}$  auf.

Die Bedeutung der Gaußverteilung ergibt sich aus dem **zentralen Grenz**wertsatz:

Es seien  $X_i$ , i = 1, 2, ..., n unabhängige Zufallsvariablen, die durch die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen  $f_i(x)$  beschrieben werden (welche alle verschieden sein können). Die Mittelwerte der Verteilungen seien  $m_i$  und die Varianzen  $\sigma_i^2$ . Die Zufallsvariable  $Z = \frac{1}{n} \sum_{i} X_i$  hat die folgenden Eigenschaften:

- $E(z) = \frac{1}{n} \sum_{i} m_i = m$
- $\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_i \sigma_i^2$
- für  $n \to \infty$  ist f(z) eine Gaußverteilung mit Erwartungswert m und Varianz  $\sigma^2$

Damit konvergieren Summen von unkorrelierten Zufallsvariablen unter sehr allgemeinen Voraussetzungen zu Gaußverteilungen.

#### Die Log-Normalverteilung:

Log-Normalverteilungen sind Verteilungen, bei denen der  $\ln(X)$  normalverteil ist:

$$f_{LN}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}x\sigma} \exp\left(-\frac{\log^2(x/x_0)}{2\sigma^2}\right) \quad \to m_n = x_0^n e^{\frac{\kappa^2 \sigma^2}{2}}$$

Die Log-Normalverteilung tritt z.B. in der Finanzwelt auf, da man die Logarithmen der Preissprünge als unabhängige Zufallsvariablen ansieht. Unter dieser (häufig unzutreffenden) Annahme gilt dann nach dem zentralen Grenzwertsatz, dass sie gaußverteilt sind.

# 1.2 Der Random Walk und diffusive Prozesse

Der Random Walk (RW) ist ein einfaches stochastisches Modell für Zufallsbewegungen. In seinem Kontinuumslimes beschreibt er die Diffusion bzw. Brownsche Bewegung mikroskopischer Teilchen in Lösung. Der RW ist aufgrund der Bedeutung diffusiver Prozesse bis heute eines der wichtigsten Modelle der theoretischen Physik.

Wir beginnen unsere Betrachtung mit dem eindimensionalen RW in diskreter Zeit.

In jedem Zeitschritt bewegt sich das Teilchen mit Wahrscheinlichkeit  $\frac{1}{2}$  in positive oder mit der gleichen Wahrscheinlichkeit in negative Richtung.



Abbildung 1: Definition des RWs in diskreter Zeit

Der Abstand  $S_N$  des Teilchens von seinem Startpunkt nach N Schritten lautet:

$$S_N = \sum_{i=1}^N l_i \; ,$$

wobei  $l_i = \pm 1$  mit Wahrscheinlichkeit  $p = \frac{1}{2}$ . Im Mittel wird (für gerade N)  $\langle S_N \rangle = 0$  sein. Dies ist allerdings nicht der typische Wert. Dessen Amplitude wird durch die Standardabweichung

$$\sigma = \sqrt{\langle S_N^2 \rangle - \langle S_N \rangle^2} = \sqrt{\langle S_N^2 \rangle}$$

festgelegt.



Abbildung 2: Beispieltrajektorien des 1D-RWs

Für die ersten Schritte lauten die  $\langle S_N^2 \rangle$ :

$$\langle S_1^2 \rangle = \frac{1}{2}(+1)^2 + \frac{1}{2}(-1)^2 = 1$$
  
 $\langle S_2^2 \rangle = \frac{1}{4}(-2)^2 + \frac{1}{2}(0)^2 + \frac{1}{4}(2)^2 = 2$ 

Daraus leiten wir die Behauptung  $\langle S_N^2 \rangle = N$  ab. Die Induktionsvoraussetzung ist damit erfüllt. Für den Induktionsschritt ergibt sich:

$$\langle S_N^2 \rangle = \langle (S_{N-1} + l_N)^2 \rangle = \langle S_{N-1}^2 \rangle + 2 \langle l_N S_{N-1} \rangle + \langle l_N^2 \rangle$$
  
= N - 1 + 1 = N \quad \Box

Aus diesem Ergebnis folgt für die Standardabweichung:

$$\sigma_N = \sqrt{\langle S_N^2 \rangle} = \sqrt{N}$$

Bemerkung:

Wir haben zur Vereinfachung die Schrittlänge l = 1 gesetzt. Für eine Schrittlänge a verallgemeinert sich das Ergebnis zu  $\sigma_N = a\sqrt{N}$ .

Universalität: Für die obige Rechnung haben wir eine räumlich und zeitlich diskrete Dynamik mit fester Schrittweite angenommen. Für RWs gilt aber unabhängig von den Details der Dynamik  $\sigma_N \sim \sqrt{N}$ , wenn wir den Prozess auf Längenskalen betrachten, die groß sind gegenüber den lokalen Korrelationen bzw. der Schrittweite.

Der RW illustriert auch ein weiteres wichtiges Konzept der statistischen Mechanik, nämlich das der **Skaleninvarianz**.

Skaleninvarianz bedeutet, dass aus statistischer Sicht RWs auf verschiedenen Längenskalen die gleichen Eigenschaften haben, sofern die Längenskalen viel größer als die Schrittweite sind.

Während die mikroskopischen Details der Dynamik keinen Einfluss auf das Abstandsgesetz für große Werte von N haben, ändern sich die Eigenschaften durch die Einführung von Wechselwirkungen in dramatischer Weise. Dies lässt sich am sogenannten *Self-Avoiding-Walk* (SAW) illustrieren, der als einfaches Polymermodell verstanden werden kann. Im Gegensatz zum RW dürfen sich beim SAW die Trajektorien nicht schneiden.



Abbildung 3: SAW in 2D

Durch die (Selbst-) Wechselwirkung wird das Abstandsgesetz dimensionsabhängig:

- 1D:  $\sigma_N \sim N$
- 2D:  $\sigma_N \sim N^{\frac{3}{4}}$
- 3D:  $\sigma_N \sim N^{0.59}$
- D $\geqslant 4$ :  $\sigma_N \sim N^{\frac{1}{2}}$

#### Bemerkung:

Das Auftreten algebraischer Gesetzmäßigkeiten wie  $\sigma_N \sim N^{\nu}$  ist typisch für Phänomene bei kontinuierlichen Phasenübergängen (später). Man nennt  $\nu$  daher auch kritischer Exponent.

Wie beim SAW sind kritische Exponenten in der Regel dimensionsabhängig. Es existiert aber auch eine sogenannte obere kritische Dimension, ab der die Dimensionsabhängigkeit nicht mehr auftritt.

# 1.3 Die Diffusionsgleichung

Die *Diffusionsgleichung* beschreibt den Random Walk in kontinuierlicher Zeit und kontinuierlichem Raum. Sie ist relevant, wenn man Zeit- und Längenskalen betrachtet, gegenüber denen die Zeitschritte bzw. die Länge einzelner Sprünge als infinitesimal angenommen werden können. Die Diffusionsgleichung hat die folgende Form:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = D\nabla^2 \rho(x,t) \qquad \qquad \text{bzw. in 1D:} \quad \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} \;,$$

wobei  $\rho(x, t)$  die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Aufenthalt des Random-Walkers bei x zur Zeit t beschreibt.

Wir wollen nun die Diffusionsgleichung aus der Dynamik des diskreten RWs herleiten.

Die Position des Walkers zur Zeit  $t = N\Delta t$  sei x(t), wobei  $N \gg 1$ :

$$\Rightarrow x(t + \Delta t) = x(t) + l(t)$$

Die Verteilung von l(t) wird durch  $\chi(l)$  beschrieben.  $\chi(l)$  besitzt die Eigenschaften:

(i) 
$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi(l)dl = 1$$
  
(ii) 
$$\int_{-\infty}^{\infty} l\chi(l)dl = 0$$
  
(iii) 
$$\int_{-\infty}^{\infty} l^2\chi(l)dl =: a^2$$

Wir betrachten nun die Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichte in einem Zeitschritt mit der Schrittweite l(t) = x - x', sodass die Wahrscheinlichkeit für den Schritt  $\chi(x - x') = \chi(l(t))$  ist. Damit erhalten wir:

$$\rho(x, t + \Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x', t) \chi(x - x') dx'$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x - z, t) \chi(z) dz \qquad z = x - x'$$

Entwicklung für kleine z:

$$\rho(x-z,t) = \rho(x,t) - z\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial x} + \frac{1}{2}z^2\frac{\partial^2\rho(x,t)}{\partial x^2} + \mathcal{O}(z^3)$$

Aus (i)-(iii) ergibt sich dann:

$$\rho(x,t+\Delta t) \approx \rho(x,t) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} a^2$$

Mit  $\rho(x, t + \Delta t) - \rho(x, t) \approx \frac{\partial \rho}{\partial t} \Delta t$  ergibt sich die Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{a^2}{2\Delta t} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \equiv D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$$

Bemerkung:

Da wir  $N \gg 1$  angenommen haben, sind sowohl  $\Delta t$  als auch *a* auf den Skalen des Gesamtprozesses kleine Größen.

#### 1.3.1 Ströme und äußere Kräfte

Für die Teilchen, die wir mit dem RW beschreiben, gilt, dass sie weder erzeugt noch vernichtet werden. Damit gilt also Massenerhaltung, die sich in Form einer *Kontinuitätsgleichung* formulieren lässt:



Abbildung 4: Kontinuitätsgleichung

Für die Zahl der Teilchen in einem Abschnitt  $\Delta x$  gilt:

$$n \approx \Delta x \rho(x)$$
.

Die Zahl der Teilchen ändert sich also gemäß:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = J(x) - J(x + \Delta x) \approx \Delta x \frac{\partial \rho(x)}{\partial t}$$

Damit ergibt sich ingesamt  $^{1}$ :

$$\begin{split} \frac{\partial \rho}{\partial t} &\approx -\frac{J(x+\Delta x)-J(x)}{\Delta x} \\ &\hookrightarrow \quad \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \; . \end{split}$$

Wenn wir dieses Ergebnis mit der Diffusionsgleichung vergleichen, erhalten wir für den Diffusionsstrom:

$$J_{\rm diff} = -D \frac{\partial \rho}{\partial x} \; .$$

Der Diffusionsstrom ist also dem Dichtegradienten entgegengesetzt und bewirkt eine Homogenisierung der Dichte.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Beachten Sie, dass J(x) den Wahrscheinlichkeitsstrom bezeichnet, der in das Intervall zwischen x und  $x + \Delta x$  fließt. Wenn es sowohl von links als auch von rechts einen Zufluss gibt, ist J(x) positiv und  $J(x + \Delta x)$  negativ.

In vielen Anwendungen wird dem System ein äußerer Strom aufgeprägt. Es wirkt also eine äußere Kraft, die eine Vorzugsrichtung des Teilchens zur Folge hat. Die Dynamik des Teilchens wird dann beschrieben durch:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + F\gamma\Delta t + l(t)$$

Damit ergibt sich, wenn man F = const. wählt:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\gamma F \frac{\partial \rho}{\partial x} + D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$$

und für den Strom:

$$J = \gamma F \rho - D \frac{\partial \rho}{\partial x} \; .$$

#### Bemerkungen:

- (i) Es kommt also offenbar bei positivem Gradienten von  $\rho$  zu einem Anstieg der Dichte durch den gerichteten Anteil. D.h. der gerichtete und der diffusive Anteil wirken lokal entgegengesetzt.
- (ii) Falls die Kräfte ortsabhängig sind, muss man dies bei der Zeitentwicklung berücksichtigen:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = -\gamma \frac{\partial F(x)\rho(x)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$$

Dieser Zusammenhang lässt sich aus der Erhaltung der Teilchenzahl verstehen. Daraus ergibt sich:

$$J = -D(\rho, x)\nabla\rho + \gamma F(x)\rho(x)$$

 (iii) Wenn man in einem verdünnten Gas annimmt, dass das Teilchen durch eine konstante Kraft zwischen zwei Stößen beschleunigt wird, gilt:

$$\gamma = \frac{D}{m(a/\Delta t)^2} = \frac{D}{m\nabla^2} \longrightarrow \nabla$$
 ?

(beschreibt die Situation im verdünnten Limes) In einem dichten Fluid mit der Viskosität  $\eta$  gilt dagegen für Teilchen mit Radius r:

$$\gamma = \frac{1}{(6\pi\eta r)}$$

(iv) Die stationäre Lösung der Diffusionsgleichung kann leicht berechnet werden.

(a) Für den Fall F = 0 ergibt sich:

$$\frac{\partial \rho^*}{\partial t} = 0 = \frac{\partial^2 \rho^*}{\partial x^2} \quad \Rightarrow \quad \rho^*(x) = \rho_0 + Ax \; .$$

Wenn man den Walker in einem endlichen Volumen betrachtet, muss man berücksichtigen, dass es am Rand keinen Strom geben kann. Aus  $\frac{\partial \rho^*}{\partial t} = 0 = -\frac{\partial J}{\partial x}$  folgt dann J(x) = 0 im gesamten Gebiet und somit A = 0 bzw.  $\rho^*(x) = \rho_0 = const$ .

Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass Diffusionsprozesse Dichteinhomogenitäten ausgleichen.

(b) Wir betrachten nun den Fall F = -mg, legen also ein "Gravitationsfeld" an. In diesem Fall gilt für die stationäre Lösung:

$$\rho^* = A \exp\left(-\frac{\gamma}{D}mgx\right) = A \exp\left(-\frac{\gamma}{D}E\right)$$

Wie wir später sehen werden, gilt auch:

$$\rho(E) \sim \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

mit der Boltzmannkonstanten  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$  und der Temperatur T gillt dann die berühmte Einstein-Relation:

$$\frac{D}{\gamma} = k_B T \; ,$$

die sich aus der Analyse der Brownschen Molekularbewegung ergibt. Sie verknüpft die Fluktuationen des Teilchens (parametrisiert durch D) mit der Dissipation (parametrisiert durch  $\gamma$ ).

#### 1.3.2 Lösung der Diffusionsgleichung

#### Fouriertransformation:

Die Lösung der Diffusionsgleichung für offene Ränder ist durch Fouriertransformation möglich. Dazu entwickeln wir  $\rho(x, t)$  in ebene Wellen  $\tilde{\rho}_k(t)e^{ikx}$ . Mit diesem Ansatz ergibt sich für die Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{d\tilde{\rho}_k}{dt} e^{ikx} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = -Dk^2 \tilde{\rho}_k e^{ikx}$$
$$\Rightarrow \frac{d\tilde{\rho}_k}{dt} = -Dk^2 \tilde{\rho}_k \Rightarrow \tilde{\rho}_k(t) = \tilde{\rho}_k(0) e^{-Dk^2 t} .$$

Wir erhalten die allgemeine Lösung aus der Rücktransformation in den Realraum:  $$\infty$$ 

$$\rho(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\rho}_k(0) e^{ikx} e^{-Dk^2 t} dk ,$$

wobei  $\tilde{\rho}_k(0) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, 0) e^{-ikx} dx.$ 

#### Green-Funktion:

Um aus der allgemeinen Lösung eine konkrete zu erhalten, müssen wir die Anfangsbedingungen spezifizieren. Dies führt auf die Methode der Green-Funktion.

Die Idee der Green-Funktion ist es, die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(x, t)$  durch eine Familie von Lösungen zu beschreiben, die jeweils einem Random-Walker entsprechen, der zur Zeit t = 0 bei y startet.

Wir betrachten nun folgende Anfangsbedingung: Zur Zeit t = 0 sei das Teilchen bei x = 0 zu finden  $\Rightarrow \rho(x, 0) = \delta(x) = G(x, 0)$ .

G muss der Diffusionsgleichung genügen, also  $\frac{\partial G}{\partial t} = D \frac{\partial G}{\partial x^2}$ . Durch Fouriertransformationen erhalten wir für t = 0:

$$G_k(0) = \int G(X,0)e^{-ikx}dx = \int \delta(x)e^{ikx}dx = 1$$
  
$$\Rightarrow G(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int e^{ikx}\tilde{G}_k(0)e^{-Dk^2t}dk = \frac{1}{2\pi} \int e^{ikx}e^{-Dk^2t}dk = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

#### Bemerkungen:

(i) Die Lösung ist kompatibel mit den bisherigen Ergebnissen für den RW: Für einen diskreten RW mit N Schritten hatten wir das Ergebnis

$$\sigma(N) = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = a\sqrt{N}$$

erhalten. Aus dem Zusammenhang  $N\Delta t = t$  und  $\sigma(t) = \sqrt{2Dt}$  ergibt sich ein analoges Ergebnis, wenn wir  $D = a^2/2\Delta t$  setzen.

 (ii) Die Diffusionsgleichung ist für offene Randbedingungen translationsinvariant. Damit erhalten wir eine Lösung für beliebige Anfangsbedingungen aus:

$$\rho(x,t) = \int \rho(y,0)G(x-y,t)dy = \int \rho(y,0) \exp\left(-\frac{(x-y)^2}{4Dt}\right) \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}dy.$$

# 2 Statistische Mechanik des Gleichgewichts und das Mikrokanonische Ensemble

Die Einführung der *Statistischen Mechanik* durch Maxwell und Boltzmann hat eine mikroskopische Begründung für die phänomenologische Theorie der Thermodynamik hervorgebracht.

Begriffe wie Temperatur oder Entropie können durch die Statistische Mechanik mit mikroskopischen Eigenschaften von Vielteilchensystemen verknüpft werden.

Der von Boltzmann entwickelte theoretische Rahmen der Statistischen Mechanik ist gültig für Systeme, die sich im sogenannten *thermischen Gleichgewicht* befinden. Solche Systeme nehmen einen Zustand an, der sich zeitlich nicht mehr verändert.

Das thermische Gleichgewicht ist allerdings von *stationären Zuständen* in Systemen zu unterscheiden, denen durch Zufuhr von Energie beispielsweise ein Strom aufgeprägt wird. Solche Nichtgleichgewichtssysteme spielen in der Biologie eine wichtige Rolle.

Die theoretische Beschreibung von Nichtgleichgewichtssystemen unterliegt der Schwierigkeit, dass auch die stationäre Verteilung der Zustände nicht von vorneherein bekannt ist - im Gegensatz zu Systemen im thermischen Gleichgewicht, wie wir im Folgenden sehen werden.

## 2.1 Das Mikrokanonische Ensemble

Wir betrachten ein abgeschlossenes System von N Teilchen im Volumen V. Dabei nehmen wir an, dass die Energie des Systems erhalten ist. Die klassische Mechanik gibt uns nun vor, wie man die Trajektorien der in V eingeschlossenen Atome bestimmt:

• Festlegung der Anfangsbedingungen:

$$\vec{Q} = (x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) = (q_1, q_2, \dots, q_{3N})$$
 (Koordinaten)  
 $\vec{P} = (p_1, \dots, p_{3N})$  (Impulse)

• Integration der Bewegungsgleichungen:

$$\vec{Q} = m^{-1}\vec{P}, \quad \vec{P} = \vec{F}(\vec{Q})$$

 $(\vec{F} = 3N$ -dimensionaler Vektor der Kräfte)

Für reale Systeme ist die Bestimmung der Teilchentrajektorien nicht möglich, da:

- die Bestimmung der Anfangsbedingungen für alle 10<sup>23</sup> Teilchen nicht durchführbar ist.
- die meisten Systeme chaotisches Verhalten zeigen, so dass die zwangsläufig endliche Präzision bei der Bestimmung von  $\vec{P}$  und  $\vec{Q}$  zur Nichtvorhersagbarkeit der Teilchentrajektorien führt.

Es ist ferner zu berücksichtigen, dass man die Menge der Informationen praktisch nicht nutzen könnte, selbst wenn die Berechnung aller Teilchentrajektorien möglich sein sollte.

Zur tatsächlichen Beschreibung des Systems halten wir fest, dass das chaotische Verhalten des Systems dazu führt, dass die Erinnerung an die Anfangskonfiguration schnell verschwindet. Man kann sich also darauf beschränken, dass man alle Konfigurationen betrachtet, die mit den Erhaltungsgrößen des Systems vereinbar sind. Für das endliche abgeschlossene System ist dies die Energie.

Das **Mikrokanonische Ensemble** umfasst also die Gesamtheit aller Zustände mit Energie E. Die Eigenschaften des Ensembles ergeben sich aus:

$$\lim_{\delta E \to 0} \Omega(E) \delta E = \int_{E < H(\vec{Q}, \vec{P}) \le E + \delta E} d\vec{P} d\vec{Q} ,$$

wobei  $H(\vec{Q}, \vec{P})$  die Hamiltonfunktion des Systems bezeichnet. Wir können mit Hilfe der Stufenfunktion:

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0 & , \ x < 0 \\ 1 & , \ x \ge 0 \end{cases}$$

das **Phasenraumvolumen**  $\Omega(E)$  als Ableitung darstellen. Damit ergibt sich:

$$\begin{split} \Omega(E)\delta E &= \int\limits_{E < H(\vec{Q},\vec{P}) \le E + \delta E} d\vec{P} d\vec{Q} \\ &= \int d\vec{P} d\vec{Q} \ \left[ \Theta(E + \delta E - H) - \Theta(E - H) \right] \\ &= \delta E \ \frac{\partial}{\partial E} \int d\vec{P} d\vec{Q} \ \Theta(E - H) \ . \end{split}$$

#### Bemerkungen:

- (i) Die Ableitung gilt für konstantes V, N.
- (ii) Man kann  $\Omega(E)$  we<br/>gen  $\frac{\partial}{\partial x}\Theta(x)=\delta(x)$  durch:

$$\Omega(E) = \int d\vec{Q}d\vec{P} \,\,\delta(E - H(\vec{P}, \vec{Q}))$$

darstellen.

