

# Statistische Physik

Stefan Weinzierl

28. März 2023

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>4</b>
1.1	Literatur . . . . .	4
1.2	Motivation . . . . .	4
1.3	Historisches . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>6</b>
2.1	Exakte Differentiale . . . . .	8
2.2	Die Hauptsätze der Thermodynamik . . . . .	12
2.2.1	Der nullte Hauptsatz . . . . .	13
2.2.2	Der erste Hauptsatz . . . . .	13
2.2.3	Der zweite Hauptsatz . . . . .	15
2.2.4	Der dritte Hauptsatz . . . . .	17
2.3	Fundamentale Gleichungen der Thermodynamik . . . . .	18
2.3.1	Die Euler-Gleichung . . . . .	18
2.3.2	Die Gibbs-Duhem-Gleichung . . . . .	19
2.4	Zustandsgleichungen . . . . .	19
2.4.1	Das ideale Gas . . . . .	20
2.4.2	Die Virialentwicklung . . . . .	20
2.4.3	Die Van der Waals-Zustandsgleichung . . . . .	20
2.4.4	Das Curie-Gesetz . . . . .	21
2.5	Der Carnot-Prozess . . . . .	21
2.6	Thermodynamische Potentiale . . . . .	25
2.6.1	Die innere Energie $U$ . . . . .	25
2.6.2	Die Enthalpie $H$ . . . . .	27
2.6.3	Die Helmholtzsche freie Energie $F$ . . . . .	28
2.6.4	Die Gibbsche freie Enthalpie $G$ . . . . .	29
2.6.5	Das großkanonische Potential $\Omega$ . . . . .	30
2.6.6	Die Entropie $S$ . . . . .	31
2.7	Response-Funktionen . . . . .	32
2.7.1	Die Wärmekapazität . . . . .	32
2.7.2	Die Kompressibilität . . . . .	33
2.7.3	Der thermische Ausdehnungskoeffizient . . . . .	34
2.7.4	Die magnetische Suszeptibilität . . . . .	34
2.7.5	Beziehungen zwischen den Response-Funktionen . . . . .	35
2.8	Gleichgewichtszustände . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Grundlagen der statistischen Physik</b>	<b>42</b>
3.1	Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitstheorie . . . . .	42
3.1.1	Diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilungen . . . . .	42
3.1.2	Kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilungen . . . . .	43
3.1.3	Wahrscheinlichkeitsverteilungen mit mehreren Variablen . . . . .	45

3.1.4	Die Binomialverteilung . . . . .	48
3.1.5	Die Gauß-Verteilung . . . . .	49
3.1.6	Die Poisson-Verteilung . . . . .	50
3.2	Zufallsbewegungen und Markov-Prozesse . . . . .	51
3.2.1	Zufallsbewegungen . . . . .	51
3.2.2	Markov-Prozesse . . . . .	52
3.2.3	Die Master-Gleichung . . . . .	55
3.2.4	Detailliertes Gleichgewicht . . . . .	56
3.3	Statistische Gleichgewichtsensembles . . . . .	58
3.3.1	Die Phasenraumdichte in der klassischen Physik . . . . .	60
3.3.2	Der Dichteoperator in der Quantenmechanik . . . . .	62
3.3.3	Die statistische Definition der Entropie . . . . .	67
3.3.4	Die Entropie in der Informationstheorie . . . . .	69
3.3.5	Das mikrokanonische Ensemble . . . . .	72
3.3.6	Das kanonische Ensemble . . . . .	76
3.3.7	Das großkanonische Ensemble . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Ideale Quantengase</b>	<b>83</b>
4.1	Die Bose-Einstein-Verteilung . . . . .	86
4.2	Die Fermi-Dirac-Verteilung . . . . .	90
4.3	Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung . . . . .	91
4.4	Die Planck-Verteilung . . . . .	96
4.5	Die Fermi-Fläche . . . . .	98
4.6	Die Bose-Einstein-Kondensation . . . . .	101
<b>5</b>	<b>Phasenübergänge</b>	<b>106</b>
5.1	Phasenübergänge erster Ordnung . . . . .	109
5.2	Kontinuierliche Phasenübergänge . . . . .	109
5.3	Ginzburg-Landau-Theorie . . . . .	112
5.3.1	Molekularfeldnäherung . . . . .	112
5.3.2	Das Ginzburg-Landau-Funktional . . . . .	114
5.4	Die Renormierungsgruppe . . . . .	119
<b>6</b>	<b>Irreversibilität</b>	<b>123</b>
6.1	Die BBGKY-Hierarchie . . . . .	123
6.2	Die Boltzmann-Gleichung . . . . .	126
6.3	Das $H$ -Theorem von Boltzmann . . . . .	128