Erwartungswerte von Observablen  $O(\vec{Q},\vec{P})$ im Mikrokanonischen Ensemble ergeben sich aus:

$$\begin{split} \langle O \rangle_E &= \frac{1}{\Omega(E)\delta E} \int_{E < H(\vec{Q}, \vec{P}) \le E + \delta E} O(\vec{Q}, \vec{P}) \; d\vec{Q} d\vec{P} \\ &= \frac{1}{\Omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int d\vec{Q} d\vec{P} \; \Theta(E - H) \; O(\vec{Q}, \vec{P}) \\ &= \frac{1}{\Omega(E)} \int d\vec{Q} d\vec{P} \; \delta(E - H(\vec{Q}, \vec{P})) \; O(\vec{Q}, \vec{P}) \end{split}$$

Es ist wichtig zu beachten, dass im Mikrokanonischen Ensemble alle Zustände, die mit den Erhaltungsgrößen kompatibel sind, das gleiche Gewicht haben. Diese Forderung lässt sich in der Tat für viele Systeme begründen. Wir wollen sie im Rahmen dieser Vorlesung postulieren und die Konsequenzen für ein ideales Gas betrachten.

# 2.2 Das ideale Gas im Mikrokanonischen Ensemble

Wenn die Statistische Mechanik konkrete Vorhersagen machen will, so muss sie sich auf konkrete Modelle festlegen. Ein solches Modellsystem haben wir mit dem Random Walk im vergangenen Abschnitt kennengelernt. Von ähnlich wichtiger Bedeutung ist das monoatomare ideale Gas.

Das *ideale Gas* beschreibt Atome als punktförmig und nicht wechselwirkend. Damit hängt die Energie einer Konfiguration nicht von den Teilchenpositionen ab, so dass man Orts- und Impulsvariable getrennt voneinander betrachten kann.

#### Ortsraum

Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(\vec{Q})$  mit  $\int \rho d\vec{Q} = 1$ 

$$\Rightarrow \rho(\vec{Q}) = \frac{1}{V^N}$$

#### Bemerkung:

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist für alle Konfigurationen gleich, auch dann, wenn sie exotisch erscheinen.

**Beispiel**: Wir betrachten die Wahrscheinlichkeit, dass sich alle *N* Teilchen in einer Hälfte der Box befinden. Dies ist eine Konfiguration, die unserer Alltagserfahrung widerspricht, aber mit der gleichen Dichte auftritt wie Konfigurationen, die das gesamte Volumen homogen füllen. Das Phasenraumvolumen für diese Konfiguration beträgt:  $\left(\frac{L}{2} \times L \times L\right)^N = 2^{-N} V^N$ . Damit verschwindet also das relative Gewicht dieser Konfigurati-

Damit verschwindet also das relative Gewicht dieser Konfiguration wie  $2^{-N}$ , so dass sie für  $6,02 \cdot 10^{23}$  Teilchen (Avogadro-Zahl) zu vernachlässigen sind.

Zur weiteren Veranschaulichung betrachten wir die Wahrscheinlichkeit (N+m) aus 2N Teilchen in einem Teilvolumen zu finden. Für unterscheidbare Teilchen ergeben sich daraus  $2^{2N}$  Möglichkeiten, die Teilchen auf die beiden Teilvolumina zu verteilen.

$$P_m = \frac{\#(\text{Möglichkeiten } (N+m) \text{ Teilchen in einer Hälfte zu finden})}{\text{Gesamtzahl der Möglichkeiten}}$$
$$= \frac{\binom{2N}{N+m}}{2^{2N}}$$
$$= 2^{-2N} \frac{(2N)!}{(N+m)!(N-m)!}$$

Mit der Stirling-Formel:

$$n! \sim \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n} \sim \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

erhalten wir:

$$P_m \approx \frac{2^{-2N} \left(\frac{2N}{e}\right)^{2N}}{\left(\frac{N+m}{e}\right)^{N+m} \left(\frac{N-m}{e}\right)^{N-m}} = N^{2N} (N+m)^{-(N+m)} (N-m)^{-(N+m)} = \left(1+\frac{m}{N}\right)^{-(N+m)} \left(1-\frac{m}{N}\right)^{-(N-m)} = \left[\left(1+\frac{m}{N}\right) \left(1-\frac{m}{N}\right)\right]^{-N} \left(1+\frac{m}{N}\right)^{-m} \left(1-\frac{m}{N}\right)^{m} = \left(1-\frac{m^2}{N^2}\right)^{-N} \left(1+\frac{m}{N}\right)^{-m} \left(1-\frac{m}{N}\right)^{m} .$$

Mit  $\frac{|m|}{N} \ll 1$  und  $1 - \epsilon \approx \exp(\epsilon)$  ( $\epsilon \ll 1$ ) erhalten wir:

$$P_m \approx \left(e^{-m^2/N^2}\right)^{-N} \left(e^{m/N}\right)^{-m} \left(e^{-m/N}\right)^m$$
$$\approx P_0 \exp\left(-\frac{m^2}{N}\right) .$$

Aus der Normierung erhalten wir schließlich im Rahmen dieser Näherung:

$$P_m = \sqrt{\frac{1}{\pi N}} \exp\left(-\frac{m^2}{N}\right) \; ,$$

d.h. die Fluktuationen sind gaußverteilt mit Standardabweichung  $\sigma = \sqrt{\frac{N}{2}}$ und der relativen Schwankung  $\frac{\sigma}{N} = \frac{1}{\sqrt{2N}} \ll 1$ . Dies ist für 10<sup>23</sup> Teilchen eine sehr kleine Größe.

#### Impulsraum

Kinetische Energie des Systems:

 $\sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{1}{2} m_{\alpha} v_{\alpha}^2 = \frac{\vec{P}^2}{2m} \qquad (\text{gleiche Massen für die Teilchen})$ 

Die Koordinaten des Impulses liegen also auf einer Kugeloberfläche im 3Ndimensionalen Raum mit Radius  $R = \sqrt{2mE}$ . Die Hypersphäre wird mit  $S_R^{3N-1}$  bezeichnet. Das Volumen, das innerhalb einer solchen (l-1)-Sphäre liegt, ist gerade das einer Kugel  $\mathbb{K}_R^l$  mit Radius R, die im l-dimensionalen Raum eingebettet ist. Es berechnet sich mithilfe der Formel:

$$\mu(\mathbb{K}_R^l) = \pi^{\frac{l}{2}} \frac{R^l}{\left(\frac{l}{2}\right)!}$$

#### Bemerkungen:

 (i) Werte f
ür halbzahlige Fakult
äten ergeben sich aus der Γ-Funktion. Die Γ-Funktion hat die definierenden Eigenschaften:

$$\Gamma(1) = 1$$
,  $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z) \Rightarrow \Gamma(z) = (z-1)!$ 

Eine geeignete Definition der  $\Gamma$ -Funktion ist die folgende:

$$\Gamma(z) = \int_{0}^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt$$

Aus dieser Definition erhalten wir  $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$  und somit:

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} = \left(\frac{1}{2}\right)!$$

(ii) Die Volumenformel lässt sich durch Induktion beweisen, worauf wir an dieser Stelle verzichten wollen. Man kann sich aber leicht davon überzeugen, dass sich in niedrigen Dimensionen die erwarteten Ergebnisse ergeben.

Für einen Kreis ergibt sich beispielsweise die Fläche:

$$\mu\left(\mathbb{K}_{R}^{2}\right) = \pi \frac{R^{2}}{(1)!} = \pi R^{2}$$

und für das Volumen einer Kugel im dreidimensionalen Raum:

$$\mu\left(\mathbb{K}_{R}^{3}\right) = \pi^{\frac{3}{2}} \frac{R^{3}}{\left(\frac{3}{2}\right)!} = \frac{4}{3} \pi R^{3} .$$

wobei wir  $\left(\frac{3}{2}\right)! = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)! = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$  genutzt haben

Für unser Ausgangsproblem müssen wir das Volumen der Kugeloberfläche zwischen E und  $E+\delta E$  bestimmen:

$$\Omega^{P}(E) = \frac{\text{Volumen der Kugelschale}}{\delta E}$$
$$= \frac{\mu \left( \mathbb{K}_{\sqrt{2m(E+\delta E)}}^{3N} \right) - \mu \left( \mathbb{K}_{\sqrt{2mE}}^{3N} \right)}{\delta E}$$
$$= \frac{d\mu \left( \mathbb{K}_{\sqrt{2mE}}^{3N} \right)}{dE} = \frac{2m\pi^{\frac{3N}{2}}R^{3N-2}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!}$$

Damit ist die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Realisierung des Vektors  $\vec{P}$  zu finden, gegeben durch  $\frac{1}{\Omega^{P}(E)}$ . Wenn wir nun die x-Komponente des Impulses von Atom 1 zu  $p_1$  wählen, ergibt sich:

$$\Omega_{p_1}^P(E) = \frac{d\mu \left(\mathbb{K}_{\sqrt{2mE-p_1^2}}^{3N-1}\right)}{dE} = \frac{2m\pi^{\frac{3N-1}{2}}\tilde{R}^{3N-3}}{\left(\frac{3N-1}{2}-1\right)!}$$
$$\Rightarrow \rho(p_1) = \frac{\Omega_{p_1}^P(E)}{\Omega^P(E)} \propto \frac{R^2}{\tilde{R}^3}\frac{\tilde{R}^{3N}}{R^{3N}} = \frac{R^2}{\tilde{R}^3}\left(1-\frac{p_1^2}{2mE}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

Damit ist für große N der Wert von  $\rho(p_1)$ nur für  $p_1^2 \ll 2mE$ verschieden von Null. Mit

$$\frac{R^2}{\widetilde{R}^3} \approx \frac{1}{R} = \frac{1}{\sqrt{2mE}} \quad \text{und} \quad 1 - \frac{p_1^2}{2mE} = 1 - \epsilon \approx \exp(-\epsilon) = \exp\left(-\frac{p_1^2}{2mE}\right)$$

erhalten wir:

$$\rho(p_1) \propto \frac{1}{\sqrt{2mE}} \exp\left(\frac{-p_1^2}{2m} \frac{3N}{2E}\right)$$

Die Proportionalitätskonstante erhalten wir aus der Norm, so dass:

$$\rho(p_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi m \frac{2E}{3N}}} \exp\left(\frac{-p_1^2}{2m} \frac{3N}{2E}\right)$$

Wir haben also die Verteilungsfunktion der Impulskomponenten bestimmt, ohne dass wir explizit Trajektorien von Teilchen betrachtet haben. Wir sehen weiterhin, dass das Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte sehr scharf um "0" gepeakt ist, wenn man  $\delta p \approx \pm \sqrt{2mE/3N}$  mit den möglichen Werten zwischen  $\pm \sqrt{2mE}$  vergleicht.

#### 2.3 Was ist die Temperatur?

Aus der Alltagserfahrung wissen wir, dass Wärme von einem heißeren zu einem kühleren Körper fließt. Die Frage ist nun, ob das mikrokanonische Ensemble, in dem alle Konfigurationen die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen, diesen Sachverhalt wiedergibt.

Wir betrachten dazu ein makroskopisches System, das wir in zwei Teilsysteme unterteilen können. Es seien  $(V_1, N_1)$  und  $(V_2, N_2)$  erhalten. Energetisch seien die beiden Teilsysteme schwach gekoppelt, d.h. wir können die Abhängigkeit der Energie  $E_1$  vom konkreten Zustand des Teilsystems 2 vernachlässigen.

Gegeben sei nun ein Zustand des Gesamtsystems  $(s_1, s_2)$ , also ein Paar von Zuständen zu  $E = E_1 + E_2$ . Damit wird  $s_1$  mit der Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$\rho(s_1) \propto \Omega_2(E - E_1)$$

auftreten. Umgekehrt gilt:

$$\rho(s_2) \propto \Omega_1(E - E_2)$$

Das gesamte Phasenraumvolumen des Systems ist offenbar durch:

$$\Omega(E) = \int dE_1 \ \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)$$

gegeben. Damit ergibt sich für die Wahrscheinlichkeitsdichte aller Zustände  $s_1$  zu  $E_1$ :

$$\rho(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)}{\Omega(E)}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist für makroskopische Systeme scharf um ihr Maximum um  $E_1^*$  gepeakt, d.h.  $\Omega(E)$  wird durch das Maximum des Integranden bestimmt.

Die Lage des Maximums ergibt sich aus:

$$\frac{d\Omega_1}{dE_1}\Omega_2 + \frac{d\Omega_2}{dE_2}\underbrace{\frac{dE_2}{dE_1}}_{=-1}\Omega_1 \stackrel{!}{=} 0$$

so dass für das Maximum  $E_1^*$  gilt:

$$\frac{1}{\Omega_1} \left. \frac{d\Omega_1}{dE_1} \right|_{E_1^*} = \frac{1}{\Omega_2} \left. \frac{d\Omega_2}{dE_2} \right|_{E-E_1^*}$$

Wir führen nun mit der Größe:

$$S_{\text{equil}}(E) = k_B \log(\Omega(E))$$

die Gleichgewichtsentropie ein, die die Eigenschaft besitzt, dass sie linear mit der Systemgröße wächst - genauso wie die Energie, das Volumen oder die Teilchenzahl. Bei solchen Größen spricht man von **extensiven** thermodynamischen Variablen. Bei Größen wie der Temperatur oder dem Druck spricht man dagegen von **intensiven** Variablen.

Führt man nun die Maximumsbedingung für die Entropie aus, ergibt sich:

$$\frac{d}{dE_1}(S_1(E_1) + S_2(E - E_1)) = \left. \frac{dS_1}{dE_1} \right|_{E_1^*} - \left. \frac{dS_2}{dE_2} \right|_{E - E_1^*} = 0 ,$$

also  $\frac{dS_1}{dE} = \frac{dS_2}{dE}$  im thermischen Gleichgewicht. Für das ideale Gas sehen wir, dass  $\frac{dS}{dE}$  mit wachsender Energie des Systems abnimmt. Eine sinnvolle Definition der *Temperatur* ist daher:

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

#### Bemerkungen:

(i) Für eine gegebene Temperatur führt die Zufuhr der Energie  $\delta E$  an das Teilsystem 1 zu einem Entropierückgang  $\delta S = \frac{\delta E}{T}$  des angekoppelten Systems.

(ii) Die Rolle des schwach angekoppelten Systems übernimmt die Umgebung eines thermodynamischen Systems. Man spricht auch von einem Wärmebad (→ kanonisches Ensemble). Die Eigenschaften des Systems hängen (für diese Art der Kopplung) nur von der Temperatur des Wärmebads ab.

### 2.4 Druck und chemisches Potential

Die Entropie S(E, V, N) ist das erste Beispiel eines thermodynamischen Potentials. Völlig äquivalent dazu ist die Energie des Systems E(S, V, N), die ein weiteres thermodynamisches Potential darstellt. Mit der Temperatur haben wir eine intensive Variable eingeführt, die man als Ableitung der Entropie darstellen kann. Es ist nun naheliegend zu fragen, welche Bedeutung die beiden anderen Ableitungen besitzen.

Wir betrachten wieder kleine Änderungen zwischen zwei Subsystemen:

$$\begin{split} \Delta S &= \left( \left. \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right|_{V,N} - \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{V,N} \right) \Delta E + \left( \left. \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right|_{E,N} - \left. \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right|_{E,N} \right) \Delta V \\ &+ \left( \left. \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right|_{E,V} - \left. \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right|_{E,V} \right) \Delta N \end{split}$$

Neben der bereits bekannten Definition der Temperatur erhalten wir auf diese Weise den *Druck* und das *chemische Potential*:

Druck: 
$$\frac{p}{T} := \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{E,N}$$
 chemisches Potential:  $-\frac{\mu}{T} := \frac{\partial S}{\partial N}\Big|_{E,V}$ 

Diese Definitionen sind etwas ungewöhnlich. Um die üblichen Definitionen der thermodynamischen Variablen zu erhalten, benutzen wir die Beziehung (f = f(x, y)):

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_f \left. \frac{\partial y}{\partial f} \right|_x = -1 \; .$$

Wir betrachten nun S(E, V) für festes N:

$$\begin{aligned} -1 &= \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} \left. \left. \frac{\partial V}{\partial E} \right|_{S,N} \left. \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} \right. = \frac{p}{T} \left( \frac{1}{\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N}} \right) T \end{aligned} \\ \text{bzw.} \quad p \ = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} \,. \end{aligned}$$

Damit beschreibt der Druck die negativen Energiekosten pro Volumen bei konstanter Entropie. Analog ergibt sich für das chemische Potential:

$$\begin{aligned} -1 &= \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} \left. \left. \frac{\partial N}{\partial E} \right|_{S,V} \left. \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} = -\frac{\mu}{T} \left( \frac{1}{\left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V}} \right) T \end{aligned} \\ \text{bzw.} \quad \mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} \ . \end{aligned}$$

Das chemische Potential beschreibt also die Kosten für das Hinzufügen eines Teilchens bei festem Volumen und fester Entropie.

# 2.5 Thermodynamische Größen für das ideale Gas

Wir haben das Phasenraumvolumen des idealen Gases bestimmt zu:

$$\Omega(E) = V^{N} \frac{3N}{2E} \frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \\ \approx V^{N} \frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

#### Bemerkung:

Den Faktor 3N/2E kann man vernachlässigen, da er die Entropie nur durch zwei Drittel der Energie pro Teilchen dividiert. Für sehr große Systeme wird dieser Wert annähernd konstant und tritt als verhältnismäßig verschwindender Summand in der Entropie auf.

Damit ergibt sich für die Entropie:

$$S(E) = Nk_B \ln(V) + \frac{3Nk_B}{2} \ln(2\pi mE) - k_B \ln\left(\left[\frac{3N}{2}\right]!\right)$$
  
$$\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}\Big|_{V,N} = \frac{3Nk_B}{2E} \quad , \qquad \qquad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{E,N} = \frac{Nk_B}{V}$$

Damit erhalten wir also für die *Energie* pro Teilchen:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2}k_BT$$
 bzw.  $\frac{1}{2}k_BT$  pro Freiheitsgrad

und die Zustandsgleichung:

$$pV = Nk_BT$$

Korrekturen aus der Quantenmechanik:

- (i) Mit der bisherigen Definition hat das Phasenraumvolumen die Dimension ([Impuls][Länge])<sup>3N</sup>, so dass Änderungen der Einheiten zu extensiven Korrekturkonstanten führen. Es ist daher günstiger, ein dimensionsloses Phasenraumvolumen zu wählen und unsere ursprüngliche Definition durch  $h^{3N}$  zu teilen.
- (ii) Aus der Quantenmechanik wissen wir, dass identische Teilchen ununterscheidbar sind. Damit tragen Permutationen der Teilchen nicht zum Phasenraumvolumen bei, so dass wir  $\Omega(E)$  durch N! zu teilen haben.

Insgesamt ergibt sich also für das Phasenraumvolumen:

$$\Omega(E) = \int_{E < H(\vec{P}, \vec{Q}) \le E + \delta E} \frac{d\vec{P}d\vec{Q}}{h^{3N}N!}$$

Für das ideale Gas ergibt sich damit:

$$S(E) = Nk_B \ln\left[\frac{V}{h^3}(2\pi mE)^{\frac{3}{2}}\right] - k_B \ln\left[N!\left(\frac{3N}{2}\right)!\right]$$

Wenden wir nun die Stirling-Formel  $\ln(N!) \approx N \ln N - N$  an, so folgt:

$$S(E) \approx \frac{5}{2}Nk_B + Nk_B \ln\left[\frac{V}{Nh^3}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$
  
$$\Rightarrow \qquad S = Nk_B\left(\frac{5}{2} - \ln(\rho\lambda^3)\right) ,$$

mit  $\rho = \frac{N}{V}$  und der thermischen deBroglie-Wellenlänge  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{4\pi mE/3N}}$ .

# 3 Entropie

# 3.1 Entropie und Irreversibilität

Die Entropie spielt bei der Effizienz von Verbrennungsmotoren eine entscheidende Rolle, da nur ein Teil der Energie in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann. Ein Motor, der nur auf reversiblen thermodynamischen Prozessen beruht (also Prozessen, in denen das System immer im Gleichgewicht bleibt), besitzt eine optimale Effizienz.

Carnot hat den Prototypen eines solchen Motors definiert:



Abbildung 5: Carnot-Prozess

In dem System laufen folgende Prozesse ab:

- (i) Das komprimierte Gas wird mit dem Wärmebad in Kontakt gebracht, der Kolben bewegt sich bei veränderlichem Druck nach außen, die Wärmemenge  $Q_1$  wird aufgebracht, um das Reservoir auf konstanter Temperatur  $T_1$  zu halten.
- (ii) Der Kolben bewegt sich weiter nach außen, ohne dass dem Gas Wärmeenergie zugeführt wird  $\Rightarrow$  Abkühlen des Gases auf  $T_2$
- (iii) Das Gas wird komprimiert und durch Abgabe der Wärmemenge  $Q_2$  auf konstanter Temperatur gehalten
- (iv) Das Gas wird weiter komprimiert (ohne Abgabe von Wärme) und auf die Temperatur  $T_1$  gebracht.

#### Bemerkung:

Da die Aufnahme und Abgabe von Wärme isotherm verläuft sind alle Schritte in diesem Kreisprozess reversibel.

*Energieerhaltung*: Die Differenz der Wärmemenge muss der geleisteten Arbeit entsprechen, also  $Q_1 = Q_2 + W$ .

Veranschaulichung des Prozesses:



Abbildung 6: Carnot-Diagramm

Die geleistete Arbeit entspricht der schattierten Fläche im pV-Diagramm:

$$\oint p \ dV$$

Wenn wir nun annehmen, dass wir ein ideales Gas als Arbeitssubstanz haben, gilt:

$$Q_1 = E_b - E_a + W_{ab} = \frac{3}{2}p_bV_b - \frac{3}{2}p_aV_a + \int_a^b p \ dV$$

Wegen  $p_b V_b = N k_B T = p_a V_a$  gilt:

$$Q_1 = \int_a^b \frac{Nk_B T_1}{V} \, dV = Nk_B T_1 \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$$

Analog für den Schritt von c nach d:

$$Q_2 = Nk_B T_2 \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right)$$

Bei den beiden übrigen Prozessen wird die mechanische Energie in innere Energie umgesetzt, d.h.

$$-p \ dV = dE \quad \Rightarrow \quad -\frac{Nk_BT}{V} \ dV = \frac{3}{2}Nk_B \ dT \ .$$

Damit erhalten wir:

$$\int_{b}^{c} \frac{dV}{V} = \ln\left(\frac{V_c}{V_b}\right) = \int_{b}^{c} -\frac{3}{2}\frac{dT}{T} = -\frac{3}{2}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$
$$\Rightarrow \left(\frac{V_c}{V_b}\right) = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ und analog für Pfad von d nach a } \left(\frac{V_d}{V_a}\right) = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{3}{2}}$$
$$\Rightarrow \left(\frac{V_c}{V_b}\right) = \left(\frac{V_d}{V_a}\right) \quad \& \quad \left(\frac{V_c}{V_d}\right) = \left(\frac{V_b}{V_a}\right)$$

Damit erhalten wir das fundamentale Gesetz für den Wärmefluss eines reversiblen Motors:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

#### Bemerkung:

Durch die Größe  $\frac{Q}{T}$  wird die Entropieänderung angegeben. Beim reversiblen Carnot-Prozess gleichen sich Entropiezufuhr aus dem 1. Reservoir mit der Entropieabgabe in das 2. Reservoir aus. Durch den Prozess wird also keine Entropie erzeugt!

# 3.2 Entropie als Maß für die Unordnung

#### 3.2.1 Mischungsentropie



Abbildung 7: Mischungsentropie

Wir betrachten einen Container, der mit zwei verschiedenen Teilchensorten gefüllt ist. Zunächst sind die Teilchen auf verschiedene Teilvolumina aufgeteilt, so dass der Volumenanteil der Entropie die folgende Form hat:

$$S_{(a)} = 2k_B \ln\left(\frac{V^{N/2}}{(N/2)!}\right)$$

Für den gemischten Zustand steht aber gleichen Teilchen das Volumen 2V zur Verfügung, so dass wir für die Entropiedifferenz zwischen gemischtem und entmischtem Zustand erhalten:

$$\Delta S = S_{(b)} - S_{(a)} = Nk_B \ln(2)$$

Wir gewinnen also bei der zufälligen Platzierung der Atome in die Box die Entropie  $k_B \ln(2)$  pro Teilchen.

#### Bemerkung:

Durch den Faktor N! erreichen wir, dass wir bei einer Teilchensorte die gleiche Entropie für das System mit oder ohne Wand erhalten.

Allgemeiner kann man auch eine "Abzählentropie"

 $S_{\rm conf} = k_B \log({\rm Konfigurationsanzahl})$ 

für Systeme mit gleichwahrscheinlichen abzählbar vielen Konfigurationen definieren. Eine diskrete Anzahl von Möglichkeiten ergibt sich häufig in der statistischen Mechanik, insbesondere für quantenmechanische Systeme. Die Mischungsentropie kann auch Arbeit leisten. Wenn wir ausgehend von einer entmischten Konfiguration die Wand als durchlässig für die Teilchensorte x aber als undurchlässig für die Teilchensorte o (semipermeabel) konstruieren, wird sich eine Druckdifferenz zwischen den Teilvolumina aufbauen, die zur Verrichtung mechanischer Arbeit verwendet werden kann.

#### 3.2.2 Restentropie von Gläsern: Pfade, die nicht gegangen werden

kristalline Festkörper:

Anordnung der Atome in einer festen Kristallstruktur.

Gläser:

Bei jedem Erstarren aus der Schmelze werden unterschiedliche Strukturen erreicht.

⇒ Auch bei der Temperatur 0 verschwindet die Entropie nicht, sondern nimmt den Wert  $S = k_B \ln(\Omega_{\text{Glas}})$  an, wobei  $\Omega_{\text{Glas}}$  die Anzahl der Konfigurationen bei T = 0 angibt.

#### Was ist also ein Glas?

- Man kann sich ein Glas vorstellen als eine Flüssigkeit, die die Fähigkeit zum Fließen verloren hat.
- Strukturell ist ein Glas nicht von einer Flüssigkeit zu unterscheiden, es ist aber gleichzeitig fest wie ein Kristall.
• Gläser sind nicht im Gleichgewicht, da sie zu schnell abgekühlt wurden, um zu equilibrieren.

#### Messung der Restentropie

Die Restentropie kann bestimmt werden, indem man die Entropie der Flüssigkeit im Gleichgewicht abschätzt und den Energiefluss misst.

$$S_{\text{Rest}} = S_{\text{Fl}}(T_l) - \int_{t_0}^t \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} dt \qquad t \leftrightarrow T \mathcal{D}$$
$$= S_{\text{Fl}}(T_l) - \int_{0}^{T_l} \frac{1}{T} \frac{dQ}{dT} dT$$

Die Restentropie von realen Gläsern ist von der Ordnung  $k_B$ /Atom.  $\Rightarrow$  Die Zahl der Grundzustände für die Gläser ist enorm. Um diese Zahl theoretisch abzuschätzen, kann man folgendes Modell betrachten: Das Glas sei ein System unabhängiger Teilchen, die einen inneren Freiheitsgrad besitzen. Die Dynamik des Freiheitsgrades werde durch ein Doppelmuldenpotential beschrieben.



Abbildung 8: Doppelmuldenpotential

Die beiden Potentialminima werden durch eine Energiebarriere  $V_i$  getrennt. Die Übergangsrate zwischen den Energieminima nimmt mit geringer werdender Temperatur ab.  $\Rightarrow$  Ab einer Temperatur  $T_i$  friert für eine gegebene Kühlrate der Freiheitsgrad  $q_i$  ein. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten  $K_i^{(1)}$ und  $K_i^{(2)}$  für die Minima sind gegeben durch:

$$K_i^{(2)} = K_i^{(1)} e^{-\delta_i / k_B T_i}$$

Wenn wir annehmen, dass  $\delta_i \ll k_B T_i$ , dann gilt  $K_i^{(1)} \approx K_i^{(2)}$ . Damit trägt jeder eingefrorene Freiheitsgrad etwa  $k_B \log(2)$  zur Restentropie bei.

### 3.3 Entropie als Maß für die Unkenntnis

In der mikrokanonischen Gesamtheit haben wir maximale Unkenntnis über das System vorausgesetzt, indem wir angenommen haben, dass alle möglichen Zustände gleich wahrscheinlich sind. Hier wollen wir Verallgemeinerungen zulassen, für die Zustände mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten auftreten.

### 3.3.1 Nichtgleichgewichtsentropie

Im Allgemeinen wird unsere unvollständige Kenntnis über ein System durch eine Verteilungsfunktion  $\rho$  beschrieben.

System mit M Zuständen:  $S = k_B \ln(M)$ 

 $\Rightarrow p_i = \frac{1}{M}$  Wahrscheinlichkeit den Zustand *i* zu finden, unter der Voraussetzung, dass alle Zustände gleich wahrscheinlich sind.

Damit können wir die Entropie in der Form:

$$S(M) = -k_B \ln\left(\frac{1}{M}\right) = -k_B \ln(p_i)$$

schreiben. Falls die  $p_i$  nicht konstant sind, verallgemeinert sich die Entropie zu:

$$S_{\text{diskret}} = -k_B \left\langle \ln \left( p_i \right) \right\rangle = -k_B \sum_i p_i \ln \left( p_i \right)$$

Dies ist die korrekte Form der Entropie für Nichtgleichgewichtssysteme, die sich für kontinuierliche Variablen schreiben lässt als:

$$S_{\text{noneq}} = -k_B \langle \ln(\rho) \rangle = -k_B \int \rho \ln(\rho) \qquad N! \text{ im Nenner von } \Omega \text{ (vgl. Ergebnis von S.29)}?$$
$$= -k_B \int_{E < H(\vec{Q},\vec{P}) < E + \Delta} \frac{d^{3N}q \ d^{3N}p}{h^{3N}} \rho(\vec{Q},\vec{P}) \ln \rho(\vec{Q},\vec{P})$$

Mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeitsdichte der mikrokanonischen Gesamtheit stimmt die obige Definition mit der bisherigen Definition der Entropie überein. Für ein Quantensystem ist die Entropie gegeben durch:

$$S_{\rm quanten} = -k_B \operatorname{Tr}(\rho \ln \rho)$$

### 3.3.2 Informationsentropie

Der Begriff der Entropie ist nicht nur für thermodynamische Systeme von Bedeutung. Entropie als Maß für die Unkenntnis ist z.B. bei der Rekonstruktion von verrauschten Bildern von Bedeutung. Daher bietet es sich an, die Entropie in Einheiten von Bits zu messen:

$$S_S = -k_S \sum_i p_i \log p_i = -\sum_i p_i \log_2 p_i ,$$

wobei  $k_S = (\log(2))^{-1}$  (Shannon-Entropie).

Der Nutzen der Entropie hängt von drei wichtigen Eigenschaften der Entropie ab:

(i) Die Entropie muss maximal sein, wenn die Zustände die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen:

$$S\left(\frac{1}{\Omega},\ldots,\frac{1}{\Omega}\right) \ge S\left(p_1,\ldots,p_\Omega\right) \quad (=" falls p_i = \frac{1}{\Omega} \forall i)$$

Da  $f(p) = -p \log_2 p$  eine konkave Funktion ist  $(f''(p) = -\frac{1}{p} < 0 \forall p > 0)$ , gilt:

$$\frac{1}{\Omega}\sum_{k} f(p_k) \ge f\left(\frac{1}{\Omega}\sum_{k} p_k\right)$$

Damit erhalten wir:

$$S(p_1, \dots, p_{\Omega}) = -k_S \sum_k p_k \log p_k = k_S \sum_k f(p_k)$$
  
$$\leq k_S \Omega f\left(\frac{1}{\Omega} \sum_k p_k\right) = k_S \Omega f\left(\frac{1}{\Omega}\right)$$
  
$$= -k_S \sum_{k=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \log\left(\frac{1}{\Omega}\right) = S_S\left(\frac{1}{\Omega}, \dots, \frac{1}{\Omega}\right) ,$$

also die gewünschte Eigenschaft der Entropie.

(ii) Die Entropie ändert sich durch Hinzufügen von Zuständen mit verschwindenden Wahrscheinlichkeiten nicht, d.h.

$$S_I(p_1,...,p_{\Omega-1},0) = S_I(p_1,...,p_{\Omega-1})$$
.

Dieses Resultat gilt, da $\lim_{p\to 0}p\log p=0$  .

(iii) Für bedingte Wahrscheinlichkeiten ändert sich die Entropie! Zunächst benötigen wir das Konzept der bedingten Wahrscheinlichkeiten: Gewöhnlich betrachtet man die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Ereignis eintritt. Man kann aber auch Fragen stellen wie: "Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit für das Ereignis  $A_k$  unter der Voraussetzung, das  $B_l$  eingetreten ist?"

Eine solche bedingte Wahrscheinlichkeit bezeichnen wir mit  $P(A_k|B_l)$ . Wenn wir mit  $P(A_k, B_l) = r_{kl}$  die Wahrscheinlichkeit bezeichnen, dass  $A_k$  und  $B_l$  zutreffen, erhalten wir:

$$P(A_k, B_l) = P(A_k)P(B_l|A_k) = P(B_l)P(A_k|B_l)$$

Es sei nun:

$$c_{kl} = P(A_k|B_l) = \frac{P(A_k, B_l)}{P(B_l)} = \frac{r_{kl}}{q_l} ,$$

wobei  $P(B_l) \equiv q_l$ . Wenn wir nun für einen gegebenen Ausgangszustand  $B_l$  über alle Folgeereignisse summieren, erhalten wir:

$$\sum_{k} P(A_k|B_l) = \sum_{k} c_{kl} = 1$$

Wenn wir nun die Bilanz über die Unkenntnis ziehen, gilt:

 $S_I(A) = S_I(p_1, \ldots, p_{\Omega})$  für die Unkenntnis über die  $\Omega$  Folgezustände und  $S_I(B) = S_I(q_1, \ldots, q_M)$  für die Unkenntnis bzgl. der M Ausgangszustände.

Damit erhalten wir für die  $\Omega \times M$  Gesamtzustände die Unkenntnis:

$$S_I(AB) = S_I(r_{11}, r_{12}, \dots, r_{21}, \dots, r_{\Omega M})$$
  
=  $S_I(c_{11}q_1, c_{12}q_2, \dots, c_{\Omega M}q_M)$ 

Wenn wir nun aber die Ausgangskonfigurationen  $B_l$  kennen, reduziert sich die Unkenntnis zu:

$$S_I(AB_l) = S_I(c_{1l}, \ldots, c_{\Omega l})$$

Die mittlere Unkenntnis bei Information über den Ausgangszustand ist gegeben durch:

$$\langle S_I(A|B) \rangle_B = \sum_l q_l S_I(A|B_l) ,$$

wobei  $q_l$  die Wahrscheinlichkeit für den Zustand  $B_l$  angibt. Damit lässt sich eine dritte Forderung an die Shannon-Entropie formulieren: Wir erwarten, dass durch:

$$\langle S_I(A|B_l) \rangle_B = S_I(A,B) - S_I(B) \tag{(*)},$$

d.h. das Maß für die Unkenntnis des Ereignisses A und B wird im Mittel um  $S_I(B)$  reduziert, wenn wir Kenntnis über den Ausgangszustand

### besitzen.

Wir wollen nun überprüfen, ob die Shannon-Entropie die Bedingung (\*) erfüllt. Es gilt  $S_S(A|B_l) = -k_S \sum_l c_{kl} \log c_{kl}$ 

$$\Rightarrow S_{S}(AB) = -k_{S} \sum_{k,l} c_{kl}q_{l} \log(c_{kl}q_{l}) \quad \text{(alle Kombinationen)}$$

$$= -k_{S} \left( \sum_{k,l} c_{kl}q_{l} \left[ \log c_{kl} + \log q_{l} \right] \right)$$

$$= \sum_{l} q_{l} \underbrace{ \left( -k_{S} \sum_{k} c_{kl} \log c_{kl} \right)}_{=S_{S}(A|B_{l})} - k_{S} \sum_{l} q_{l} \log q_{l} \underbrace{ \sum_{k} c_{kl} }_{=1}$$

$$= \langle S_{S}(A|B_{l}) \rangle_{B} + S_{S}(B)$$

# Bemerkung:

Wenn A und B unkorreliert sind, wird der Ausgang einer Messung zu A nicht von B beeinflusst. Es gilt dann  $S_I(A|B_l) = S(A)$  und die Entropie verhält sich extensiv.

# 4 Freie Energien

Bislang haben wir immer Systeme betrachtet, die von der Umwelt vollkommen isoliert sind. Reale Systeme sind aber in eine Umgebung eingebettet, mit der sie im thermischen Kontakt sind. Wenn wir solche Systeme analysieren, ziehen wir die Umgebung nicht explizit in Betracht, d.h. wir beschreiben das mechanische Gesamtsystem nur noch teilweise.

Je nach Art des Kontakts unterscheiden wir zwischen dem **kanonischen** Ensemble und dem großkanonischen Ensemble. Beim *kanonischen Ensemble* kann das System mit einem Wärmebad Energie austauschen. Mit dem kanonischen Ensemble assoziiert ist die so genannte *Helmholtz Freie Energie.* Wenn man darüber hinaus auch noch einen Teilchenaustausch mit dem Wärmebad zulässt, spricht man vom großkanonischen Ensemble, dem auch eine freie Energie zugeordnet wird.

Neben der Ankopplung an ein Wärmebad geht man häufig zu effektiven Beschreibungen über, bei denen man nur diejenigen Freiheitsgrade berücksichtigt, die die Systemeigenschaften vornehmlich beeinflussen.

# 4.1 Die kanonische Gesamtheit

Die kanonische Gesamtheit beschreibt das System bei einer festen Temperatur T. Bei der Einführung der Temperatur hatten wir ein System betrachtet, das aus zwei Teilsystemen besteht, die Energie miteinander austauschen. Die Koordinaten in den Einzelsystemen seien  $\vec{Q}_1$  und  $\vec{P}_1$  bzw.  $\vec{Q}_2$  und  $\vec{P}_2$ .

Im Gegensatz zu der vorherigen Analyse nehmen wir nun aber an, dass das zweite System groß ist und als Wärmebad für das zu analysierende System dient.



Die Dichteverteilungsfunktion des Gesamtsystems wird durch:

$$\bar{\rho}(\vec{Q},\vec{P}) = \bar{\rho}(\vec{Q}_1,\vec{P}_1,\vec{Q}_2,\vec{P}_2)$$

beschrieben.

In der kanonischen Gesamtheit kommt der Zustandssumme:

$$Z_N(T,V) = \frac{1}{h^{3N}N!} \int \dots \int d^{3N}q \ d^{3N}p \ e^{-\beta H(\vec{Q},\vec{P})}$$

eine ähnliche Bedeutung wie dem Phasenraumvolumen zu. Mit der thermischen deBroglie-Wellenlänge:

$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

gilt für Hamiltonfunktionen der Form  $H(\vec{Q}, \vec{P}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + V(\vec{Q})$ :

$$Z_N = \frac{1}{\lambda(T)^{3N} N!} \int_V d^{3N} q \ e^{-\beta V(\vec{Q})}$$

Diese einfache Form ergibt sich aus der Faktorisierung der Impulsintegration für ortsabhängige Potentiale.

Durch die Zustandssumme können wir auch in einfacher Weise den Mittelwert der *Energie* bestimmen:

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

Im Gegensatz zur mikrokanonischen Gesamtheit stellt  $\langle E \rangle$  einen echten Mittelwert dar (für gegebenes H, V, N), der von der Temperatur bestimmt wird. Für den *Druck* des Systems ergibt sich:

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

Die Freie Energie (auch: Helmholtz Freie Energie) ist das thermodynamische Potential der kanonischen Gesamtheit und nicht die innere Energie. Sie ist definiert durch:

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

Der Vergleich mit dem mikrokanonischen Ensemble ergibt:

mikrokanonischkanonisch
$$S = S(E, V, N)$$
 $A = A(T, V, N)$  $S = k_B \ln \Omega(E, V)$  $A = -k_B T \ln Z_N(T, V)$ 

Im Rahmen der Statistischen Mechanik können wir auch zeigen, dass die *spezifische Wärme*  $c_V$  eine positive Größe ist:

$$C_{V} = c_{V}N = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_{N}(T,V)$$
$$= k_{B}\beta^{2}\frac{\partial^{2}}{\partial\beta^{2}}\ln Z_{N} = k_{B}\beta^{2}\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{Z_{N}}\frac{\partial Z_{N}}{\partial\beta}\right)$$
$$= k_{B}\beta^{2}\left[\frac{1}{Z_{N}}\frac{\partial^{2}Z_{N}}{\partial\beta^{2}} - \frac{1}{Z_{N}^{2}}\left(\frac{\partial Z_{N}}{\partial\beta}\right)^{2}\right]$$
$$= k_{B}\beta^{2}\left(\langle E^{2} \rangle - \langle E \rangle^{2}\right) \ge 0$$

Damit können wir die Energieschwankungen des Systems abschätzen:

$$(\Delta E) = \frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{C_V k_B T^2} \sqrt{N}}{\langle E \rangle_{\infty N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \to \infty} 0$$

(gilt nicht in der Nähe von Phasenübergängen)

Die zentrale Rolle der Freien Energie für das kanonische Ensemble wurde bereits deutlich. Es ergibt sich ferner:

$$A(T, V, N) = -k_B T \ln Z_N = \langle E \rangle - TS$$

Die *Entropie* ist die Ableitung von A nach T:

$$\frac{\partial A}{\partial T}\Big|_{N,V} = -\frac{\partial k_B T \ln Z}{\partial T} = -k_B \ln Z - k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}$$
$$= -k_B \ln Z - \frac{\langle E \rangle}{T} = S$$

Warum Freie Energie?