# 1 Einführung

## 1.1 Literatur

- F. Schwabl, Statistische Mechanik, Springer, Berlin
- P. van Dongen, Statistische Physik, Springer, Berlin
- L. E. Reichl, A Modern Course in Statistical Physics, E. Arnold, London
- L. Landau und E. Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik, Band V: Statistische Physik, Akademie Verlag, Berlin
- F. Scheck, Theoretische Physik 5: Statistische Theorie der Wärme, Springer, Berlin
- R. Feynman, Statistical Mechanics, Benjamin, Reading
- J. Zinn-Justin, Phase Transitions and Renormalization Group, Oxford University Press, Oxford

## 1.2 Motivation

Die statistische Physik beschäftigt sich mit physikalischen Systemen, die eine große Anzahl von Freiheitsgraden besitzen. Beispiele hierfür sind Vielteilchensysteme, wie zum Beispiel in Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern, aber auch in Sternen oder im Strahlungsfeld auftreten. Die Anzahl der Freiheitsgrade befindet sich durchaus im Bereich von  $N \sim 10^{23}$  und darüber.

Durch die große Anzahl von Freiheitsgraden ist eine **mikroskopische Beschreibung** (zum Beispiel im klassischen Fall durch die Angabe aller Bahnkurven aller Teilchen) praktisch unmöglich. Im klassischen Fall müsste man hierzu  $O(N) \sim O(10^{23})$  gekoppelte Differentialgleichungen mit entsprechenden Anfangsbedingungen lösen. Im quantenmechanischen Fall, der meistens bei einer mikroskopischen Beschreibung zu verwenden ist, müsste man für einen Hamiltonoperator mit  $O(N) \sim O(10^{23})$  Koordinaten und Impulsen die Eigenwerte und die Eigenzustände bestimmen. Neben der praktischen Unmöglichkeit der mikroskopischen Beschreibung stellt sich auch die Frage – gesetzt den Fall, man könnte ein solches System mikroskopisch beschreiben – der Interpretation der Ergebnisse (“Datensalat”). In der Praxis interessiert nicht die detaillierte Information über ein einzelnes Teilchen, sondern gemittelte Aussagen über viele Teilchen.

Man geht daher zu einer **makroskopischen Beschreibung** über, und beschreibt den Zustand eines Systems mit vielen Freiheitsgraden durch eine geringe Zahl von Größen. Diese Größen bezeichnet man als **Zustandsgrößen**. Im Rahmen der **Thermodynamik** interessiert man sich für Gesetze, die verschiedene Zustandsgrößen in Verbindung setzen. Zum Beispiel:

- Antwort eines Systems auf äußere Veränderungen.
- Einstellung von Gleichgewichtszuständen.
- Transporteigenschaften.

Im Rahmen der **statistischen Beschreibung** fragt man nach der

- Herleitung der makroskopischen Eigenschaften aus den mikroskopischen Eigenschaften.

### 1.3 Historisches

1592	G. Galilei	Thermometer
1643	E. Torricelli	Barometer
1660	H. Power, R. Townley	$pV = \text{const}$ für $T = \text{const}$ (heute nach R. Boyle benannt).
1738	D. Bernoulli	Anfänge der kinetischen Gastheorie
1787	J. Charles	$\frac{V(T,p)}{V(T_0,p)} = \frac{T}{T_0} = \frac{p(T,V)}{p(T_0,V)}$ (heute nach Gay-Lussac benannt).
1811	A. Avogadro	$pV = nRT$
1824	S. Carnot	erste Arbeiten zum zweiten Hauptsatz
1834	E. Clapeyron	weitere Arbeiten zum zweiten Hauptsatz
1842	J. Mayer	erste Arbeiten zum ersten Hauptsatz
1843	P. Joule	weitere Arbeiten zum ersten Hauptsatz
1847	H. von Helmholtz	weitere Arbeiten zum ersten Hauptsatz
1850	W. Thomson (Lord Kelvin), R. Clausius	Entropie
1859	J. Maxwell	Geschwindigkeitsverteilung für Gasmoleküle
1866	J. Loschmidt	Bestimmung von $R$
1872	L. Boltzmann	Ensembletheorie
1873	J. van der Waals	Zustandsgleichung für nicht ideale Gase
1873-1878	J. Gibbs	Arbeiten von Gibbs
1900	M. Planck	Strahlung eines schwarzen Körpers
1905	A. Einstein	photoelektrischer Effekt
1911	W. Nernst	dritter Hauptsatz
1920	W. Lenz	Ising-Modell
1924	S. Bose, A. Einstein	Bose-Einstein-Statistik
1925	E. Ising	Lösung des eindimensionalen Ising-Modells
1926	E. Fermi, P. Dirac	Fermi-Dirac-Statistik
1942	L. Onsager	Lösung des zweidimensionalen Ising-Modells
~ 1940/50	L. Landau, N. Bogoliubov, R. Feynman	Erklärung der Suprafluidität in $^4\text{He}$ .
1957	J. Bardeen, L. Cooper, J. Schrieffer	Erklärung der Supraleitung
~ 1960/70	B. Widom, L. Kadanoff, K. Wilson, M. Fisher	Renomierungsgruppe

Anwendungen der statistischen Physik finden sich heute in der Aero- und Hydrodynamik, Umweltphysik, Atmosphärenphysik und der Chemie. Die Festkörperphysik kann als ein Teilgebiet der statistischen Physik aufgefasst werden. Aber auch in der Plasmaphysik, der Astrophysik und der Kosmologie finden sich Anwendungen der statistischen Physik.