- Dimension einer Energie wegen  $k_B T$
- Energie des Systems, die zur Verfügung steht, um Arbeit zu leisten

#### Bemerkungen:

(i) Wenn man analytische Ausdrücke für  $Z_N(T, V)$  bzw. A(T, V, N) herleiten kann, ist das System vollständig charakterisiert, da die weiteren thermodynamischen Größen durch einfache analytische Operationen zu gewinnen sind.  (ii) Der Vorteil des kanonischen Ensembles liegt darin, dass die Zustandssumme faktorisiert, wenn die Hamilton-Funktion in unabhängige Teile zerlegt werden kann.

# Beispiele:

(i) ideales Gas:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \prod_{\alpha=1}^{3N} \left[ \frac{1}{h} \int_0^L dq_\alpha \int_{-\infty}^\infty dp_\alpha \, e^{-\beta \frac{p_\alpha^2}{2m}} \right]$$
  
mit  $\int dp_\alpha \, e^{-cp_\alpha^2} = \sqrt{\frac{\pi}{c}}$  und  $c = \frac{\beta}{2m}$   
 $= \frac{1}{N!} \left( \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^{3N} = \frac{1}{N!} \left( \frac{L}{\lambda} \right)^{3N}$   
mit  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$   
 $\Rightarrow \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( \beta^{-3N/2} \right) = \frac{3}{2} N k_B T$ 

Ähnlich:

$$A = -k_B T \ln Z_N \approx N k_B T (\ln(\rho \lambda^3) - 1) \quad \text{mit } \rho = \frac{N}{V}$$
$$S = -\frac{\partial A}{\partial T} = N k_B \left(\frac{5}{2} - \ln(\rho \lambda^3)\right)$$

(ii) klassischer Oszillator:

Hamilton funktion  $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$ 

$$Z_{1} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dq \int_{-\infty}^{\infty} dp \ e^{-\beta H} = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^{2}}} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} = \frac{1}{\beta \hbar \omega}$$
$$\Rightarrow A_{\omega}(T) = -k_{B}T \ln Z_{1} = k_{B}T \ln \left(\frac{\hbar \omega}{k_{B}T}\right)$$
$$\Rightarrow \langle E \rangle_{\omega} (T) = -\frac{\partial \ln Z_{1}}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{k_{B}T}$$

## 4.2 Die großkanonische Gesamtheit

Im Fall der  $gro\beta kanonischen Gesamtheit$  betrachtet man Systeme, die mit der Umgebung sowohl Teilchen als auch Energie austauschen können.



Wir betrachten das System im Zustand S mit der Energie  $E_S$  und der Teilchenzahl  $N_S$ . Das System ist an ein Reservoir gekoppelt mit der Energie  $E_R = E - E_S$  und der Teilchenzahl  $N_R = N - N_S$ . Analog zu den Überlegungen zur kanonischen Gesamtheit erhalten wir für die Dichtefunktion:

$$\rho_{N_S}(\vec{q}_S, \vec{p}_S) \sim \Omega_{N-N_S}(E - E_S, V_R)$$

Wenn wir wiederum annehmen, dass  $E_S \ll E_R$  und  $N_S \ll N_R$ , können wir das Phasenraumvolumen entwickeln, so dass:

$$k_B \ln \Omega_{N-N_S}(E - E_S, V_R) \equiv S_R(E_R, V_R, N_R)$$
  

$$\approx S_R(E, V_R, N) - E_S \underbrace{\left(\frac{\partial S_R}{\partial E_R}\right)_{N_R, V_R}}_{=\frac{1}{T}} - N_S \underbrace{\left(\frac{\partial S_R}{\partial N_R}\right)_{E_R, V_R}}_{=-\frac{\mu}{T}}$$

Damit erhalten wir also insgesamt:

$$\rho(\vec{Q}_S, \vec{P}_S) \sim e^{-\beta(H(\vec{Q}_S, \vec{P}_S) - \mu N_S)}$$

und es folgt für die großkanonische Zustandssumme:

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

wobei mit  $z = e^{\beta\mu}$  die sogenannte **Fugazität** bezeichnet wird. Das zugehörige **großkanonische Potential** lautet:

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_g = \langle E \rangle - TS - \mu N$$

Das großkanonische Potential hat die gleiche Bedeutung wie die Helmholtz Freie Energie für das kanonische Ensemble. Die großkanonische Gesamtheit ist insbesondere für nicht wechselwirkende Quantensysteme vorteilhaft einsetzbar. Um uns mit der großkanonischen Gesamtheit vertraut zu machen, berechnen wir die Teilchenzahlfluktuationen in einem beliebigen System mit abzählbar vielen Zuständen:

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{m} N_{m} e^{-\beta (E_{m} - \mu N_{m})}}{\sum_{m} e^{-\beta (E_{m} - \mu N_{m})}} = \frac{k_{B} T}{Z_{g}} \frac{\partial Z_{g}}{\partial \mu} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}$$

Genauso wie die Energiefluktuationen und die spezifische Wärme in Zusammenhang stehen, kann man zeigen, dass die Teilchenzahlfluktuationen mit der Änderung der mittleren Teilchenzahl durch Variation des chemischen Potentials in Verbindung stehen:

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{\sum_{m} N_{m} e^{-\beta(E_{m}-\mu N_{m})}}{Z_{g}}$$
$$= -\frac{1}{Z_{g}^{2}} \frac{\left(\sum_{m} N_{m} e^{-\beta(E_{m}-\mu N_{m})}\right)^{2}}{k_{B}T} + \frac{1}{k_{B}T} \frac{\sum_{m} N_{m}^{2} e^{-\beta(E_{m}-\mu N_{m})}}{Z_{g}}$$
$$= \frac{1}{k_{B}T} \left(\langle N^{2} \rangle - \langle N \rangle^{2}\right) = \beta \left\langle (N - \langle N \rangle)^{2} \right\rangle$$

# 4.3 Anschluss an die Thermodynamik

Nachdem wir die verschiedenen Gesamtheiten im Rahmen der Statistischen Mechanik diskutiert haben, wollen wir den Zusammenhang mit der Thermodynamik kurz erläutern.

Die Thermodynamik ist eine makroskopische Theorie, die den Zusammenhang zwischen Energie und Wärme beschreibt. Sie wird durch die Statistische Mechanik begründet und ergibt sich im Limes  $N \to \infty$ . Gleichzeitig ist die Thermodynamik aber auch eine eigenständige Theorie, die sich aus den axiomatisch formulierten Hauptsätzen entwickeln lässt.

(0) Transitivität des thermischen Gleichgewichts

Wenn zwei Systeme mit einem dritten im thermischen Gleichgewicht sind, so sind sie auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.

- (1) Erhaltung der Energie Die Gesamtenergie eines abgeschlossenen Systems ist erhalten.
- (2) Die Entropie eines abgeschlossenen Systems im thermischen Gleichgewicht ist maximal.

(3) Die Entropie pro Teilchen verschwindet für  $T \to 0$ .

#### Bemerkungen:

- (i) Der 0. Hauptsatz ist notwendig für eine sinnvolle Definition der Temperatur. Er wurde bei der Einführung der kanonischen Gesamtheit gezeigt.
- (ii) Die Energieerhaltung ist zentral, wenn man die in einem System vorhandene Wärme betrachtet. Sie wurde bei der Herleitung der Verteilungsfunktion postuliert.
- (iii) Die verschiedenen Arten der Entropieproduktion können genauso wie die Extremaleigenschaft der Entropie im Gleichgewicht im Rahmen der Statistischen Mechanik gezeigt werden.

Zentrales Element der Thermodynamik ist die Überführung der verschiedenen Potentiale ineinander. Dazu betrachten wir als Beispiel:

$$A(T, V, N) = E - TS(E, V, N) .$$

Auf den ersten Blick würde man annehmen, dass die Freie Energie auch von E abhängt. Wenn wir aber die partielle Ableitung nach E bilden, erhalten wir:

$$\frac{\partial A}{\partial E} = 1 - T_R \frac{\partial S_S}{\partial E} = 1 - \frac{T_R}{T_S} = 0 \qquad T_R = T_S \text{ im thermischen GG.}$$

Aus physikalischer Sicht wird solange Energie aus dem System transferiert, bis A ein Minimum annimmt. Damit ist E keine unabhängige Variable (mathematisch: Legendre-Transformation).

Der Zusammenhang zwischen den Potentialen ergibt sich aus den Differentialformen:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$
$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -p , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu$$

Für die verschiedenen *thermodynamischen Potentiale* ergibt sich damit: Freie Energie:

$$\begin{split} A(T,V,N) &= E - TS \\ dA &= d(E - TS) = dE - SdT - TdS \\ &= -SdT - pdV + \mu dN \\ \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = -S \ , \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = -p \ , \quad \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu \end{split}$$

Gibbs-Energie (Freie Enthalpie):

$$\begin{aligned} G(T,p,N) &= E - TS + pV \\ dG &= -SdT + Vdp + \mu dN \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} &= -S \ , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V \ , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu \end{aligned}$$

Enthalpie:

$$\begin{split} H(S,p,N) &= E + pV \\ dH &= TdS + Vdp + \mu dN \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} &= T \ , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} = V \ , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} = \mu \end{split}$$

Großkanonisches Potential:

$$\Phi(T, V, \mu) = E - TS - \mu N = pV$$
  

$$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu$$
  

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

In diesem Abschnitt wird ein kurzer Abriss über die wichtigsten Aspekte der Thermodynamik gegeben. Einige Gesetzmäßigkeiten wurden in den vergangenen Abschnitten besprochen. Hier werden wir die Thermodynamik als eigenständige Theorie diskutieren.

### 4.3.1 Thermodynamische Potentiale

Ein wichtiger Aspekt der Thermodynamik ist, dass sich thermodynamische Potentiale durch Legendre-Transformationen ineinander überführen lassen.

**Erinnerung:** Legendre-Transformationen

f(x) sei eine konvexe Funktion, f''(x) > 0. Durch f'(x(u)) = u wird dann x(u) eindeutig festgelegt und die Funktion F(x, u) = ux - f(x) besitzt für festes u ein eindeutiges Maximum x(u). Offenbar ist F'(x(u), u) = 0 und F''(x) = -f''(x) < 0Die Legendre-Transformation von f ist dann gegeben durch

$$g(u) = ux(u) - f(x(u))$$

Die Funktion hängt nur von u ab, da

$$dg = xdu + udx - f'dx = xdu$$

$$\frac{dg}{du} = x$$
  $\frac{d^2g}{du^2} = x'(u) = \frac{1}{f''(x(u))} > 0$ 

#### Bemerkung:

Die Legendre-Transformation von g führt wieder auf f.

Funktionen mehrerer Variablen:

 $\rho(x_1, \ldots, x_N)$  sei eine konvexe Funktion mit N Variablen, d.h. die Matrix C mit den Matrixelementen  $C_{ij} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}$  ist positiv definit.

Die allgemeine Legendre-Transformation von f ist dann gegeben durch

$$g(u_1, \dots, u_N) = \sum_{i=1}^N u_i x_i - f(x_1, \dots, x_N) , \quad \text{wobei } u_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$$
$$dg = \sum_{i=1}^N \left[ u_i dx_i + x_i du_i - \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i \right] = \sum_{i=1}^N x_i du_i$$
$$\frac{\partial g}{\partial u_i} = x_i$$
$$\frac{\partial^2 g}{\partial u_i \partial u_j} = \frac{\partial x_i}{\partial u_j} = D_{ij}$$

Dies führt wiederum auf:

$$\sum_{j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \frac{\partial^2 g}{\partial u_j \partial u_k} = \sum_{j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial u_k} = \delta_{ik} \quad \Rightarrow \quad D = C^{-1}$$

Wie wir im vergangenen Abschnitt gesehen haben, können wir die Legendre-Transformation dazu nutzen, die thermodynamischen Potentiale ineinander überzuführen. Wenn wir die Teilchenzahl festhalten, ergeben sich die Potentiale

 $\begin{array}{ll} \mbox{Freie Energie:} & \\ A = E - TS & \Rightarrow & A = A(T,V) & \frac{\partial A}{\partial T}\Big|_{V} = -S & \frac{\partial A}{\partial V}\Big|_{T} = -p \\ \mbox{Enthalpie:} & \\ H = E + pV & \Rightarrow & H = H(S,p) & \frac{\partial H}{\partial S}\Big|_{p} = T & \frac{\partial H}{\partial p}\Big|_{S} = V \\ \mbox{Gibbs Freie Energie:} & \\ G = E - TS + pV & \Rightarrow & G = G(T,p) & \frac{\partial G}{\partial T}\Big|_{p} = -S & \frac{\partial G}{\partial p}\Big|_{T} = V \end{array}$ 

### 4.3.2 Maxwell-Relationen

Thermodynamische Variablen lassen sich durch die partiellen Ableitungen verknüpfen. Aus  $\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}$  ergibt sich:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_T$$

Genauso erhalten wir aus  $\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}$  die Identität:

$$-\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T = \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p$$

### Bemerkung:

Die obige Wahl der thermodynamischen Potentiale ist historisch bedingt. Die natürliche Wahl wären Legendre-Transformationen der Entropie, so dass die der Energie assoziierte intensive Variable  $\frac{1}{T}$  wäre.

### 4.3.3 Spezifische Wärme und andere Response-Funktionen

Betrachtet wird die Änderung der Wärme eines Systems in Abhängigkeit von der Temperatur für einen quasistatischen Prozess

$$c_y = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_y$$

wobei die Variable y festgehalten wird. Wir unterscheiden

$$c_{V} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V} = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V}$$
$$c_{p} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p} = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p}$$

Weitere nützliche Größen:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p} \qquad (thermischer Ausdehnungskoeffizient)$$

Kompressibilitäten

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \qquad (isotherme\ Kompressibilität)$$

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S \qquad (a diabatische Kompressibilit \ddot{a}t)$$

Die oben genannten Größen lassen sich miteinander verknüpfen. Dazu betrachten wir die Funktion z(x, y), für die gilt:

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} \bigg|_{y} dx + \frac{\partial z}{\partial y} \bigg|_{x} dy$$

Schränken wir die Funktion auf einen konstanten Wertz=constein, so giltdz=0 und damit

$$\frac{\partial z}{\partial x}\Big|_{y} dx = -\frac{\partial z}{\partial y}\Big|_{x} dy \qquad \text{oder} \qquad \frac{\partial x}{\partial y}\Big|_{z} \frac{\partial y}{\partial z}\Big|_{x} \frac{\partial z}{\partial x}\Big|_{y} = -1$$

Als Anwendung leiten wir die Beziehung  $c_p - c_V = \frac{TV\alpha^2}{\chi_T}$ her. Zunächst betrachten wir TdS als Funktion von (T, p)

$$TdS = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p} dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T} dp$$
$$= c_{p} dT - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p} dp = c_{p} dT - T V \alpha dp$$

Ableitung der obigen Beziehung nach T ergibt

$$T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V} = c_{p} - TV\alpha \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V} = c_{p} - TV\alpha \frac{\alpha}{\chi_{T}}$$
$$\Rightarrow c_{p} - c_{V} = \frac{TV\alpha^{2}}{\chi_{T}}$$

Ähnlich lässt sich zeigen

$$\frac{c_p}{c_V} = \frac{\chi_T}{\chi_S}$$

### 4.3.4 Gibbs-Duhem-Relation

Wenn wir alle extensiven Variablen der Entropie mit einem Faktor $\lambda$ multiplizieren, erhalten wir

$$\lambda S(E, V, N) = S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = S(\tilde{E}, \tilde{V}, \tilde{N})$$

~ ~ ~

Die Ableitung des obigen Ausdrucks nach  $\lambda$  ergibt:

$$S = \left. \frac{\partial S}{\partial \tilde{E}} \right|_{\tilde{V},\tilde{N}} E + \left. \frac{\partial S}{\partial \tilde{V}} \right|_{\tilde{E},\tilde{N}} V + \left. \frac{\partial S}{\partial \tilde{N}} \right|_{\tilde{E},\tilde{V}} N$$

Für  $\lambda = 1$  ergibt sich dann

$$S = \frac{E}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu N}{T}$$
, sodass  $\mu N = E - TS + pV = G$ 

Damit können wir das Differential von  ${\cal G}$ auf zwei verschiedene Arten darstellen

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN = \mu dN + Nd\mu$$
  

$$\Rightarrow Nd\mu + SdT - Vdp = 0 \qquad (Gibbs-Duhem-Relation)$$

Für den isothermen Fall (dT = 0) erhalten wir daraus

$$\left.\frac{\partial p}{\partial \mu}\right|_T = \frac{N}{V} \equiv n$$

Damit ergibt sich aus

$$\frac{1}{\chi_T} = -V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = n \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_T \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T = n^2 \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T$$

die Änderung des chemischen Potentials mit der Dichte:

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T = \frac{1}{n^2 \chi_T}$$

#### 4.3.5 Phasengleichgewichte

Wir betrachten ein System bei festem Druck p und Temperatur T mit s Teilchensorten. Wir nehmen an, dass wir zwei oder mehr Phasen unterscheiden können.

**Beispiele:** • Gas und Flüssigkeit, Unterscheidung durch die Dichte

• Ferro- und Paramagnet, Mittlere Magnetisierung

Wie beschreibt man die Koexistenz von Phasen?

Hierbei kommt es darauf an, dass man makroskopische Systeme betrachtet und dann Mittelwerte über Teile des System ausführt, die dann für die unterschiedlichen Phasen unterschiedliche Werte annehmen. Die Mittelwerte werden durch zeitliche Mittelung gebildet.

Wir betrachten nun die Gibbs Freie Energie  $G = \sum_{i=1}^{s} \mu_i N_i$  des Systems, wobei wir mit  $\mu_i$  das chemische Potential und mit  $N_i$  die Teilchenzahl der Teilchensorte *i* bezeichnen. Wir nehmen weiter an, dass das System in *p*  Phasen vorliegt. Für jede (makroskopische) Phase können wir ein chemisches Potential definieren, so dass

$$G = \sum_{j=1}^{p} G^{(j)} = \sum_{i=1}^{s} \sum_{j=1}^{p} \mu_i^{(j)} N_i^{(j)}$$

Die Teilchenzahlen in den verschiedenen Phasen folgen natürlich der Bedingung

$$N_i = \sum_{j=1}^p N_i^{(j)}$$
 bzw.  $N_i^{(j)} = N_i - \sum_{j \neq j'} N_i^{(j')}$ .

Damit erhalten wir

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{P,T,N_{i'\neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i^{(j)}}\right)_{P,T,N_{i'\neq i},N_i^{(j'\neq j)}} = \mu_i^{(j)}$$

Damit gilt offenbar  $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \ldots = \mu_i^{(p)}$ , d.h. für eine gegebene Teilchensorte stimmen die chemischen Potentiale in den koexistierenden Phasen überein.

Wir wollen die Bedeutung am folgenden Beispiel erläutern. Es sei s = 1 und die thermodynamischen Variablen seien (p, T). Die Koexistenz von zwei Phasen liegt vor, wenn gilt:

$$\mu_i^{(1)}(p,T) = \mu_i^{(2)}(p,T)$$

 $\Rightarrow$ Koexistenz kann entlang einer eindimensionalen Kurve in der p-T-Ebene vorliegen.

Für s = 1, p = 3 erhalten wir zwei Zwangsbedingungen. Damit kann die Koexistenz nur an einem Punkt, dem sogenannten *Tripelpunkt*, vorliegen. Wir können diese Übergänge zur *Gibbs'schen Phasenregel* verallgemeinern, die die Dimension f für die Koexistenz von p Phasen angibt. Es sei

$$x_i^{(j)} = \frac{N_i^{(j)}}{\sum_{i=1}^s N_i^{(j)}}$$

(also der Anteil einer Teilchensorte in einer gegebenen Phase j). Offenbar gilt  $\sum_{i=1}^{s} x_i^{(j)} = 1$ , so dass in jeder Phase s - 1 unabhängige  $x_i^{(j)}$  existieren. Damit ist die Gesamtheit der unabhängigen thermodynamischen Variablen 2 + p(s - 1). Für die chemischen Potentiale gilt:

$$\mu_1^{(1)}\left(p, T, x_i^{(i)}, \dots, x_{s-1}^{(1)}\right) = \dots = \mu_1^{(p)}\left(p, T, x_i^{(p)}, \dots, x_{s-1}^{(p)}\right)$$
$$\vdots$$
$$\mu_s^{(1)}(\dots) = \dots = \mu_s^{(p)}(\dots)$$

 $\Rightarrow$ Durch die chemischen Potentiale erhalten wir s(p-1)Zwangsbedingungen und damit erhalten wir insgesamt

$$f = 2 + p(s-1) - s(p-1) = 2 + s - p \quad (Gibbs'sche Phasenregel)$$

Weitere Informationen erhalten wir aus der Gibbs-Duhem-Relation

$$0 = N^{(j)}d\mu^{(j)} + S^{(j)}dT - V^{(j)}dp \quad \text{bzw.}$$
  
$$d\mu^{(j)} = -s^{(j)}dT + v^{(j)}dp \quad \text{mit } v^{(j)} = \frac{V^{(j)}}{N^{(j)}} \quad \text{und} \quad s^{(j)} = \frac{S^{(j)}}{N^{(j)}}$$

Aus der Übereinstimmung der chemischen Potentiale erhalten wir dann

$$v^{(1)}dp - s^{(1)}dT = v^{(2)}dp - s^{(2)}dT$$
 bzw.  
$$\frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}} = \frac{dp}{dT}$$
 (*Clausius-Clapeyron-Gleichung*)

Die obige Gleichung legt also die Steigung von p(T) aus den Eigenschaften von Entropie und Dichte in den verschiedenen Phasen fest.