## 2 Thermodynamik

Als **Gleichgewichtszustand** bezeichnet man einen makroskopischen Zustand, der sich mit der Zeit nicht ändert. Grundlage der Thermodynamik sind die (empirischen) Beobachtungen, daß sich Systeme mit vielen Freiheitsgraden im Gleichgewichtszustand

- durch **wenige Zustandsgrößen** beschreiben lassen,
- und die Werte der Zustandsgrößen im Gleichgewichtszustand **unabhängig** davon sind, **wie der Gleichgewichtszustand erreicht wurde**.

Wir bezeichnen ein physikalisches System als

- **materiell abgeschlossen**, falls kein Austausch von Teilchen mit der Umgebung stattfindet,
- **mechanisch abgeschlossen**, falls kein Austausch von Arbeit mit der Umgebung stattfindet,
- **adiabatisch abgeschlossen**, falls kein Austausch von Wärme mit der Umgebung stattfindet.

Wir bezeichnen ein physikalisches System als **vollständig abgeschlossen** (oder isoliert), falls es materiell, mechanisch und adiabatisch abgeschlossen ist.

Wir bezeichnen ein physikalisches System als **offen**, falls es weder materiell, noch mechanisch, noch adiabatisch abgeschlossen ist.

Während man in der klassischen Mechanik und in der Quantenmechanik vor allem abgeschlossene Systeme betrachtet, richtet sich in der statistischen Physik das Interesse auch auf Systeme, die einen Austausch von Teilchen, Arbeit oder Wärme mit der Umgebung erlauben.

Bei den Zustandsgrößen verdienen die extensiven Zustandsgrößen und die intensiven Zustandsgrößen besondere Beachtung. Zur Definition dieser Begriffe betrachten wir ein physikalisches System  $S$ , das wir in zwei Teilsysteme  $S_1$  und  $S_2$  aufteilen. Sei  $X$  eine Zustandsgröße, die das System  $S$  beschreibt, und  $X_1$  und  $X_2$  die entsprechenden Größen für die Systeme  $S_1$  und  $S_2$ .

Wir sprechen von einer **extensiven Zustandsgrößen** falls  $X = X_1 + X_2$  gilt. Beispiele für extensive Zustandsgrößen sind:

- Anzahl der Teilchen  $N$ ,
- Volumen  $V$ ,
- Fläche  $A$  eines zweidimensionalen Systems,
- Länge  $L$  eines eindimensionalen Systems,
- Magnetisierung  $\vec{M}$ ,
- elektrische Polarisierung  $\vec{P}$ ,

- Entropie  $S$ .

Wir sprechen von einer **intensiven Zustandsgrößen** falls  $X = X_1 = X_2$  gilt, intensive Zustandsgrößen bleiben bei einer Vergrößerung oder Verkleinerung des Systems unverändert. Beispiele für intensive Zustandsgrößen sind:

- chemisches Potential  $\mu$ ,
- Druck  $p$ ,
- Oberflächenspannung  $\sigma$ ,
- (Längen-) Spannung  $J$ ,
- magnetische Feldstärke  $\vec{H}$ ,
- elektrische Feldstärke  $\vec{E}$ ,
- Temperatur  $T$ .

Extensive und intensive Zustandsgrößen treten oft in Paaren auf, sie entsprechen im Ausdruck der thermodynamischen Arbeit verallgemeinerten Koordinaten (extensiv) und verallgemeinerten Kräften (intensiv). Beispiele hierfür sind

- Anzahl der Teilchen  $N$  und chemisches Potential  $\mu$ ,
- Volumen  $V$  und Druck  $p$ ,
- Fläche  $A$  und Oberflächenspannung  $\sigma$ ,
- Länge  $L$  und (Flächen-) Spannung  $J$ ,
- Magnetisierung  $\vec{M}$  und magnetische Feldstärke  $\vec{H}$ ,
- elektrische Polarisierung  $\vec{P}$  und elektrische Feldstärke  $\vec{E}$ ,
- Entropie  $S$  und Temperatur  $T$ .

Zu den intensiven Zustandsgrößen zählen auch die Antwort-Funktionen (oder auch Response-Funktionen), die Auskunft darüber geben, wie stark sich ein System bei einer Veränderung äußerer Parameter verändert. Neben den bereits genannten Beispielen sind dies vor allem

- Wärmekapazität  $C$ ,
- Kompressibilität  $K$ ,
- magnetische Suszeptibilität  $\chi$ .