Verallgemeinerung auf *mehrkomponentige* Systeme: Aus

$$dG^{(j)} = -S^{(j)}dT + V^{(j)}dp + \sum_{i=1}^{s} \mu_i^{(j)}dN_i^{(j)} = \sum_{i=1}^{s} \left( N_i^{(j)}d\mu_i^{(j)} + \mu_i^{(j)}dN_i^{(j)} \right)$$

erhalten wir:

$$\sum_{i=1}^{s} x_i^{(j)} d\mu_i^{(j)} = -s^{(j)} dT + v^{(j)} dp$$
  
$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} - \sum_{i=1}^{s} \left( x_i^{(1)} - x_i^{(2)} \right) \frac{d\mu_i}{dT} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}}$$

### Bemerkung:

Eine genauere Diskussion von Phasenübergangen wird zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen.

# 4.4 Reibung und Fluktuationen in mechanischen Systemen

Wenn man eine Masse m an einer Feder mit der Federkonstanten k aufhängt, wird die Feder auf eine Länge  $h^*$  ausgedehnt, so dass  $-mg = k(h^* - h_0)$  gilt, also die Kräfte im Gleichgewicht sind und die Energie minimiert ist. Dieses Ergebnis ist für isolierte mechanische Systeme nicht zu verstehen, da man Oszillationen erwarten würde (Energieerhaltung). Es wird also offenbar Energie an das Wärmebad abgegeben. Umgekehrt wird natürlich auch die Masse durch thermische Fluktuationen angeregt, die allerdings für makroskopische Teilchen zu vernachlässigen sind.

**Beispiel:** k = 10 N/m, Thermische Energie pro Freiheitsgrad  $\frac{1}{2}k_BT$  $\Rightarrow \sqrt{(h-h^*)^2} = \sqrt{k_BT/k} = 0.2$  Å bei Raumtemperatur

Die Dynamik eines Teilchens in Wechselwirkung mit einem Wärmebad wird durch die Langevin-Gleichung

$$\ddot{h} = -\frac{k}{m}(h - h^*) - \gamma \dot{h} + \xi(t)$$

beschrieben, wobei  $\gamma$  die Reibung und  $\xi(t)$  eine Zufallskraft beschreibt. Die Amplitude von  $\xi(t)$  hängt von der Temperatur und von  $\gamma$  ab.

# 4.5 Chemisches Gleichgewicht und Reaktionskinetik

Bei chemischen Reaktionen wie der Bildung von Ammoniak

$$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

kann man die jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen durch

$$\frac{[\mathrm{NH}_3]^2}{[\mathrm{H}_2]^3[\mathrm{N}_2]} = k_{eq}(T)$$

beschreiben. Dies lässt sich mit der Wahrscheinlichkeit plausibel machen, dass sich eine entsprechende Anzahl von Kollisionspartnern trifft. Allerdings gelten die Gleichgewichtsbedingungen auch dann, wenn man eine schrittweise Synthese von Ammoniak betreibt, so dass zur Erklärung die Statistische Mechanik herangezogen werden sollte.

• Freie Energie des Systems  $A = A(T, V, N_{H_2}, N_{N_2}, N_{NH_3})$ 

• Änderung der Freien Energie beim Ablauf der chemischen Reaktion:

$$\Delta A = \frac{\partial A}{\partial N_{\text{H}_2}} \Delta N_{\text{H}_2} + \frac{\partial A}{\partial N_{\text{N}_2}} \Delta N_{\text{N}_2} + \frac{\partial A}{\partial N_{\text{NH}_3}} \Delta N_{\text{NH}_3}$$
$$= -3\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{N}_2} + 2\mu_{\text{NH}_3}$$

*Gleichgewichtsbedingung*:

Freie Energie wird minimiert  $\Rightarrow A$  erreicht Minimum und  $\Delta A = 0$ 

$$\Rightarrow 3\mu_{\rm H_2} + \mu_{\rm N_2} = 2\mu_{\rm NH_3}$$

Wir betrachten Systeme bei niedrigen Dichten.

 $\Rightarrow$  Die jeweiligen Moleküle werden als ideales Gas beschrieben.

$$A(N,V,T) = Nk_BT \left[ \ln((N/V)\lambda^3) - 1 \right] + NA_0 ,$$

wobe<br/>i $A_0$ die interne Freie Energie des jeweiligen Moleküls bezeichnet. Für das chemische Potential ergibt sich damit

$$\mu(N, V, T) = \frac{\partial A}{\partial N}$$
  
=  $k_B T \left[ \ln((N/V)\lambda^3) - 1 \right] + N k_B T (1/N) + A_0$   
=  $k_B T \ln(N/V) + c + A_0$  ( $c = k_B T \ln \lambda^3$ )

Wenn man obige Beziehung für die chemischen Potentiale ausnutzt und die dichteunabhängigen Terme zusammenfasst ergibt sich

$$-3\ln[H_2] - \ln[N_2] + 2\ln[NH_3] = \ln[k_{eq}]$$

also das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[\mathrm{NH}_3]^2}{[\mathrm{H}_2]^3[\mathrm{N}_2]} = k_{eq}$$

Die Konstante hängt von der Differenz der internen Freien Energie ab, also

$$k_{eq} = k_0 \exp(-\Delta A_{net}/k_B T)$$

mit 
$$\Delta A_{net} = -3A_0^{\text{H}_2} - A_0^{\text{N}_2} + 2A_0^{\text{NH}_3}$$
  
und  $k_0 = \left(\frac{\lambda_{\text{H}_2}^3 \lambda_{\text{N}_2}}{\lambda_{\text{NH}_3}^2}\right)^3 \propto T^{-3}$ 

# 5 Quantenstatistik

Die *Quantenstatistik* ist essentiell bei der theoretischen Beschreibung von Festkörpersystemen (Leitfähigkeit, Magnetismus etc.) und anderer wichtiger Phänomene wie der Supraleitung oder der Suprafluidität.

Im Vergleich zur klassischen Statistischen Mechanik ist zu bemerken, dass die Quantentheorie als solche bereits eine *probabilistische Theorie* ist, d.h. selbst wenn der Zustand eines Systems exakt bekannt ist, können wir in der Regel nur Wahrscheinlichkeitsaussagen für die Resultate von Messungen angeben. Diese Eigenschaft quantenmechanischer Systeme muss neben dem Ensemblemittel berücksichtigt werden.

# 5.1 Reine und gemischte Zustände

Klassische statistische Ensemble:

Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{Q},\vec{P})$ im Phasenraum ( $\vec{Q},\vec{P}$  3N-dim. Vektoren)

Quantenmechanische Systeme:

Beschreibung von Zuständen durch Wellenfunktionen  $\Psi(\vec{Q})$  (bzw.  $\Psi(\vec{P})$  im Impulsraum)

Damit ergibt sich der Erwartungswert eines Operators  $\hat{A}$  in einem fest vorgegebenen, also **reinen Zustand** für ein System von N Teilchen in 3d zu:

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle_{\text{rein}} = \int \Psi^*(\vec{Q}) \ \hat{A} \ \Psi(\vec{Q}) \ d^{3N}q$$

In einem **gemischten Zustand** müssen wir dagegen auch über ein Ensemble von Zuständen mitteln:

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle_{\text{gem}} = \sum_{n} p_n \int \Psi_n^*(\vec{Q}) \ \hat{A} \ \Psi_n(\vec{Q}) \ d^{3N}q$$

Dabei gibt  $p_n$  die Wahrscheinlichkeit an, mit der der Zustand  $\Psi_n(\vec{Q})$  vorliegt. Es ist dabei wichtig, zwischen reinen Zuständen, die nicht Basiszustände sind, und gemischten Zuständen zu unterscheiden.

Sind die Zustände in der Energiebasis gegeben, so ergibt sich für die  $p_n$ :

$$p_n = \frac{1}{Z_{\rm mk}} \quad \leftrightarrow \quad \text{mikrokanonisches Ensemble}$$

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_{\rm kan}} \quad \leftrightarrow \quad \text{kanonisches Ensemble}$$

$$p_n = \frac{e^{-\beta (E_n - \mu N)}}{Z_{\rm gk}} \quad \leftrightarrow \quad \text{großkanonisches Ensemble}$$

### 5.2 Dichtematrizen

Zur Beschreibung von Quantensystemen ist es nützlich, den sogenannten *Dichteoperator* einzuführen, der die Verwendung von expliziten Basiszuständen vermeidet. Der Ensemble-Mittelwert von  $\hat{A}$  wird beschrieben durch:

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle = \sum_{n} p_n \left\langle \Psi_n \right| \hat{A} \left| \Psi_n \right\rangle$$

Für eine gegebene vollständige Orthonormalbasis  $\{|\Phi_{\alpha}\rangle\}$  lässt sich der Identitätsoperator schreiben als:

$$\mathbb{1} = \sum_{\alpha} \left| \Phi_{\alpha} \right\rangle \left\langle \Phi_{\alpha} \right|$$

Mit dieser Identität lässt sich der Erwartungswert von  $\hat{A}$  in der Form:

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle = \sum_{n} p_{n} \left\langle \Psi_{n} \right| \left( \sum_{\alpha} \left| \Phi_{\alpha} \right\rangle \left\langle \Phi_{\alpha} \right| \right) \hat{A} \left| \Psi_{n} \right\rangle$$
$$= \sum_{n} p_{n} \sum_{\alpha} \left\langle \Phi_{\alpha} \hat{A} \right| \left| \Psi_{n} \right\rangle \left\langle \Psi_{n} \right| \left| \Phi_{\alpha} \right\rangle$$
$$= \sum_{\alpha} \left\langle \Phi_{\alpha} \hat{A} \right| \left( \sum_{n} p_{n} \left| \Psi_{n} \right\rangle \left\langle \Psi_{n} \right| \right) \left| \Phi_{\alpha} \right\rangle = \operatorname{Tr}(\hat{A}\hat{\rho})$$

darstellen. Im letzten Schritt haben wir die Dichtematrix

$$\hat{\rho} = \sum_{n} p_n \left| \Psi_n \right\rangle \left\langle \Psi_n \right.$$

eingeführt. Mit "Tr" wird die Spur einer Matrix, also die Summe der Diagonalelemente bezeichnet. Die Spur ist unabhängig von der Wahl der Basis. Die Dichtematrix besitzt die folgenden Eigenschaften:

- Die Dichtematrix enthält die vollständige Information über das quantenmechanische Ensemble
- Reine Zustände:

Die Dichtematrix eines reinen Zustands  $|\Phi\rangle$  ist  $\hat{\rho}_{rein} = |\Phi\rangle \langle \Phi|$ . Im Ortsraum lauten die Matrixelemente:

$$\rho_{\rm rein}(\vec{Q}, \vec{Q}') = \left\langle \vec{Q} \right| \hat{\rho}_{\rm rein} \left| \vec{Q}' \right\rangle = \Phi^*(\vec{Q}) \Phi(\vec{Q}')$$

Dichtematrizen reiner Zustände haben die Eigenschaft:

$$\hat{\rho}_{\rm rein}^2 = |\Phi\rangle \underbrace{\langle \Phi | \Phi \rangle}_{=1} \langle \Phi | = |\Phi\rangle \langle \Phi | = \hat{\rho}_{\rm rein} ,$$

wobei wir vorausgesetzt haben, dass  $|\Phi\rangle$  normiert ist.

### Norm:

Es gilt offenbar  $\text{Tr}\hat{\rho}_{\text{rein}} = 1$ . Für eine allgemeine Dichtematrix gilt:

$$\operatorname{Tr}\hat{\rho} = \operatorname{Tr}\left(\sum p_n \underbrace{|\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|}_{\text{reiner Zustand}}\right) = \sum_n p_n \operatorname{Tr}\left(|\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|\right) = \sum_n p_n = 1$$

### Kanonische Verteilung:

Die kanonische Verteilung ist ein gemischter Zustand aus Energieeigenzuständen  $|E_n\rangle$ . Das Boltzmann-Gewicht ist dann gegeben durch  $e^{-\beta E_n}$ , so dass:

$$\hat{\rho}_{\rm kan} = \sum_{n} \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \left| E_n \right\rangle \left\langle E_n \right|$$

Die basisfreie Version von  $\hat{\rho}_{\rm kan}$ kann man durch Anwendung des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  erhalten:

$$Z = \sum_{n} e^{-\beta E_{n}} = \sum_{n} \langle E_{n} | e^{-\beta \hat{H}} | E_{n} \rangle = \operatorname{Tr} \left( e^{-\beta \hat{H}} \right)$$

Im Zähler ergibt sich:

$$\sum_{n} |E_n\rangle e^{-\beta E_n} \langle E_n| = \sum_{n} |E_n\rangle e^{-\beta \hat{H}} \langle E_n| = e^{-\beta \hat{H}}$$

Die letzte Identität gilt, da  $\hat{H}$  und damit auch alle Potenzen von  $\hat{H}$  in der Energiebasis diagonal sind. Damit ergibt sich also:

$$\hat{\rho}_{\rm kan} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\operatorname{Tr}\left(e^{-\beta \hat{H}}\right)}$$

als basisfreie Darstellung von  $\hat{\rho}_{kan}$ . Entropie:

Die Entropie lautet für eine allgemeine Dichtematrix:

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

#### Zeitentwicklung der Dichtematrix:

Aus der Schrödingergleichung ergibt sich für die Zeitentwicklung von  $\hat{\rho}$ :

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{n} p_n \left| \Psi_n \right\rangle \left\langle \Psi_n \right| = \sum_{n} p_n \left[ \frac{\partial \left| \Psi_n \right\rangle}{\partial t} \left\langle \Psi_n \right| + \left| \Psi_n \right\rangle \frac{\partial \left\langle \Psi_n \right|}{\partial t} \right]$$

mit:

$$\frac{\partial |\Psi_n\rangle}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\Psi_n\rangle \quad \text{und} \quad \frac{\partial \langle\Psi_n|}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} \langle\Psi_n| \hat{H}$$

erhalten wir:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \sum_{n} p_{n} \frac{1}{i\hbar} \left( \hat{H} |\Psi_{n}\rangle \langle \Psi_{n}| - |\Psi_{n}\rangle \langle \Psi_{n}| \hat{H} \right)$$
$$= \frac{1}{i\hbar} \left( \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H} \right) = \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{H}, \hat{\rho} \right]$$

also:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{H}, \hat{\rho} \right]$$

### Bemerkung:

Das obige Resultat ist das quantenmechanische Analogon des Liouville-Theorems:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\} = \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}} - \frac{\partial \rho}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial H}{\partial q_{\alpha}} \right)$$

# 5.3 Der quantenmechanische Oszillator

Eigenschaften des quantenmechanischen Oszillators:

Der quantenmechanische Oszillator wird durch den Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2$$

definiert. Die Lösung der stationären Schrödingergleichung  $\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$ ist in der Energiebasis besonders einfach, in der  $\hat{H}$  die Form:

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( a^+ a + \frac{1}{2} \right)$$

mit den Auf- und Absteigeoperatoren  $a^+$ , a hat. Für die Energieeigenwerte ergibt sich:

$$E_n = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$$
 mit  $n = 0, 1, \dots$ 

Durch Kenntnis des Energiespektrums können wir auch die thermodynamischen Erwartungswerte verschiedener Größen ausrechnen. Für die innere Energie ergibt sich beispielsweise:

$$\langle E \rangle = \hbar \omega \left( \langle n \rangle + \frac{1}{2} \right)$$



Abbildung 9: Energieniveaus des quantenmechanischen Oszillators

Zur tatsächlichen Berechnung thermodynamischer Größen benötigt man die Zustandssumme:

$$Z_{\text{osz}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\beta \hbar \omega/2} \sum_{\substack{n=0 \ (1-a)^{-1}}}^{\infty} \underbrace{\left(e^{-\beta \hbar \omega}\right)^n}_{a}$$
$$= \frac{e^{-\beta \hbar \omega/2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{2\sinh(\beta \hbar \omega/2)}$$

Die mittlere Energie des Oszillators ist dann:

$$\begin{split} \langle E \rangle_{\rm osz} &= \frac{1}{Z_{\rm osz}} \sum_{n} E_{n} e^{-\beta E_{n}} \\ \langle E \rangle_{\rm osz} &= -\frac{\partial \ln Z_{\rm osz}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{1}{2} \beta \hbar \omega + \ln \left( 1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right) \right] \\ &= \hbar \omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) \end{split}$$

Damit ist das mittlere Anregungsniveau, das sich aus dem Vergleich mit der Grundzustandsenergie ergibt:

$$\left\langle n\right\rangle_{\rm osz} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Für die spezifische Wärme folgt:

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

 $\beta \ll 1$  (hohe Temperaturen)  $\Rightarrow e^{-\beta\hbar\omega} \approx 1 - \beta\hbar\omega$ 

$$\Rightarrow C_v \approx k_B (\beta \hbar \omega)^2 \frac{1 - \beta \hbar \omega}{(1 - 1 + \beta \hbar \omega)^2} = k_B (1 - \beta \hbar \omega) \approx k_B$$

Damit erhalten wir also für  $\beta \ll 1$  das klassische Ergebnis aus dem Gleichverteilungssatz. Für  $\beta \gg 1$  verschwindet die spezifische Wärme. Das System hat eine Anregungslücke von  $\hbar\omega$  zum ersten angeregten Zustand. Anregungen werden mit dem Faktor  $e^{-\hbar\omega/k_BT}$  unterdrückt.

# 5.4 Identische Teilchen

In der Quantenmechanik sind Teilchen mit gleichen Quantenzahlen ununterscheidbar

 $\Rightarrow$  (Anti-)Symmetrisierung der Wellenfunktion

$$\left|\Psi_{N}^{(\pm)}\right\rangle = \left|\Psi_{\alpha_{1}}\dots\Psi_{\alpha_{N}}\right\rangle^{(\pm)} \equiv \frac{1}{N!} \sum_{P} (\pm)^{P} P\left(\left|\Psi_{\alpha_{1}}^{(1)}\right\rangle \left|\Psi_{\alpha_{2}}^{(2)}\right\rangle \dots \left|\Psi_{\alpha_{N}}^{(N)}\right\rangle\right)$$

wobei wir über alle Permutationen des N-Tupels summieren und die  $|\Psi_{\alpha_i}\rangle$ Basiszustände des 1-Teilchen-Hilbertraums sind.

#### **Bosonen:**

Symmetrische Zustände (+), identische Teilchen mit ganzzahligem Spin

#### Fermionen:

Antisymmetrische Zustände (-), Teilchen mit halbzahligem Spin. Die Vielteilchenzustände lassen sich durch die *Slater-Determinante* darstellen:

$$\left|\Psi_{n}^{(-)}\right\rangle = \frac{1}{N!} \left|\begin{array}{ccc} \left|\Psi_{\alpha_{1}}^{(1)}\right\rangle & \cdots & \left|\Psi_{\alpha_{1}}^{(N)}\right\rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left|\Psi_{\alpha_{N}}^{(1)}\right\rangle & \cdots & \left|\Psi_{\alpha_{N}}^{(N)}\right\rangle \end{array}\right|$$

Die Determinante ist null, wenn zwei Zeilen der Determinante übereinstimmen.

 $\Rightarrow$  Zwei Fermionen können nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen.

# 5.5 Zustandssumme der idealen Quantengase

Beim Übergang vom mikrokanonischen zum kanonischen Ensemble haben wir gesehen, dass sich die Impulsintegration wesentlich vereinfacht, da wir die Impulsintegrale unabhängig integrieren können. Eine ähnlichen Vereinfachung ergibt sich für das quantenmechanische ideale Gas, wenn wir das großkanonische Potential betrachten. Dies wollen wir im Folgenden näher diskutieren.