Zu den extensiven Zustandsgrößen zählen auch die thermodynamischen Potentiale. Die üblichen thermodynamischen Potentiale sind

- innere Energie  $U$ ,
- Enthalpie  $H$ ,
- Helmholtzsche freie Energie  $F$ ,
- Gibbsche freie Enthalpie  $G$ ,
- großkanonisches Potential  $\Omega$ .

## 2.1 Exakte Differentiale

Der Wert von Zustandsgrößen hängt nicht davon ab, wie der Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Ändern wir den Zustand eines Systems von einem Anfangszustand  $A$  in einen Endzustand  $B$ , so ist die Änderung der Zustandsgrößen unabhängig davon, auf welchem Weg wir von  $A$  nach  $B$  gelangen. Wäre dem nicht so, so könnte man aus den Zustandsgrößen Informationen über den Weg extrahieren, das System würde sich sozusagen “erinnern”. Mathematisch bedeutet diese Aussage, daß die Zustandsgrößen exakte Differentiale besitzen.

Unter einem (nicht notwendigerweise exakten) **Differential** verstehen wir eine Differentialform erster Ordnung (auch Einsform genannt). Bei zwei unabhängigen Variablen läßt sich eine Einsform schreiben als

$$\omega(x_1, x_2) = \omega_1(x_1, x_2) dx_1 + \omega_2(x_1, x_2) dx_2$$

Wir nennen ein Differential **exakt** (bzw. eine Einsform exakt), falls das Differential die äußere Ableitung einer Funktion  $F$  ist:

$$\omega(x_1, x_2) = dF(x_1, x_2).$$

Unter der äußeren Ableitung einer Funktion  $F(x_1, \dots, x_n)$  von  $n$  Variablen versteht man die Einsform

$$dF(x_1, \dots, x_n) = \sum_{j=1}^n \frac{\partial F(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_j} dx_j,$$

im Falle einer Funktion von zwei Variablen also

$$dF(x_1, x_2) = \frac{\partial F(x_1, x_2)}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F(x_1, x_2)}{\partial x_2} dx_2.$$

Bei der partiellen Ableitung nach  $x_k$  differenzieren wir nach der Variablen  $x_k$ , während alle anderen Variablen konstant gehalten werden. Um zu verdeutlichen, welche Variablen konstant gehalten werden, hat sich in der statistischen Physik auch die folgenden Schreibweise eingebürgert:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2} = \frac{\partial F(x_1, x_2)}{\partial x_1}, \quad \left( \frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3} = \frac{\partial F(x_1, x_2, x_3)}{\partial x_1}, \quad \text{etc.}$$



Sei  $\omega$  ein Differential von  $n$  Variablen und gegeben durch

$$\omega = \sum_{j=1}^n \omega_j dx_j.$$

Eine notwendige Bedingung, daß  $\omega$  exakt ist, ist

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \omega_j}{\partial x_i} \quad 1 \leq i, j \leq n.$$

Dies sieht man leicht wie folgt: Ist  $\omega$  exakt, so gibt es ein  $F$ , so daß  $\omega_i = \partial F / \partial x_i$ . Wir nehmen an, daß  $F$  zweimal stetig differenzierbar ist. Dann vertauschen die zweiten Ableitungen:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j},$$

oder in anderen Worten  $\partial \omega_i / \partial x_j = \partial \omega_j / \partial x_i$ .

Bemerkung: Die obige Bedingung gibt Auskunft darüber, ob die Einsform  $\omega$  geschlossen ist. Ist  $\omega$  geschlossen und ist der zugrundeliegende Raum topologisch trivial, so ist dann auch  $\omega$  exakt.

Beispiel 1:  $\omega = x_2 dx_1 + x_1 dx_2$  ist ein exaktes Differential, da  $\omega = d(x_1 x_2)$ .

Beispiel 2:  $\omega = x_2 dx_1$  ist kein exaktes Differential, da mit  $\omega_1 = x_2$  und  $\omega_2 = 0$

$$1 = \frac{d\omega_1}{dx_2} \neq \frac{d\omega_2}{dx_1} = 0$$

ist.

Sei  $dF$  nun ein exaktes Differential. Integrieren wir  $dF$  entlang eines Weges  $\gamma$  mit Anfangspunkt  $A$  und Endpunkt  $B$ , so gilt

$$\int_{\gamma} dF = F(B) - F(A).$$

In einer Dimension ist dies nicht anderes als der Hauptsatz der Integral- und Differentialrechnung, in mehreren Dimensionen ist dies ein Spezialfall des Stokeschen Integralsatzes für Differentialformen. Insbesondere hängt die rechte Seite nur vom Anfangs- und Endpunkt, aber nicht vom gewählten Weg ab.