Die großkanonische Zustandssumme lautet:

$$Z_g(T, V, \mu) = \operatorname{Tr}\left(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right)$$

Wir betrachten gemeinsame Eigenzustände von  $\hat{H}$  und  $\hat{N}$ . Damit ergibt sich:

$$Z_g(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_r\}}^{\sum_r n_r = N} \exp\left[-\beta \sum_r n_r(\epsilon_r - \mu)\right]$$
$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_r\}}^{\sum_r n_r = N} \prod_r \exp\left[-\beta n_r(\epsilon_r - \mu)\right]$$

Dabei bezeichnet  $\sum_{\{n_r\}}^{\sum_r n_r = N}$  die Summe über alle möglichen Besetzungszahlen, die mit der Statistik (Bosonen bzw. Fermionen) und  $\sum_r n_r = N$  kompatibel sind. Diese Summation ist nur schwer explizit berechenbar, da die Besetzung der Energieniveaus nicht unabhängig ist.

Da wir aber über alle möglichen Teilchenzahlen summieren, wird die Nebenbedingung  $\sum_{r} n_r = N$  wieder aufgehoben, d.h.:

$$Z_g^{(\pm)}(T, V, \mu) = \left(\sum_{n_1} e^{-\beta n_1(\epsilon_1 - \mu)}\right) \left(\sum_{n_2} e^{-\beta n_2(\epsilon_2 - \mu)}\right) \cdots$$
$$= \prod_r \left(\sum_{n_r} e^{-\beta n_r(\epsilon_r - \mu)}\right)$$

Für Bosonen gilt:  $n_r = 0, 1, 2, \ldots$ 

 $\Rightarrow$  Die einzelnen Summen sind geometrische Reihen  $\sum \alpha^n$  mit  $\alpha = e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}$ 

$$\Rightarrow \quad Z_g^{(+)} = \prod_r \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}$$

#### Bemerkung:

Die geometrische Reihe konvergiert jeweils nur für  $\mu < \epsilon_r$ .

Für Fermionen gilt:  $n_r = 0, 1$ 

$$\Rightarrow Z_g^{(-)} = \prod_r \left( 1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} \right)$$

Aus der Zustandssumme erhält man für das großkanonische Potential  $\Phi^{(\pm)}$ :

$$\Phi^{(+)}(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_g^{(+)}(T, V, \mu)$$
  
=  $k_B T \sum_r \ln \left(1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}\right)$   
$$\Phi^{(-)}(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_g^{(-)}(T, V, \mu)$$
  
=  $-k_B T \sum_r \ln \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}\right)$ 

### Bemerkung:

Die Volumenabhängigkeit der Potentiale ist implizit durch die Energieniveaus  $\epsilon_r$  im Potentialtopf mit Volumen V gegeben.

Mittlere Teilchenzahl:

$$\left\langle \hat{N} \right\rangle^{(\pm)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_g^{(\pm)} = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \mp 1}$$

Mittlere Besetzungzahl des r-ten Einteilchenzustands:

$$\langle n_r \rangle^{(\pm)} = \frac{1}{Z_g^{(\pm)}} \sum_N \sum_{\{n_p\}}^{\sum_p n_p = N} n_r \exp\left[-\beta \sum_p n_p(\epsilon_p - \mu)\right]$$
$$= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \ln Z_g^{(\pm)}(T, V, \mu)$$

Damit erhalten wir für Bosonen:

$$\langle n_r \rangle^{(+)} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \ln \left( \prod_p \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}} \right)$$
$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \ln \left( 1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} \right)$$
$$= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}$$

und für Fermionen analog die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion:

$$\langle n_r \rangle^{(-)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}$$

Damit ist für Fermionen für ein beliebiges chemisches Potential gewährleistet, dass  $0 \le \langle n_r \rangle^{(-)} \le 1$  ist.

Für Bosonen muss offenbar  $\mu < \epsilon_0$  gelten, wobei  $\epsilon_0$  die kleinste Einteilchen-Energie darstellt (Konvergenz der geometrischen Reihe). Aber auch diese Wahl führt zu Problemen für  $T \to 0$ :  $\langle n_r \rangle^{(+)}$  ist für  $T \to 0$  immer Null, außer  $\mu$  strebt gegen  $\epsilon_0$ , so dass der Grundzustand makroskopisch besetzt ist (*Bose-Einstein-Kondensation*).

#### Bemerkung:

Für große Einteilchenenergie  $\epsilon_r - \mu \gg k_B T$  erhält man:

$$\langle N_r \rangle^{(\pm)} \sim e^{-\beta \epsilon_r}$$

# 5.6 Das ideale Fermi-Gas

### 5.6.1 Zustandsgleichung

Vollständiger Satz von Quantenzahlen: Wellenzahlvektor  $\vec{k}$  und Spinquantenzahl  $m_S$ ,  $r = (\vec{k}, m_S)$ Der Hamiltonoperator ist spinentartet, so dass

$$\sum_{r} \ldots \to (2S+1) \sum_{k} \ldots$$

Endliches Volumen:  $K_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L_{x,y,z}} n_{x,y,z}, \quad n_{x,y,z} \in \mathbb{Z}$ "Rastervolumen": (mittleres Volumen für jeden Zustand im k-Raum)

$$\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{(2\pi)^2}{V}$$

Thermodynamischer Limes  $(V \to \infty, N \to \infty, n = N/V = const.)$ 

$$\sum_{r} \dots \rightarrow (2S+1) \frac{1}{\Delta k} \int d^3k \ \dots = (2S+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \ \dots$$

Einteilchen-Energien  $\epsilon_r \to \epsilon(k) = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$ 

$$\Rightarrow -\beta \Phi(T, V, \mu) = (2S+1) \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dk \ k^2 \ln\left[1 + z \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)\right]$$

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

Substitution:  $x = \hbar k \sqrt{\frac{\beta}{2m}} \Rightarrow k^2 dk = \left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} x^2 dx$ 

$$\Rightarrow -\beta \Phi = (2S+1)\frac{4V}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{0}^{\infty} dx \ x^2 \ln(1+ze^{-x^2})$$

Thermische de Broglie  $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}}$ , Reihenentwicklung des  $\ln(1+y) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{y^n}{n}, y \leq 1$ 

$$\int dx \ x^2 \ln(1+ze^{-x^2}) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \underbrace{\int_{0}^{\infty} dx \ x^2 e^{-nx^2}}_{=-\frac{d}{dn} \int_{0}^{\infty} dx \ e^{-nx^2} = -\frac{d}{dn} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \frac{1}{\sqrt{n}}}_{=\frac{\sqrt{\pi}}{4} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{\frac{5}{2}}} =: \frac{\sqrt{\pi}}{4} f_{5/2}(z)$$

Analog:

$$f_{3/2}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{\frac{3}{2}}}$$

Insgesamt lautet also das großkanonische Potential

$$\beta \Phi(T, V, \mu) = -\frac{2S+1}{\lambda^3} V f_{5/2}(z)$$

Mit  $\Phi = -pV$  folgt:

$$\beta \, p = \frac{2S+1}{\lambda^3(T)} f_{5/2}(z) \tag{(*)}$$

und aus  $\left\langle \hat{N} \right\rangle = z \left( \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_g \right)_{T,V} = V z \left( \frac{\partial}{\partial z} \beta p \right)_{T,V}$  ergibt sich:

$$n = \frac{\left\langle \hat{N} \right\rangle}{V} = \frac{2S+1}{\lambda^3(T)} f_{3/2}(z) \qquad (**)$$

und somit im Prinzip die thermische Zustandsgleichung durch Eliminierung von z in (\*) und (\*\*).

### 5.6.2 Zustandsdichte und Fermi-Funktion

Wir betrachten weihterhin den Fall des *entarteten Fermi-Gases*. Eine wichtige Größe ist die Zustandsdichte D(E), wobei mit D(E)dE die Anzahl der Zustände zwischen E und E + dE bezeichnet wird. Im Kontinuumslimes gilt:

$$D(E)dE = \frac{(2S+1)}{\Delta k} \int_{E \le \epsilon(k) \le E + dE} d^3k$$

mit  $\phi(E) = \int_{\epsilon(k) \le E} d^3k$ ,  $\epsilon(k) = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$ ,  $\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{V}$  erhält man:

$$D(E) = \frac{(2S+1)}{(2\pi)^3} V \frac{d}{dE} \phi(E)$$

Für  $\phi(E)$  ergibt sich:

$$\phi(E) = \int_{\epsilon(k) \le E} d^3k = \frac{4\pi}{3} k^3 \bigg|_{\epsilon(k) = E} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2\pi E}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

so dass

$$D(E) = \begin{cases} (2S+1)\frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} & \text{, für } E \ge 0\\ 0 & \text{, sonst} \end{cases}$$

gilt sowohl für Bosonen als auch für Fermionen.

Nun Kombination mit der Besetzungswahrscheinlichkeit, die durch die Fermi-Funktion gegeben ist

$$f_{-}(E) = \left[e^{\beta(E-\mu)} + 1\right]^{-1}, \qquad \langle \hat{n}_r \rangle = f_{-}(E = \epsilon_r)$$

Damit erhält man für die mittlere Teilchenzahl

$$\left\langle \hat{N} \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dE \ f_{-}(E)D(E)$$

und für die innere Energie

$$\langle E \rangle = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dE \ E f_-(E) D(E) \ .$$

# 5.6.3 Diskussion der Fermi-Funktion

Symmetrie:

$$f_{-}(\mu + \Delta) = \frac{1}{e^{\beta \Delta} + 1} = \frac{e^{\beta \Delta} + 1}{e^{\beta \Delta} + 1} - \frac{e^{\beta \Delta}}{e^{\beta \Delta} + 1} = 1 - f_{-}(\mu - \Delta) ,$$

d.h. der Zustand mit der Energie  $E = \mu + \Delta$  ist mit der gleichen Wahrscheinlichkeit besetzt, mit der der Zustand mit der Energie  $E = \mu - \Delta$  unbesetzt ist. Es gilt für beliebige Temperaturen:

$$f_-(E=\mu) = \frac{1}{2}$$

Für T = 0 gilt:

$$f_{-}^{T=0}(E) = \Theta(\mu(T=0) - E) ,$$

wobei mit  $\mu(T=0) = E_f$  die *Fermi-Energie* bezeichnet wird.



Abbildung 10: Fermi-Kante

Für endliche Temperaturen weicht die Fermi-Funktion an der Fermi-Kante auf:

$$f'(E = \mu) = -\frac{\beta e^{\beta(E-\mu)}}{(1 + e^{\beta(E-\mu)})^2} \bigg|_{E=\mu} = -\frac{1}{4k_B T} ,$$

d.h. die Fermi-Kante weicht auf eine Breite von  $4k_BT$  auf.

### 5.6.4 Fermi-Energie

Grundzustand:

Teilchen füllen die Energieniveaus bis zur maximalen Energie  $E_f$ . Wenn wir berücksichtigen, dass  $\epsilon_k = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$  ist, heißt das, dass alle Zustände einer Kugel  $K_f$  (mit (2S + 1)) Fermionen besetzt sind. Gibt man nun  $N = \langle \hat{N} \rangle$  vor, ergibt sich

$$N\Delta k = \frac{4\pi}{3}K_f^3(2S+1) \quad \Rightarrow \quad N = \frac{V}{6\pi^2}K_f^3(2S+1)$$

mit  $n=\frac{N}{V}$  ergibt sich dann

$$K_f = \left(\frac{6\pi^2}{2S+1}n\right)^{\frac{1}{3}}$$
 und  $E_f = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2S+1}n\right)^{\frac{2}{3}}$ 

Für die mittlere Energie pro Fermion gilt dann:

$$\epsilon = \frac{1}{N} \langle E \rangle \left( T = 0 \right) = \frac{3}{5} E_f$$

und für die Fermi-Temperatur  $T_f = \frac{E_f}{k_B}$ .

# 5.7 Das ideale Bose-Gas

Wir betrachten die Einteilchen-Energien

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon(k) = \frac{(\hbar k)^2}{2m} ,$$

die kleinste Einteilchenenergie ist 0.

 $\Rightarrow -\infty < \mu < 0$  (Konvergenz der geometrischen Reihe)

Thermodynamischer Limes  $(N, V \to \infty, n \text{ endlich})$  ist problematisch, wenn  $\mu$  sich 0 annähert.

Für  $0<-\beta\mu\ll 1$ gilt für die Besetzung des niedrigsten Einteilchennive<br/>aus mit $\epsilon=0$ 

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \approx \frac{1}{1 - \beta\mu - 1} = -\frac{1}{\beta\mu}$$

Damit kann der Grundzustand makroskopisch besetzt sein. Andererseits hat der Grundzustand beim Übergang von  $\sum_r \rightarrow \int dED(E)$  das Gewicht 0. Daher bietet es sich an, den Grundzustand gesondert zu betrachten.

$$\beta \Phi(V,T,z) = (2S+1)\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int dk \ k^2 \ln\left(1 - ze^{-\beta\epsilon(\vec{k})}\right) + (2S+1)\ln(1-z)$$

Abschätzung für Terme nahe des Grundzustands: Einteilchen-Energien für  $L = L_{x,y,z}$ :

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) , \qquad n_{x,y,z} \in \mathbb{Z}$$

niedrigster angeregter Zustand:

$$\epsilon_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{L^2}$$
 (« 1 im thermodynamischen Limes)

Wir gehen nun davon aus, dass der Grundzustand makroskopisch besetzt ist:

$$\langle \hat{n}_0 \rangle = -\frac{1}{\beta \mu} \approx \gamma N$$

Dann gilt für die Besetzung des 1. angeregten Zustands

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_1 \rangle &= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_1 - \mu)} - 1} \approx \frac{1}{\beta(\epsilon_1 - \mu)} \\ \beta \epsilon_1 &= \frac{\hbar^2}{2m} \beta \frac{4\pi^2}{V_3^2} = \left(\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi^2 n^{\frac{2}{3}} \beta\right) \frac{1}{N_3^2} \\ &= (\pi \lambda^2 n^{\frac{2}{3}}) \frac{1}{N_3^2} \equiv \alpha \frac{1}{N_3^2} \end{aligned}$$

Damit erhält man insgesamt

$$\frac{\langle n_1 \rangle}{\langle n_0 \rangle} \approx \frac{1}{\alpha \gamma N^{\frac{1}{3}} + 1} \approx N^{-\frac{1}{3}}$$

Analog zum Fermi-Gas erhalten wir:

$$\beta \Phi(T, V, z) = \frac{2S+1}{\lambda^3} \frac{4V}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \ x^2 \ln\left(1 - ze^{-x^2}\right) + (2S+1)\ln(1-z)$$

mit  $x = \hbar k \sqrt{\frac{\beta}{2m}}$  und  $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}}$ . Mit der Reihenentwicklung des Logarithmus  $\ln(1-y) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{y^n}{n}$ , (|y| < 1) ergibt sich

$$\int_{0}^{\infty} dx \ x^{2} \ln\left(1 - ze^{-x^{2}}\right) = -\frac{\sqrt{\pi}}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^{n}}{n^{\frac{5}{2}}} =: -\frac{\sqrt{\pi}}{4} g_{5/2}(z)$$

so dass

$$\beta \Phi(T, V, z) = -\frac{2S+1}{\lambda^3} V g_{5/2}(z) + (2S+1) \ln(1-z)$$

Für den Druck erhalten wir mit  $\Phi=-pV$ 

$$\beta p = \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} (2S+1) \ln(1-z) \tag{(*)}$$

Zur Bestimmung der Zustandsgleichung erhalten wir aus

$$\begin{split} \langle N \rangle &= z \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\ln Z_g(T, V, z)}_{-\beta \Phi} \Big|_{T, V} \\ n &= \frac{\langle N \rangle}{V} = z \left( \frac{\partial}{\partial z} \beta p \right) \Big|_{T, V} \\ &= \frac{2S + 1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{2S + 1}{V} \frac{z}{1 - z} \end{split}$$
(\*\*)

so dass man mit  $(\ast)$  und  $(\ast\ast)$  die thermische Zustandsgleichung bestimmen kann.

Aus  $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_g(T, V, z) \Big|_{Z,V}$  erhalten wir

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}pV + \frac{3}{2}k_BT(2S+1)\ln(1-z)$$

Der Unterschied zum klassischen idealen Gas ist durch den zweiten Term gegeben.

Klassischer Grenzfall:  $z \ll 1$ . Für  $z \ll 1$  ergibt sich

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_r} - 1} \approx ze^{-\beta\epsilon_r} \ll 1$$

 $\Rightarrow$  eine große Zahl von Niveaus ist schwach besetzt, d.h. dass die Unterschiede zwischen klassischem idealen Gas und Quantengas verschwinden. Für die Zustandsgleichung erhalten wir in dieser Näherung

$$pV = \langle N \rangle k_B T \left[ 1 - \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}(2S+1)} \right] ,$$

d.h. die Quantenkorrekturen führen zu einer Erniedrigung des Drucks.

#### 5.7.1 Bose-Einstein-Kondensation

Wir betrachten ein *entartetes Bose-Gas* bei hohen Dichten und tiefen Temperaturen. Zur Analyse des Systems muss man die Funktion  $g_{3/2}(z)$  genauer betrachten, wobei wegen  $-\infty < \mu \leq 0$  der Bereich 0 < z < 1 von besonderem Interesse ist.

Einige Eigenschaften von  $g_{\alpha}(z)$ :

$$g_{\alpha}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{\alpha}} , \qquad g_{\alpha-1}(z) = z \frac{d}{dz} g_{\alpha}(z) ,$$
$$g_{5/2}(1) = \zeta \left(\frac{5}{2}\right) \approx 1,342 , \qquad g_{3/2}(1) = \zeta \left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612$$

 $g_{1/2}$  divergent für  $z \to 1 \Rightarrow g_{3/2}$  hat eine vertikale Tangente an dieser Stelle. Schließlich sind die  $g_{\alpha}(z)$  monoton wachsend im Intervall von 0 < z < 1. Für die Teilchendichte gilt:

$$n = \frac{2S+1}{\lambda^3}g_{3/2}(z) + \frac{2S+1}{V}\frac{z}{1-z} = \frac{2S+1}{\lambda^3}g_{3/2}(z) + n_0$$

wobei  $n_0$  die Teilchendichte des entarteten Grundzustandes ist. Für  $n > \frac{2S+1}{\lambda^3}g_{3/2}(1)$  muss  $n_0 > 0$  gelten, d.h. der Grundzustand ist makroskopisch besetzt.

Bemerkenswert ist, dass die makroskopische Besetzung des Grundzustands auch dann einsetzt, wenn nicht  $k_BT < \Delta \epsilon$  gilt, wobei  $\Delta \epsilon$  die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand bezeichnet.

Bedingung für Kondensation ist  $n\lambda^3 = (2S+1)g_{3/2}(1)$ 

$$\Rightarrow \lambda_c^3 = \frac{2S+1}{n} g_{3/2}(1) = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$
bzw. die *kritische Temperatur* der Bose-Einstein-Kondensation ist gegeben durch

$$k_B T_c(n) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{n}{(2S+1)g_{3/2}(1)}\right)^{\frac{2}{3}}$$

Umgekehrt ist die kritische Teilchendichte für eine feste Temperatur T gegeben durch

$$n_c(T) = (2S+1) \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right) \frac{3}{2}g_{3/2}(1)$$

⇒ Kondensation falls der mittlere Teilchenabstand von der Ordnung  $\lambda$  ist! Die Besetzung des Grundzustands hat den Charakter eines Phasenübergangs. Um die Eigenschaften des Phasenübergangs zu bestimmen, muss man durch numerische Verfahren die Fugazität als Funktion von n und  $\lambda$  ausdrücken. Für  $n > g_{3/2}(z)$  beobachtet man Bose-Einstein-Kondensation. Damit erhalten wir folgendes Verhalten des Bose-Gases:

Für  $n < g_{3/2}(1)$  ist der Korrekturter<br/>m $\frac{\lambda^3}{V(1-z)}$  im thermodynamischen Limes vernachlässigbar. Dami<br/>t $n_0>0$ ist, muss $z\approx 1$ gelten, so dass

$$\frac{n_0}{n} = 1 - \frac{2S+1}{n\lambda^3} g_{3/2}(1)$$
$$= 1 - \frac{\lambda_c^3}{\lambda^3} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

# 6 Modelle und deren Analyse

## 6.1 Die Monte-Carlo-Methode

- Exakte Enumerierung von  $2^N$ Konfigurationen nicht für makroskopische Systeme möglich
- zufällige Auswahl von Konfigurationen  $\rightarrow$ typischerweise nur Konfigurationen mit geringem Gewicht

$$P_{\rm eq}(C_i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$

#### **Importance Sampling**

Idee des "Importance Sampling": Die Konfigurationen  $C_i$  werden mit der Wahrscheinlichkeit  $\alpha P_{eq}(C_i)$  erzeugt.

#### Realisierung:

Stochastischer Prozess, der durch die Raten  $W(C \to C')$  definiert wird. Die Raten müssen so gewählt sein, dass

$$\frac{\partial P_{\rm eq}(C)}{\partial t} = \sum_{C'} W(C' \to C) P_{\rm eq}(C') - W(C \to C') P_{\rm eq}(C) = 0$$

gilt. Die Bedingung stellt sicher, dass die Gleichgewichtsverteilung stationärer Zustand des stochastischen Prozesses ist.

## 6.2 Das Ising-Modell auf einem Ring



Abbildung 11: 1D-Ising-Modell auf einem Ring

Wir betrachten das 1D-Ising-Modell ohne Feld.

Zustandssumme:

$$Z = \sum_{\{s_i\}} \exp\left[-\beta \sum_{i=0}^{N-1} H_0(s_i, s_{i+1})\right]$$
$$= \sum_{\{s_i\}} \prod_{i=0}^{N-1} \exp\left[-\beta H_0(s_i, s_{i+1})\right]$$

und  $H_0 = -Js_i s_{i+1}$ 

mit

 $H = \sum_{i=0}^{N-1} H_0(s_i, s_{i+1})$ Der entscheidende Schritt zur Lösung des 1D-Ising-Modells ist die Einführung der sogenannten Transfermatrix, mit den Matrixelementen

$$T_{\mu\nu} = \exp\left[-\beta H_0\left(s^{\mu}, s^{\nu}\right)\right] \;,$$

wobei mit  $s^{\mu}$  die  $\mu$ -te Spineinstellung bezeichnet wird. Für das Ising-Modell ist T eine  $(2 \times 2)$ -Matrix. Die Matrix lautet explizit

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta J} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J} \end{pmatrix}$$

Die Zustandssumme kann man dann schreiben als

$$Z = \operatorname{Tr}\left(T^{N}\right) \; .$$

Diese Darstellung der Zustandssumme ist vorteilhaft, weil die Spur invariant gegenüber orthogonalen Tranformationen ist. Wenn man T auf Diagonalgestalt bringt, kann man die Zustandssumme sehr einfach berechnen:

$$\det (T - \lambda \mathbb{1}) = \begin{vmatrix} e^{\beta J} - \lambda & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J} - \lambda \end{vmatrix} = (e^{\beta J} - \lambda)^2 - e^{-2\beta J} = 0$$
  
$$\Rightarrow \quad \lambda_{0,1} = e^{\beta J} \pm e^{-\beta J}$$
  
$$\text{bzw.} \qquad \lambda_0 = 2\cosh(\beta J) \quad , \quad \lambda_1 = 2\sinh(\beta J)$$

## Zustandssumme im thermodynamischen Limes $(N \rightarrow \infty)$

Zur Berechnung der Zustandssumme nutzen wir aus, dass

- die Spur invariant gegenüber orthogonalen Transformationen ist.
- in der Basis in der T diagonal ist, auch  $T^N$  diagonal ist.

$$\Rightarrow \qquad T^{N} = \begin{pmatrix} \lambda_{0}^{N} & 0\\ 0 & \lambda_{1}^{N} \end{pmatrix}$$
$$\Rightarrow \quad \operatorname{Tr} \left( T^{N} \right) = \lambda_{0}^{N} + \lambda_{1}^{N} = \lambda_{0}^{N} \left( 1 + \frac{\lambda_{1}^{N}}{\lambda_{0}^{N}} \right)$$

Damit erhalten wir im thermodynamischen Limes:

$$\lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \ln \left( \operatorname{Tr} T^N \right) = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \ln \left( \lambda_0^N \left( 1 + \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^N \right)$$
$$= \ln \lambda_0$$

$$\Rightarrow \qquad Z = 2^N \cosh^N(\beta J) \qquad \text{und} \qquad f = \frac{F}{N} = -\frac{1}{\beta} \ln\left(2\cosh\beta J\right)$$

Das Ising-Modell zeigt in einer Dimension keinen Phasenübergang. Man kann zeigen, dass die Korrelationslänge  $\xi$  für  $T \to 0$  divergiert. Es gilt

$$\xi = \frac{1}{\ln\left(\coth\beta J\right)} \simeq \frac{1}{2}e^{2\beta J}$$

#### 6.3 Der Cluster-Algorithmus von Wolff

#### Ziel des Algorithmus:

Verkürzung der Korrelationszeiten unter Berücksichtigung der detaillierten Bilanz.

#### Der Wolff-Algorithmus:

- (i) Wähle zufällig einen Gitterplatz i, Spineinstellung  $s_i$
- (ii) Benachbarte Spins  $s_j$  mit  $s_j = s_i$  werden mit Wahrscheinlichkeit p zu einer Liste hinzugefügt, wenn sie nicht schon im Cluster (oder der Liste) sind
- (iii) Ein Listenelement wird zum Cluster hinzugefügt und aus der Liste gelöscht  $\rightarrow$  (ii)
  - (ii) und (iii) werden iteriert bis die Liste leer ist
- (iv) Die Spineinstellungen im Cluster werden umgekehrt  $\rightarrow$  (i)

Zur Analyse des Wolff-Algorithmus muss man die Energiedifferenz zwischen der Ausgangs- und der Endkonfiguration bestimmen und eine geeignete Darstellung der detaillierten Bilanzbedingung finden. Wenn wir den Übergang zwischen Ausgangs- (a) und Endkonfiguration (b) betrachten, ergibt sich:

$$P(C)\underbrace{A(C \to C') \ \omega(C \to C')}_{W(C \to C')} = P(C')\underbrace{A(C' \to C) \ \omega(C' \to C)}_{W(C' \to C)},$$

wobei wir die Ubergangswahrscheinlichkeiten in eine apriori Wahrscheinlichkeit  $A(C \to C')$  und eine Akzeptanzwahrscheinlichkeit  $\omega(C \to C')$  aufgespalten haben.

Zur Berechnung der Wahrscheinlichkeiten müssen wir den Rand des Clusters betrachten, also solche Kanten, die Spins im Cluster  $(s_i)$  mit der Umgebung  $(s_i)$  verbinden.

Dies seien nun  $n_1$   $(n_2)$  Spins mit  $s_i \neq s_j$   $(s_i = s_j)$ .

Damit trägt der Rand  $(J = 1) E|_{\partial C} = n_1 - n_2$  zur Hamiltonfunktion bei. Auch die Auswahlwahrscheinlichkeit können wir in einen inneren und einen Randterm aufteilen. Es ergibt sich offensichtlich:

$$A(C \to C') = A_{\rm in} \left(1 - p\right)^{n_2}$$

da die Spins mit entgegengesetzter Ausrichtung nicht zum Cluster hinzugefügt werden können.

Für das Boltzmanngewicht schreiben wir:

$$P(C) = P_{\rm in} P_{\rm out} e^{-\beta(n_1 - n_2)}$$

wobei wir Cluster (in), Umgebung (out) und Rand ( $\partial C$ ) getrennt berücksichtigen.

Beim inversen Schritt ändern sich die Wahrscheinlichkeiten für das Innere des Clusters und die Umgebung nicht, wohl aber für den Rand. Im Einzelnen ergibt sich:

$$A(C' \to C) = A_{\rm in} (1-p)^{n_1}$$
$$P(C') = P_{\rm in} P_{\rm out} e^{-\beta(n_2-n_1)}$$

Damit erhalten wir ingesamt für die detaillierte Bilanz:

$$P_{\text{in}} P_{\text{out}} e^{-\beta(n_1 - n_2)} A_{\text{in}} (1 - p)^{n_2} P(C \to C')$$
  
=  $P_{\text{in}} P_{\text{out}} e^{-\beta(n_2 - n_1)} A_{\text{in}} (1 - p)^{n_1} P(C' \to C)$ 

Die Gleichung ist erfüllt, falls (analog für  $P(C' \to C)$ )

$$P(C \to C') = \min\left[1, \frac{e^{-\beta(n_2 - n_1)}}{e^{-\beta(n_1 - n_2)}} \frac{(1 - p)^{n_1}}{(1 - p)^{n_2}}\right]$$

mit 
$$\frac{e^{-\beta(n_2-n_1)}}{e^{-\beta(n_1-n_2)}} \frac{(1-p)^{n_1}}{(1-p)^{n_2}} = \left(\frac{e^{-2\beta}}{1-p}\right)^{n_2} \left(\frac{1-p}{e^{-2\beta}}\right)^{n_1}$$

Diese Gleichung besagt, dass man den Cluster immer invertieren kann, falls

$$p = 1 - e^{-2\beta} \; .$$

#### Vorteile des Wolff-Algorithmus:

- (i) Deutliche Reduktion des critical slowing downs (Relaxationszeit  $\tau \sim \xi^Z$ , Z = 0 für das Ising-Modell)
- (ii) *Improved estimators*: Man kann die Verteilung der Clustergrößen direkt in Zusammenhang mit der Suszeptibilität bringen

Die Suszeptibilität ist gegeben als:

$$\chi = \frac{\beta}{N} \left\langle M^2 - \left\langle M \right\rangle^2 \right\rangle$$

Für  $T > T_c$  ergibt sich ( $\beta = 1$ ):

$$\chi = \frac{1}{N} \left\langle M^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \left\langle \left( \sum_{i=1}^N s_i \right)^2 \right\rangle$$

Wenn man sich das System nun zerlegt in Cluster vorstellt, ergibt sich:

$$\chi = \frac{1}{N} \left\langle \left( \sum_{C} N_{C} s_{C} \right)^{2} \right\rangle ,$$

wobei  $\sum_C$  die Summe über die Cluster der Konfiguration,  $N_C$  die Anzahl der Spins im Cluster und  $s_C$  die jeweilige Spineinstellung angeben. Alternativ können wir die Summe in der Form

$$\chi = \frac{1}{N} \left\langle \left( \sum_{C} N_{C} s_{C} \right) \left( \sum_{C'} N_{C'} s_{C'} \right) \right\rangle$$

schreiben.

Wenn wir nun über alle möglichen Spineinstellungen summieren bleiben nur die Terme für  $s_C = s_{C'}$  und damit

$$\chi = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{C} N_{C}^{2} \right\rangle \; .$$

.

Die Bezeichnung *improved estimators* wird dadurch motiviert, dass eine Zerlegung in Cluster bereits die Mittelung über alle möglichen Spineinstellungen beinhaltet.

Beim Wolff-Algorithmus müssen wir zusätzlich berücksichtigen, dass wir die Konfiguration nicht komplett zerlegen, sondern nur einen einzigen Cluster. Die Wahrscheinlichkeit einen Cluster auszuwählen ist  $\frac{N_c}{N}$ . Damit ergibt sich für die mittlere Clustergröße im Vergleich zur Zerlegung:

$$\langle N_W \rangle = \left\langle \sum_C \frac{N_C}{N} N_C \right\rangle = \chi \; ,$$

d.h. die Suszeptibilität entspricht einfach der mittleren Clustergröße.

## 7 Die Theorie der Phasenübergänge

## 7.1 Phasenübergänge: Beispiele und Phänomene

#### Beispiele für Phasenübergänge:

- Eis  $\leftrightarrow$  Wasser  $\leftrightarrow$  Wasserdampf
- Ferromagnetismus  $\leftrightarrow$  Paramagnetismus
- Supraleitung  $\leftrightarrow$  Normalleiter
- Freifluss  $\leftrightarrow$  Staus

Die oben genannten Beispiele zeigen, welche Bedeutung Phasenübergänge für unser tägliches Leben haben.

Bei Phasenübergängen unterscheiden wir zunächst, ob es sich um Phasenübergänge von Gleichgewichtssystemen oder, wie im letzten Fall, von Systemen fern des Gleichgewichts handelt. Im Rahmen der Vorlesung behandeln wir ausschließlich Phasenübergänge im thermischen Gleichgewicht.

Eine Klassifizierung von Phasenübergängen stammt von P. Ehrenfest, auf der Basis der Ableitungen des chemischen Potentials.

Das chemische Potential  $\mu$ verläuft als intensive Größe kontinuierlich entlang des Phasenübergangs.

Bei *Phasenübergängen erster Ordnung* tritt latente Wärme auf. Während der Phasenumwandlung kann man dem System Wärme zuführen, ohne dass sich die Temperatur ändert (Bsp.: Schmelzen von Eis).

Dieses Phänomen können wir in Zusammenhang mit den Ableitungen des chemischen Potentials bringen, da

$$s = \frac{S}{N} = -\frac{\partial \mu}{\partial T} \, .$$

Für Phasenübergänge erster Ordnung verläuft die Ableitung wegen des Auftretens latenter Wärme diskontinuierlich.

Ehrenfest hat dementsprechend vorgeschlagen, die Ordnung des Übergangs mit der Ordnung derjenigen Ableitung von  $\mu$  gleichzusetzen, für die die Diskontinuität zum ersten Mal auftritt.

Diese Klassifizierung hat sich aber als nicht sinnvoll erwiesen, da sie zu Inkonsistenzen führt. Man unterscheidet daher nur noch *Phasenübergänge erster Ordnung*, bei denen latente Wärme auftritt, von *kontinuierlichen Phasenübergängen*, mit denen wir uns in diesem Kapitel beschäftigen werden.

#### 7.2 Der Ordnungsparameter

Wir diskutieren kontinuierliche Phasenübergänge am Beispiel ferromagnetischer Systeme. Der Phasenübergang wird durch das Verhalten der Magnetisierung

$$M = \sum_{i=1}^{N} s_i$$

bzw. der Magnetisierung pro Spin

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} s_i$$

charakterisiert. In einem makroskopsichen System hat m das folgende Verhalten.



Abbildung 12: Verlauf von m in Abhängigkeit von T

Da sich das Verhalten der Magnetisierung am Phasenübergang qualitativ ändert, dient die Magnetisierung als *Ordnungsparameter* für den Phasenübergang.

Der Phasenübergang wird begleitet durch eine spontane Symmetriebrechung: Für  $T > T_c$  ist das System rotationsinvariant; für  $T < T_c$  gibt es eine Vorzugsrichtung durch die Anordnung der Spins. Die Grundannahme bei der Beschreibung kontinuierlicher Phasenübergänge ist, dass ihre thermodynamischen Eigenschaften ausschließlich durch das Verhalten des Ordnungsparameters bestimmt werden. Die Zustandssumme des Systems lautet:

$$Z(H,T) = e^{-\frac{G(H,T)}{k_BT}} = \sum_{\{s_i\}} e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}}$$

wobei wir mit G(H,T) die Gibb'sche Freie Energie, mit H das Magnetfeld und mit  $\mathcal{H}$  die Hamiltonfunktion bezeichnen.

Damit können wir dann die thermodynamischen Größen ableiten, wie man beispielsweise für das Ising-Model leicht nachvollziehen kann.

$$-\frac{\partial G}{\partial H} = \frac{\partial}{\partial H} k_B T \ln Z(H,T)$$
$$= \frac{k_B T}{Z(H,T)} \frac{\partial}{\partial H} \sum_{\{s_i\}} e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}}$$
$$= \frac{1}{Z(H,T)} \left( \sum_{\{s_i\}} \sum s_i e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}} \right) = M$$

Analog erhalten wir:

$$\chi = \frac{1}{N} \frac{\partial M}{\partial H} \qquad \text{(Suszeptibilität)}$$
$$U = G - T \frac{\partial G}{\partial T} \qquad \text{(innere Energie)}$$
$$C = T^2 \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \qquad \text{(Wärmekapazität)}$$

## 7.3 Korrelationsfunktion

Zur weiteren Beschreibung führen wir nun die Ordnungsparameterdichte  $m(\vec{r})$ ein, wobei

$$M = \left\langle \int d^3 r \ m(\vec{r}) \right\rangle \ .$$

Der Übergang zum Kontinuum ist für makroskopische Systeme sinnvoll definiert.  $\langle ... \rangle$  bezeichnet wie üblich den thermodynamischen Erwartungswert.

Die Korrelationsfunktion ist definiert als

$$\Gamma(\vec{r}) = \langle m(\vec{r}) \ m(0) \rangle - \langle m(\vec{r}) \rangle \langle m(0) \rangle$$

#### Bemerkungen:

- (i) Die Korrelationsfunktion wird auch häufig mit  $G(\vec{r})$  bezeichnet, was allerdings hier zur Verwechslung mit der freien Energie führen kann.
- (ii) Für translationsinvariante Systeme ergibt sich:

$$\langle m(\vec{r}) \rangle \langle m(0) \rangle = \langle m(0) \rangle^2$$

Wir führen nun die Fouriertransformierte der Magnetisierungsdichte ein:

$$m\left(\vec{r}\right) = \int \frac{d^{3}k}{(2\pi)^{3}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \widetilde{m}(\vec{k})$$
  
bzw. 
$$\widetilde{m}(\vec{k}) = \int d^{3}r \ e^{-i\vec{k}\vec{r}} \ m\left(\vec{r}\right) \ .$$

Da  $m(\vec{r})$  reell ist, gilt  $\tilde{m}^*(k) = \tilde{m}(-k)$ .

Die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion für ein translationsinvariantes System lautet dann:

$$\widetilde{\Gamma}(\vec{k}) = \left\langle \widetilde{m}(\vec{k}) \ m(0) \right\rangle - \left\langle m(0) \right\rangle^2 (2\pi)^3 \underbrace{\delta(\vec{k})}_{\int d^3r \ e^{-\vec{k}\vec{n}}}$$

Für $H=0 \ , \ \ T>T_c$ verschwindet der letzte Term. Mit

$$m(0) = (2\pi)^{-3} \int d^3k \ \widetilde{m}(k)$$

und

$$\langle \widetilde{m}(k) \ \widetilde{m}(p) \rangle = (2\pi)^3 \delta(\vec{k} + \vec{p}) \left| \widetilde{m}(\vec{k}) \right|^2$$

erhalten wir für die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion

$$\widetilde{\Gamma}(k) = \left\langle |\widetilde{m}(k)|^2 \right\rangle$$

Wir wenden uns nun der freien Energie zu. Dazu benutzen wie die Annahme, dass die freie Energie als eine Funktion des Ordnungsparameters aufgefasst werden kann. In erster Ordnung des Ordnungsparameters ergibt sich dann für die freie Energie

$$G = \int d^3r \left[ c_1 |\nabla m(\vec{r})|^2 + c_2 m^2(\vec{r}) \right]$$
  
=  $\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left( c_1 k^2 + c_2 \right) |\widetilde{m}(k)|^2 ,$ 

wobei wir zusätzlich die (gerechtfertigte) Annahme gemacht haben, dass die freie Energie nur von der Amplitude des Ordnungsparameters abhängt und die Fluktuationen isotrop sind.  $c_1$  und  $c_2$  sind die im Allgemeinen temperaturabhängigen Entwicklungskoeffizienten.

Damit ergibt sich für eine gegebene Fouriermode k:

$$G(\vec{k}) = (c_1k^2 + c_2) |\widetilde{m}(k)|^2$$

Die Energie pro Mode ist nach dem Gleichverteilungssatz  $k_BT$ , so dass

$$\left\langle \left| \widetilde{m}(k) \right|^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{c_1 k^2 + c_2} = \widetilde{\Gamma}(\vec{k})$$

Wenn wir dieses Ergebnis wieder im Realraum betrachten, erhalten wir

$$\Gamma(r) = \frac{e^{-\frac{r}{\xi}}}{r} ,$$

wobe<br/>i $\xi = \sqrt{\frac{c_1}{c_2}}$  die Korrelationslänge bezeichnet. <br/> $\xi$  divergiert am kritischen Punkt, was auf eine Korrelationsfunktion<br/>  $\Gamma(r) \sim \frac{1}{r}$  führt. In einer expliziteren Darstellung ergibt sich für den Ordnungsparameter

$$m = \frac{M}{V} = \frac{1}{V} \int d^3r \; \frac{\operatorname{Tr}\left[m(\vec{r})e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}}\right]}{\operatorname{Tr}\left[e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}}\right]}$$
$$\stackrel{TI}{=} \frac{1}{Z}\operatorname{Tr}\left[m(0)\;e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}}\right] \qquad (*) \; ,$$

wobei  $\operatorname{Tr}(\ldots) = \sum_{\{s_i\}} \ldots$  die Spur und TI die Translationsinvarianz bezeichnet.

Wir nehmen nun an, dass m linear an das äußere Feld koppelt, das heißt

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - H \int d^3 r \ m(\vec{r}) \qquad \text{mit} \ \mathcal{H}_0 = \mathcal{H}(H=0)$$

wie beispielsweise beim Ising-Modell. Die Suszeptibilität ist damit:

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial H} \stackrel{(*)}{=} \frac{1}{k_B T} \int d^3 r \left[ \langle m(\vec{r}) \ m(0) \rangle - \langle m(0) \rangle^2 \right]$$
  
$$\Rightarrow \quad \chi = \frac{1}{k_B T} \int d^3 r \ \Gamma(r)$$

#### 7.4 Kritische Exponenten

Die *kritischen Exponenten* beschreiben das Verhalten thermodynamischer Größen in der Nähe des kritischen Punktes.

Wir führen dazu zunächst die reduzierte Temperatur

$$t = \frac{T - T_c}{T_c}$$

ein, die in der Nähe des Phasenüberganges offensichtlich eine kleine Größe ist. Es gelten die folgenden Gesetzmäßigkeiten:

Wärmekapazität:	$C \sim  t ^{-\alpha}$
Ordnungsparameter:	$M \sim  t ^{\beta}$
Suszeptibilität:	$\chi \sim  t ^{-\gamma}$
Zustandsgleichung $(t \neq 0)$ :	$M \sim H^{\frac{1}{\delta}}$

#### Bemerkung:

Die kritischen Exponenten beschreiben nur den divergenten Anteil von Cund  $\chi$ . Für  $\alpha, \gamma = 0$  kann trotzdem eine Unstetigkeit am Phasenübergang auftreten.