Für einen geschlossenen Weg, bei dem per Definition Anfangs- und Endpunkt zusammenfallen ( $A = B$ ), gilt:

$$\oint dF = 0.$$

Bemerkung: Die Tatsache, daß das Integral nicht vom gewählten Weg abhängt, ist eine Eigenschaft exakter Differentiale. Für nicht-exakte Differentiale  $\omega$  gilt im Allgemeinen, daß das Integral

$$\int_{\gamma} \omega$$

vom gewählten Weg  $\gamma$  abhängt.

Sprechweise: Sei  $dF$  ein exaktes Differential, gegeben durch

$$dF = \sum_{j=1}^n \omega_j dx_j, \quad \omega_j = \frac{\partial F}{\partial x_j}.$$

Wir bezeichnen das Paar  $(x_j, \omega_j)$  als **konjugierte Variablen** bezüglich der Funktion  $F$ .

Wir wollen noch einige nützliche Rechenregeln für exakte Differentiale betrachten. Seien  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  drei Zustandsvariablen, die eine Gleichung  $G(X, Y, Z) = 0$  erfüllen. Es sind also nur zwei Variablen unabhängig, die dritte kann durch die Gleichung  $G(X, Y, Z) = 0$  durch die anderen ausgedrückt werden. Es gilt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z &= \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z}, \\ \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y &= -1. \end{aligned}$$

Beweis: Wir betrachten zunächst  $Y$  und  $Z$  als unabhängig und somit  $X = X(Y, Z)$ . Für das Differential gilt dann

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z dY + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y dZ.$$

Andererseits können wir auch  $X$  und  $Z$  als unabhängig betrachten, und  $Y = Y(X, Z)$ . In diesen Fall gilt für das Differential von  $Y$ :

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z dX + \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X dZ.$$

Wir eliminieren nun  $dY$  aus diesen beiden Gleichungen und erhalten

$$\left[ \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z - 1 \right] dX + \left[ \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \right] dZ = 0.$$

Die Ausdrücke in den eckigen Klammern müssen unabhängig voneinander Null sein. Aus dem ersten Term folgt

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z}.$$

Aus dem zweiten Term folgt zunächst

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X = -\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y,$$

und mit Hilfe von  $\partial X/\partial Z = 1/(\partial Z/\partial X)$  letztendlich

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1.$$

Sei  $W$  nun eine vierte Zustandsgröße, die sich ebenfalls wieder durch zwei der drei Variablen  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  ausdrücken läßt. Wir haben dann

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z &= \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z, \\ \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z &= \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W + \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Y \left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_Z. \end{aligned}$$

Zum Beweis der ersten Gleichung betrachten wir  $Y$  und  $Z$  als unabhängig und  $X = X(Y, Z)$ . Wir dividieren das Differential  $dX$  durch  $dW$  und erhalten

$$\frac{dX}{dW} = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \frac{dY}{dW} + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \frac{dZ}{dW}.$$

Für konstantes  $Z$  gilt  $dZ = 0$ . Somit erhalten wir

$$\left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z.$$

Für den Beweis der zweiten Gleichung betrachten wir  $Y$  und  $W$  als unabhängig und  $X = X(Y, W)$ . Wir teilen das Differential  $dX$  durch  $dY$  und erhalten

$$\frac{dX}{dY} = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W \frac{dY}{dY} + \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Y \frac{dW}{dY}.$$

Beschränken wir uns dann auf konstantes  $Z$ , so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W + \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Y \left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_Z.$$

Abschliessend soll noch darauf hingewiesen werden, daß nicht alle Differentiale exakt sind. Beispiele für nicht-exakte Differentiale in der statistischen Physik sind die Differentiale der Wärme  $\delta Q$  oder der mechanischen Arbeit  $\delta W$ . Wir verwenden die Notation  $\delta X$  um anzudeuten, daß es sich um nicht-exakte Differentiale handelt. Mathematisch handelt es sich um Einsformen, die nicht exakt sind. (Ist der zugrundeliegende Raum topologisch trivial, so sind diese Einsformen auch nicht geschlossen.) Für diese Differentiale ist die Integration vom gewählten Weg abhängig. Insbesondere kann die Integration über einen geschlossenen Weg ungleich Null sein. Dies ist zum Beispiel bei Kreisprozessen von Bedeutung.