Zwei weitere kritische Exponenten sind mit der Korrelationsfunktion verknüpft. Es gilt:

$$\Gamma(r) \sim r^{-p} e^{-\frac{t}{\xi}}$$
 für  $t \approx 0$ .

Die Korrelationslänge divergiert am kritischen Punkt, so dass wir folgenden Exponenten erhalten:

$$\xi \sim |t|^{-\nu}$$
 und  $p = d - 2 + \eta$ 

mit d = Dimension des Systems.

Die kritischen Exponenten sind nicht alle unabhängig voneinander. Es gelten die *Skalenrelationen*:

$$\begin{aligned} \gamma &= \nu(2 - \eta) & \gamma &= \beta(\delta - 1) \\ \alpha &+ 2\beta + \gamma &= 2 & \nu\delta &= 2 - \alpha \end{aligned}$$

Damit reduziert sich die Zahl der unabhängigen kritischen Exponenten auf zwei. Die Skalenrelationen lassen sich im Rahmen der Renormierungsgruppentheorie und teilweise auch Skalenhypothesen herleiten.

Die Bedeutung der kritischen Exponenten liegt darin, dass das Verhalten sehr unterschiedlicher Systeme am kritischen Punkt durch die gleichen kritischen Exponenten beschrieben wird. In diesem Fall ordnet man die Systeme derselben Universalitätsklasse zu.

## 7.5 Die Skalenhypothese

Die *Skalenhypothese* basiert auf der Annahme, dass die Korrelationslänge die einzige relevante Längenskala im System ist. Darauf aufbauend kann man verschiedene Zusammenhänge zwischen den kritischen Exponenten herleiten.

## 7.6 Dimensionsanalyse

Die Grundannahme der *Dimensionsanalyse* besteht darin, dass Größen mit der Einheit (Länge)<sup>-D</sup> ~  $(\xi)^{-D}$  sind.

Um aus der Idee Zusammenhänge zwischen den kritischen Exponenten herzustellen, müssen wir die physikalische Einheit der relevanten Größen analysieren.

Freie Energie:

$$\frac{G}{k_B T} \text{ ist dimensionslos}$$

$$\Rightarrow g = \frac{1}{V} \frac{G}{k_B T} \sim (\text{Länge})^{-d} = L^{-d}$$

Korrelationsfunktion:

$$[\Gamma(r)] = \left[r^{2-d-\eta}e^{-\frac{r}{\xi}}\right] = L^{2-d-\eta}$$
$$[\Gamma(r)] = \left[\langle m(0) \rangle^2\right] \quad \rightarrow \quad \left[\frac{M}{V}\right] = L^{\frac{2-d-\eta}{2}}$$

Fluktuations-Dissipationstheorem:

$$\chi = \frac{1}{k_B T} \int d^3 r \ \Gamma(\vec{r})$$
$$\rightarrow \ [\chi k_B T] = L^d L^{2-d-\eta} = L^{2-\eta}$$

Feld:

$$M = -\frac{\partial G}{\partial H} \quad \Rightarrow \quad \left[\frac{H}{k_B T}\right] = \left[\frac{G}{k_B T V}\right] \left[\frac{1}{\frac{M}{V}}\right]$$
$$= \frac{[g]}{\left[\frac{M}{V}\right]} = L^{-d - \frac{(2-d-\eta)}{2}}$$
$$= L^{-\frac{(2+d-\eta)}{2}}$$

Wenn wir diese Resultate mit den Definitionen der kritischen Exponenten vergleichen und zusätzlich L durch  $\xi$  ersetzen, erhalten wir mit  $\xi \sim t^{-\nu}$ :

$$M \sim |t|^{\beta} \sim |t|^{-\nu \frac{2-d-\eta}{2}} \qquad \Rightarrow \quad \beta = -\nu \frac{2-d-\eta}{2}$$
  
$$\chi \sim |t|^{-\gamma} \sim |t|^{-\nu(2-\eta)} \qquad \Rightarrow \quad \gamma = \nu(2-\eta)$$
  
$$H \sim M^{\delta} \sim |t|^{\beta\delta} \sim |t|^{\nu \frac{2+d-\eta}{2}} \qquad \Rightarrow \quad \beta\delta = \nu \frac{2+d-\eta}{2}$$

## 7.7 Skalenformen

Eine andere Möglichkeit, die Skalenrelationen zu etablieren besteht darin, dass man folgende Annahme über die Korrelationsfunktion für  $t \approx 0$  und H = 0 macht:

$$\Gamma(x) \xrightarrow{t \to 0^{\pm}} |x|^{-p} \mathcal{F}\left(\frac{x}{\xi}\right) ; \qquad p = d - 2 + \eta$$

bzw. für  $H \neq 0$ :

$$\Gamma(x,H) \xrightarrow{t \to 0^{\pm}} |x|^{-p} \mathcal{R}_{\pm}\left(\frac{x}{\xi}, H\xi^{y}\right) \quad \text{mit } y = const$$

Dieser Ansatz wird in folgender Weise motiviert:

Die Spins ordnen sich in Clustern an, deren Größe durch die Korrelationslänge beschrieben wird. Diese Anordnung verstärkt auch den Einfluss des Magnetfeldes, so dass der Einfluss von H durch  $H\xi^y$  parametrisiert wird. Mit

$$\xi^y \rightarrow |t|^{-\nu y} = |t|^{-\Delta}$$

ergibt sich:

$$\Gamma(x,H) \xrightarrow{t \to 0^{\pm}} |x|^{-p} \mathcal{R}_{\pm}\left(\frac{x}{\xi}, \frac{H}{|t|^{\Delta}}\right)$$

Aus dem Fluktuations-Dissipationstheorem ergibt sich nun:

$$\chi = \frac{1}{k_B T} \int (dx)^d \ \Gamma(x) = \frac{1}{k_B T} \int (dx)^d |x|^{-p} \mathcal{F}_{\pm}\left(\frac{x}{\xi}\right)$$

Wenn wir nun annehmen, dass das Integral über

$$\int (du)^d |u|^{-p} \mathcal{F}_{\pm}(u)$$

beschränkt ist, erhalten wir mit  $u = \frac{x}{\xi}$ :

$$\chi = const \ \xi^{d-p} \sim |t|^{-\nu(2-\eta)}$$

In ähnlicher Weise erhält man die übrigen Skalengesetze aus dem Fluktuationstheorem für  $H \neq 0$ .

#### 7.8 Molekularfeldtheorie

Die Grundidee der *Molekularfeldtheorie* bzw. gebräuchlicher der *Mean-Field-Theorie* besteht darin, dass man das System in ein Untersystem und seine Umgebung aufteilt. Die Umgebung wird dann nicht mehr explizit berücksichtigt, sondern nur als ein homogenes mittleres Feld.

Als erste Realisierung betrachten wir das Ising-Modell mit

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} s_i s_j - \sum_i H_i s_i \quad , \qquad s_i = \pm 1$$

In der einfachsten Form der Mean-Field-Näherung besteht das Untersystem aus einem einzelnen Spin, der mit dem Feld und der Umgebung wechselwirkt. In dieser Näherung lautet der Hamiltonoperator dann

$$\mathcal{H}^{\mathrm{MF}} = -\sum_{i} s_{i} \left( H_{i} + \sum_{j} J_{ij} \left\langle s_{i} \right\rangle \right) + const$$

Diese Näherung kann man auf folgende Weise herleiten:

Es sei

$$s_i = \langle s_i \rangle + \delta s_i \quad ,$$

das heißt wir stellen den Wert eines Spins durch seinen Erwartungswert  $\langle s_i \rangle$  und  $\delta s_i$  Abweichungen davon dar.

Damit lautet dann der Wechselwirkungsterm:

$$s_{i}s_{j} = (\langle s_{i} \rangle + \delta s_{i}) (\langle s_{j} \rangle + \delta s_{j})$$

$$= \langle s_{i} \rangle \langle s_{j} \rangle + \delta s_{i} \langle s_{j} \rangle + \delta s_{j} \langle s_{i} \rangle + \underbrace{\delta s_{i} \delta s_{j}}_{\approx 0}$$

$$\approx \langle s_{i} \rangle \langle s_{j} \rangle + s_{i} \langle s_{j} \rangle - \langle s_{i} \rangle \langle s_{j} \rangle + s_{j} \langle s_{i} \rangle - \langle s_{i} \rangle \langle s_{j} \rangle$$

$$= s_{i} \langle s_{j} \rangle + s_{j} \langle s_{i} \rangle - \langle s_{i} \rangle \langle s_{j} \rangle$$

Mit dieser Näherung haben wir insbesondere die Korrelationen zwischen den Fluktuationen vernachlässigt. In MF-Näherung lautet die Hamiltonfunktion dann

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle - \sum_i H_i^{\text{MF}} s_i$$
  
mit  $H_i^{\text{MF}} = H_i + \sum_i J_{ij} \langle s_{ij} \rangle$ 

Durch diese Näherung kann man die Zustandssumme elementar berechnen, da wir das Problem auf freie Spins in einem effektiven Magnetfeld zurückgeführt haben.

Wir betrachten nun translationsinvariante (TI) Systeme und führen zur besseren Übersichtlichkeit die folgenden Abkürzungen ein:

$$\sum_{j} J_{ij} = J_i \stackrel{TI}{=} J \qquad \langle s_i \rangle = m = \langle s_j \rangle$$

Damit ergibt sich für die Hamiltonfunktion:

$$H = \frac{1}{2}v_0m^2 - H^{\rm MF}\sum_i s_i$$

Wir können nun m in einfacher Weise berechnen, indem wir direkt  $m = \langle s_1 \rangle$  bestimmen. Für  $\langle s_1 \rangle$  gilt:

$$m = \langle s_1 \rangle = \frac{\sum_{\{s_i\}} s_i \ e^{-\beta H}}{\sum_{\{s_i\}} e^{-\beta H}} = \frac{e^{-\frac{1}{2}v_0 m^2} \sum_{\{s_i\}} s_1 \ e^{H^{\rm MF} \sum_i s_i}}{e^{-\frac{1}{2}v_0 m^2} \sum_{\{s_i\}} e^{H^{\rm MF} \sum_i s_i}} = \frac{\left(e^{\beta H^{\rm MF}} - e^{-\beta H^{\rm MF}}\right) \sum_{\{s_i\}}^{i>0} e^{\beta H^{\rm MF} \sum_{i>1} s_i}}{\left(e^{\beta H^{\rm MF}} + e^{-\beta H^{\rm MF}}\right) \sum_{\{s_i\}}^{i>0} e^{\beta H^{\rm MF} \sum_{i>1} s_i}} = \tanh\left(\beta H^{\rm MF}\right) = \tanh\left(\beta \ (H + v_0 m)\right)$$

Damit haben wir eine Gleichung für die mittlere Spineinstellung m gefunden. Die Lösung ist selbstkonsistent, das heißt die mittlere Spineinstellung hat denselben Wert wie im effektiven Feld  $H^{\rm MF}$ . Die Gleichung:

$$m = \tanh\left(\beta\left(H + v_0 m\right)\right)$$

hat eventuell mehrere Lösungen. Davon sind diejenigen stabil für die das Potential

$$\Phi\left(H,m,T\right) = -k_B T \ln Z$$

minimal ist. Wir berechnen also zunächst

$$Z = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}}$$
  
=  $e^{-\beta \frac{N}{2} v_0 m^2} \sum_{\{s_i\}} \prod_{i=1}^{N} e^{\beta (H+v_0 m) s_i}$   
=  $e^{-\beta \frac{N}{2} v_0 m^2} \prod_{i=1}^{N} \left( e^{\beta (H+v_0 m)} + e^{-\beta (H+v_0 m)} \right)$   
=  $e^{-\beta \frac{N}{2} v_0 m^2} \left( 2 \cosh \beta \left( H + v_0 m \right) \right)^N$   
 $\Rightarrow \Phi = \frac{N}{2} v_0 m^2 - \frac{N}{\beta} \ln \left[ 2 \cosh \beta \left( H + v_0 m \right) \right]$ 

Das Minimum für gegebene Werte von H, T ergibt sich aus

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m} = 0 = N v_0 m - \frac{N}{\beta} \frac{2 \sinh \beta \left(h + v_0 m\right)}{2 \cosh \beta \left(h + v_0 m\right)} \beta v_0$$
  

$$\Rightarrow \quad m = \tanh \beta \left(H + v_0 m\right) \tag{*}$$

die gleiche Bestimmungsgleichung wie vorher. Die Gleichung hat für H>0immer eine einzige Lösung.



Abbildung 13:

Für H = 0 gibt es offenbar immer die Lösung m = 0. Bei niedrigen Temperaturen gibt es aber noch weitere Schnittpunkte mit der Winkelhalbierenden.



Abbildung 14:

Aus dieser graphischen Lösung der Gleichung für m ergibt sich, dass die Mean-Field-Lösung die spontane Symmetriebrechung in wechselwirkenden ferromagnetischen Systemen beschreibt.

Zur Bestimmung der Werte von  $m = \pm m_S$  muss man die Gleichung (\*) numerisch auflösen.

Wir betrachten nun das System in der Umgebung des kritischen Punktes, so dass wir  $\Phi$  nach den kleineren Größen  $m, B, (T - T_c)$  entwickeln können.

$$\begin{split} \Phi &\approx \frac{1}{2} v_0 m^2 - \frac{N}{\beta} \ln 2 - \frac{N}{\beta} \ln \left[ 1 + \frac{1}{2} \beta^2 (H + v_0 m)^2 + \mathcal{O}(m^4) \right] \\ &\approx -\frac{N}{\beta} \ln 2 + \frac{N}{2} v_0 m^2 - \frac{N\beta}{2} (H + v_0 m)^2 + \mathcal{O}(m^4) \\ &= N \left[ -\underbrace{\frac{\ln 2}{\beta} - \frac{\beta}{2} H^2}_{=:\Phi_0/N} - \beta v_0 H m + \frac{v_0}{2} (1 - \beta v_0) m^2 + \mathcal{O}(m^4) \right] \end{split}$$

Nichttriviale Lösungen der Gleichung

$$m = \tanh \beta v_0 m = \tanh \left(\frac{v_0}{k_B T} m\right)$$

ergeben sich für  $\frac{v_0}{k_BT} > 1$ , so dass  $T_c = \frac{v_0}{k_B}$ . Wenn wir nun  $v_0$  durch  $T_c k_B$  ersetzen, erhalten wir

$$\frac{\Phi}{N} = \frac{\Phi_0}{N} - \frac{T_c}{T}Hm + \frac{k_B}{2}\frac{T_c}{T}(T - T_c)m^2 + b(T)m^4$$

 $\Phi_0$  ist der Wert des Potentials bei  $T = T_c$  und H = 0. Dies ist die typische Form einer Landau-Entwicklung. Mit Hilfe der Funktion

$$\varphi = \frac{\Phi - \Phi_0}{N} = \frac{1}{2}(T - T_c)m^2 + bm^4 - Hm$$

kann man das Auftreten des Phasenübergangs gut illustrieren.



Abbildung 15: Verlauf für H > 0

Für ein nichtverschwindendes Feld gibt es nur ein stabiles Minimum von  $\varphi$ .



Abbildung 16: Verlauf für H = 0

 $\varphi$ ist symmetrisch für H=0. Für  $T>T_c$  gibt es ein stabiles Minimum beim=0.

Für  $T < T_c$ gibt es zwei Minima von  $\varphi,$  die Lösung für m=0 wird instabil!

#### Kritische Exponenten

Spezifische Wärme:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}$$

Es gilt:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{1}{2}m^2$$

Da m = 0 für  $T > T_c$  erhalten wir hier keinen Beitrag zur spezifischen Wärme nahe des Übergangs. Für  $T < T_c$  und H = 0 gilt:

$$\frac{\partial}{\partial m} \left( \frac{1}{2} (T - T_c) m^2 + b m^4 \right) = 0$$
  

$$\Rightarrow (T - T_c) + 4bm^2 = 0 \qquad \text{bzw.} \qquad m = \pm \frac{1}{2\sqrt{b}} \sqrt{T_c - T}$$
  

$$\Rightarrow C = C_0 - T \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} = C_0 - \frac{T}{2} \frac{\partial}{\partial T} m^2 = C_0 + \frac{T}{8b}$$

Die MF-Theorie sagt also einen Sprung der spezifischen Wärme voraus (das entspricht dem Exponenten  $\alpha = 0$ ). Tatsächlich beobachtet man aber eine Divergenz, also  $\alpha > 0$ .

Aus den obigen Resultaten ergibt sich auch direkt das Verhalten der Magnetisierung:

$$m = \frac{1}{2\sqrt{b}}(T_c - T)^{\frac{1}{2}}$$

also den Wert $\beta=\frac{1}{2}$ für den kritischen Exponenten. Für die Suszeptibilität erhalten wir

$$\chi(T) = \left. \frac{\partial m}{\partial H} \right|_{H=0}$$

Wir betrachten dazu zunächst wieder die Funktion  $\varphi(m)$ 

$$\frac{\partial \varphi}{\partial m} = 0 \quad \Rightarrow \quad (T - T_c)m + 4bm^3 - H = 0 \quad (*)$$

Wenn wir (\*) nach H ableiten, ergibt sich:

$$(T - T_c) \underbrace{\frac{\partial m}{\partial H}}_{=\chi} + 12bm^2 \underbrace{\frac{\partial m}{\partial H}}_{=\chi} - 1 = 0$$
  
$$\Rightarrow \chi = \frac{1}{T - Tc + 12bm^2} = \frac{1}{2} \frac{1}{T_c - T} \sim \frac{1}{|T_c - T|^{\gamma}}$$

Damit lautet der MF-Wert für den Exponent  $\gamma = 1$ . Schließlich kann man noch die Abhängigkeit von H bei  $T = T_c$  bestimmen:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial m} \bigg|_{T=T_c} = 4bm^3 - H$$

$$\Rightarrow \ m^3 = \frac{H}{4b} \qquad \Rightarrow \ m \sim H^{\frac{1}{3}}$$

 $\Rightarrow \delta = 3$  als kritischer Exponent.

# A Konkave Funktionen und die Jensensche Ungleichung

In Kapitel 2.5 haben wir den folgenden Ausdruck für die Entropie S(E, V, N) hergeleitet:

$$S = Nk_B \left(\frac{5}{2} - \ln(\rho\lambda^3)\right)$$

Für  $x \ge 0$  ist die Funktion

$$f(x) = -x\ln(x)$$

konkav, da ihre zweite Ableitung  $-\frac{1}{x}$  überall negativ ist.



Abbildung 17: Entropie ist konkav

Daher liegt die lineare Interpolation

$$f(\lambda a + (1 - \lambda)b) \ge \lambda f(a) + (1 - \lambda)f(b) \qquad (\star)$$

unter der Kurve.

Weiterhin ist für eine konkave Funktion der Mittelwert von f(p) über eine Punktmenge  $p_k$  kleiner gleich als f ausgewertet am Mittelwert der  $p_k$ :

$$\frac{1}{\Omega} \sum_{k} f(p_k) \leqslant f\left(\frac{1}{\Omega} \sum_{k} p_k\right) \quad \text{(Jensensche Ungleichung)}$$

Die Jensensche Ungleichung kann unter Verwendung von  $(\star)$  durch vollständige Induktion hergeleitet werden.

Für  $\Omega = 2$  und  $\lambda = \frac{1}{2}$ ,  $a = p_1$  und  $b = p_2$  folgt aus  $(\star)$ :

$$f\left(\frac{p_1+p_2}{2}\right) \geqslant \frac{f(p_1)+f(p_2)}{2}$$

Für ein beliebiges  $\Omega$  verwendet man in  $(\star)$ :

$$\lambda = \frac{\Omega - 1}{\Omega} \quad , \qquad a = \frac{1}{\Omega - 1} \sum_{k=1}^{\Omega - 1} p_k \quad , \qquad b = p_\Omega$$

Unter der Voraussetzung, dass die Jensensche Ungleichung für $\Omega-1$ gilt, ergibt sich:

$$f\left(\frac{\sum_{k=1}^{\Omega} p_{k}}{\Omega}\right) = f\left(\frac{\Omega - 1}{\Omega} \frac{\sum_{k=1}^{\Omega - 1} p_{k}}{\Omega - 1} + \frac{1}{\Omega} p_{\Omega}\right)$$

$$\stackrel{(\star)}{\geqslant} \frac{\Omega - 1}{\Omega} f\left(\frac{\sum_{k=1}^{\Omega - 1} p_{k}}{\Omega - 1}\right) + \frac{1}{\Omega} f\left(p_{\Omega}\right)$$

$$\geqslant \frac{\Omega - 1}{\Omega} \left(\sum_{k=1}^{\Omega - 1} \frac{1}{\Omega - 1} f\left(p_{k}\right)\right) + \frac{1}{\Omega} f\left(p_{\Omega}\right)$$

$$= \frac{1}{\Omega} \sum_{k=1}^{\Omega} f\left(p_{k}\right)$$