## 2.2 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Die Thermodynamik basiert auf vier Hauptsätzen, die in Kurzform lauten:

**0.** Systeme, die miteinander im Gleichgewicht sind, haben dieselbe Temperatur.

**1.** Die Gesamtenergie ist erhalten.

**2.** Die Entropie nimmt nicht ab.

**3.** Der absolute Nullpunkt der Temperatur ist nicht erreichbar.

Zuerst sollen noch einige Begriffe erklärt werden:

- Prozesse, bei denen der Druck konstant ist ( $p = \text{const}$ ), nennt man **isobar**,
- Prozesse, bei denen das Volumen konstant ist ( $V = \text{const}$ ), nennt man **isochor**,
- Prozesse, bei denen die Temperatur konstant ist ( $T = \text{const}$ ), nennt man **isotherm**,
- Prozesse, bei denen die Entropie konstant ist ( $S = \text{const}$ ), nennt man **isentrop**,
- Prozesse, bei denen keine Wärme zu- oder abgeführt wird ( $\delta Q = 0$ ), nennt man **adiabatisch**,

Des weiteren sind wichtig:

- Ein **quasistatischer Prozess** eines physikalischen Systems läuft langsam gegenüber der charakteristischen Relaxationszeit des Systems ab. Unter der charakteristischen Relaxationszeit eines Systems versteht man die Zeit, innerhalb derer das System von einem Nichtgleichgewichtszustand in einen Gleichgewichtszustand übergeht. Bei einem quasistatischen Prozess kann man daher annehmen, daß sich das System zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht befindet.
- Ein **irreversibler Prozess** ist ein Prozess, der nicht in umgekehrter Richtung ablaufen kann, wie zum Beispiel der Übergang von einem Nichtgleichgewichtszustand in einen Gleichgewichtszustand.
- Ein **reversibler Prozess** ist ein Prozess, der auch in der umgekehrten Richtung ablaufen kann.
- Ein **Kreisprozess** ist ein Prozess, in dem sich ein System nach Durchlaufen eines Zyklus wieder im thermodynamischen Zustand des Ausgangspunktes befindet.

### 2.2.1 Der nullte Hauptsatz

Der nullte Hauptsatz der Thermodynamik besagt, daß zwei Systeme, die miteinander im Gleichgewicht sind, die gleiche Temperatur besitzen.

Der nullte Hauptsatz erlaubt, das Konzept eines Thermometers einzuführen: Hierzu betrachtet man ein Referenzsystem, welches Zustandsvariablen besitzt, die abhängig von der Temperatur verschiedene Werte annehmen. Diese Zustandsvariablen können zum Beispiel die Höhe einer Quecksilbersäule oder der Wert eines Widerstandes sein. Bringt man das Referenzsystem in Kontakt mit einem weiteren System, so läßt sich die Temperatur des zweiten Systems messen. In der Praxis ist natürlich darauf zu achten, daß sich der Gleichgewichtszustand erst nach einer gewissen Zeit einstellt. Auch sollte das Thermometer eine möglichst kleine Wärmekapazität haben, so daß das zu messende System möglichst wenig gestört wird.

Zwei Systeme (die voneinander getrennt sein dürfen) besitzen die gleiche Temperatur  $T$ , falls eine Messung mit einem Thermometer die gleiche Temperatur ergibt.

Mathematisch handelt es sich bei dem nullten Hauptsatz um das Konzept einer Äquivalenzrelation. Schreiben wir

$$S_1 \overset{T}{\sim} S_2$$

für zwei Systeme, die die gleiche Temperatur besitzen, so ist diese Relation transitiv: Aus

$$S_1 \overset{T}{\sim} S_2 \quad \text{und} \quad S_2 \overset{T}{\sim} S_3$$

folgt

$$S_1 \overset{T}{\sim} S_3.$$

Offensichtlich ist die Relation auch reflexiv

$$S_1 \overset{T}{\sim} S_1$$

und symmetrisch

$$S_1 \overset{T}{\sim} S_2 \Rightarrow S_2 \overset{T}{\sim} S_1.$$

Somit liegen alle Anforderungen an eine Äquivalenzrelation vor.

### 2.2.2 Der erste Hauptsatz

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt, daß die Gesamtenergie erhalten ist.

Im Rahmen der Thermodynamik sind die folgenden Energieformen relevant: Wärme, Arbeit,

chemische Energie (Materialzufuhr) und die innere Energie eines Systems. Die Energieerhaltung formuliert man wie folgt: Die Änderung der inneren Energie  $U$  eines Systems ist gegeben durch die zugeführte Wärme  $\delta Q$ , die am System verrichtete Arbeit  $\delta W$  und die zugeführte Materie (chemische Energie)  $\mu dN$ . In Formeln ausgedrückt lautet der erste Hauptsatz

$$dU = \delta Q + \delta W + \mu dN.$$

Hierbei ist  $\mu$  das chemische Potential und  $N$  die Anzahl der Teilchen. Besteht ein System aus verschiedenen Teilchenarten, so verallgemeinert sich der erste Hauptsatz wie folgt:

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_j \mu_j dN_j,$$

wobei über alle Teilchenarten summiert wird.  $\mu_j$  ist das chemische Potential der Teilchenart  $j$ ,  $N_j$  die dazugehörige Anzahl der Teilchen der Art  $j$ . Bei mehreren Teilchenarten fassen wir die chemischen Potentiale und die Teilchenzahlen in Vektoren zusammen:

$$\begin{aligned}\vec{\mu} &= (\mu_1, \mu_2, \dots), \\ \vec{N} &= (N_1, N_2, \dots).\end{aligned}$$

Der erste Hauptsatz lautet dann

$$dU = \delta Q + \delta W + \vec{\mu} \cdot d\vec{N}.$$

In der obigen Definition wird die **am** System geleistete Arbeit positiv gezählt. In der Literatur findet man auch die Konvention, die **vom** System geleistete Arbeit positiv zu zählen. In diesem Fall findet man ein explizites Minuszeichen vor dem  $\delta W$ -Term im ersten Hauptsatz.

Die am System geleistete Arbeit kann durch die Änderung verschiedener mechanischer extensiver Zustandsgrößen bewirkt werden:

$$\delta W = -p dV + \sigma dA + J dL + \vec{H} \cdot d\vec{M} + \vec{E} \cdot d\vec{P} + \dots$$

Wir können die Größen

$$\vec{Y} = (-p, \sigma, J, \vec{H}, \vec{E}, \dots)$$

als **verallgemeinerte Kräfte** betrachten, und die Größen

$$\vec{X} = (V, A, L, \vec{M}, \vec{P}, \dots)$$

als **verallgemeinerte Koordinaten**, so daß sich die am System geleistete Arbeit als

$$\delta W = \vec{Y} \cdot d\vec{X}$$

schreiben läßt.

Zur Erinnerung: In der klassischen Mechanik läßt sich die Änderung der kinetischen Energie eines Teilchens als

$$d E_{\text{kin}} = d \left( \frac{1}{2} m \dot{\vec{x}}^2 \right) = \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

schreiben.

Der erste Hauptsatz läßt sich somit auch als

$$dU = \delta Q + \vec{Y} \cdot d\vec{X} + \vec{\mu} \cdot d\vec{N}$$

angeben.

Wichtig ist, daß die Größen  $\delta Q$  und  $\delta W$  **keine** exakten Differentiale sind. Die Größen  $dU$ ,  $d\vec{X}$  und  $d\vec{N}$  sind dagegen exakte Differentiale. Betrachten wir hierzu ein System, bei dem mechanische Arbeit nur durch eine Volumenänderung geleistet wird

$$\delta W = -p dV,$$

so ist  $\delta W$  nicht exakt, aber  $dV$  ist exakt. In anderen Worten

$$-\frac{1}{p} \delta W$$

ist exakt. Mathematisch bezeichnet man den Vorfaktor  $(-1/p)$  als integrierenden Faktor.

### 2.2.3 Der zweite Hauptsatz

Empirisch stellt man fest, daß nicht jeder Prozess, der die Energieerhaltung respektiert, auch stattfindet. So beobachtet man nie, daß bei zwei Systemen unterschiedlicher Temperatur, die in thermischen Kontakt gebracht werden, sich das wärmere System weiter erwärmt, während das kältere System sich weiter abkühlt. Auch beobachtet man nie, daß sich Gasmoleküle, die sich in einem geschlossenen Volumen befinden alle in einem Subvolumen lokalisiert sind. Der zweite Hauptsatz beschreibt diese Tatsachen. Es existieren äquivalente Formulierungen des zweiten Hauptsatzes:

Eine Formulierung des zweiten Hauptsatzes lautet:

- Die Entropieänderung eines vollständig abgeschlossenen physikalischen Systems ist nicht negativ. Die Entropieänderung ist nur dann Null, falls das System einen reversiblen Prozess durchläuft. Durchläuft das System einen irreversiblen Prozess, so ist die Entropieänderung immer positiv.

Andere Formulierungen lauten:

- Die spontane Tendenz eines physikalischen Systems einen Gleichgewichtszustand zu erreichen, kann nicht umgekehrt werden ohne Arbeit in Wärme umzuwandeln.
- In einem Kreisprozess ist es nicht möglich Wärme aus einem Wärmereservoir in Arbeit umzuwandeln ohne gleichzeitig auch Wärme einem kälteren Reservoir zuzuführen.

Die letzte Formulierung geht auf W. Thomson (Lord Kelvin) zurück. Auf Clausius geht die folgende Formulierung zurück:

- In einem Kreisprozess ist es nicht möglich Wärme aus einem kalten Wärmereservoir in ein warmes Wärmereservoir zu überführen, ohne Arbeit zu verrichten.

Der zweite Hauptsatz verbietet ein perpetuum mobile der zweiten Art.

Ein perpetuum mobile der ersten Art würde Arbeit bzw. Energie aus dem Nichts erzeugen und verletzt die Energieerhaltung (erster Hauptsatz).

Ein perpetuum mobile der zweiten Art würde zwar die Energieerhaltung respektieren und Arbeit bzw. Energie alleine durch immer weitere Abkühlung eines Wärmereservoirs erzeugen. Der zweite Hauptsatz besagt, daß dies nicht möglich ist.

Wir wollen den zweiten Hauptsatz nun in Formeln fassen. Er lautet: Die **Entropie**  $S$  eines Systems ist eine Zustandsgröße und es gilt

$$\delta Q \leq T dS,$$

wobei

$$\begin{aligned} \delta Q &= T dS && \text{für reversible Prozesse,} \\ \delta Q &< T dS && \text{für irreversible Prozesse.} \end{aligned}$$

Für einen reversiblen Prozess gilt

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Ist die Entropie für einen Anfangszustand  $A$  bekannt, und erreicht man den Endzustand  $B$  durch einen reversiblen Prozess, so erhält man die Entropie für den Zustand  $B$  durch Integration:

$$S_B = S_A + \int_A^B dS = S_A + \int_A^B \frac{\delta Q}{T}.$$

Für  $\delta Q$  kann man nun den ersten Hauptsatz verwenden:

$$\delta Q = dU - \vec{Y} \cdot d\vec{X} - \vec{\mu} \cdot d\vec{N}.$$

Da die Entropie eine Zustandsgröße ist, gilt für einen reversiblen Kreisprozess

$$\oint dS = 0.$$



Betrachten wir nun noch kurz irreversible Prozesse. Hier gilt

$$dS > \frac{\delta Q}{T}.$$

Für ein vollständig abgeschlossenes System ist  $\delta Q = 0$ . Durchläuft dieses System einen irreversiblen Prozess (z.B. indem es von einem Nichtgleichgewichtszustand in einen Gleichgewichtszustand übergeht), so ist  $dS > 0$  und auch

$$\Delta S > 0.$$

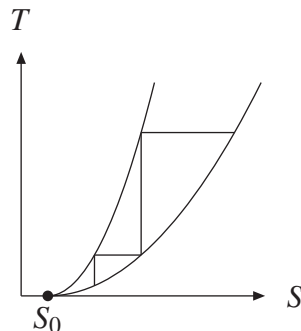
Ein irreversibler Prozess in einem vollständig abgeschlossenes System führt zu einer Entropieerhöhung.

Per Definition ist ein Gleichgewichtszustand ein Zustand, in dem keine irreversiblen Zustandsänderungen auftreten, d.h. es existieren in einem vollständig abgeschlossenes System keine Prozesse, die die Entropie erhöhen können. Somit ist ein Gleichgewichtszustand in einem vollständig abgeschlossenes System ein Zustand maximaler Entropie.

#### 2.2.4 Der dritte Hauptsatz

Der dritte Hauptsatz wurde 1906-1912 von W. Nernst und M. Planck entwickelt und aufgestellt. Er besagt, daß die Entropiedifferenz stabiler thermodynamischer Zustände, die durch reversible Zustandsänderungen verbunden sind, für  $T \rightarrow 0$  gegen Null strebt.

In anderen Worten: Am absoluten Nullpunkt  $T = 0$  nimmt ein System den kleinstmöglichen Wert der Entropie an. In einem  $(S, T)$ -diagramm haben wir also die folgende Situation:



Versucht man nun, daß System durch reversible Prozesse abzukühlen, so kann man dies durch einen Wechsel von isothermen ( $T = \text{const}$ ) und adiabatischen Prozessen ( $S = \text{const}$ ) tun. Aus der Skizze ist ersichtlich, daß man nicht in endlichen Schritten zum Punkt  $(S, T) = (S_0, 0)$  gelangt. Wir können daher den dritten Hauptsatz auch wie folgt formulieren: Der absolute Nullpunkt der Temperatur ist durch eine endliche Anzahl an reversiblen Prozessen nicht erreichbar.

Es soll darauf hingewiesen werden, daß im Allgemeinen für den Grenzfall  $T \rightarrow 0$  die Quanteneigenschaften des betrachteten Systems relevant werden, das System also nicht mehr klassisch behandelt werden kann. Betrachten wir ein System aus  $N$  Teilchen und bezeichnen mit

$S_0 = S(T = 0)$  den Wert der Entropie bei  $T = 0$ , so können wir den dritten Hauptsatz auch wie folgt formulieren: Die Größe

$$\frac{S_0}{N}$$

ist eine Konstante, die nicht von den weiteren Zustandsgrößen abhängt. (Bemerkung: Die Entropie ist eine extensive Zustandsgröße, teilen wir durch die Teilchenzahl  $N$ , die ebenfalls eine extensive Zustandsgröße ist, so erhalten wir eine Größe, die von  $N$  unabhängig ist.) Wir werden später sehen, daß  $S_0$  gegeben ist durch

$$S_0 = k_B N \ln g,$$

wobei  $g$  die Entartung des Grundzustandes angibt. Ist der Grundzustand nicht degeneriert ( $g = 1$ ), so gilt  $S_0 = 0$ .

## 2.3 Fundamentale Gleichungen der Thermodynamik

### 2.3.1 Die Euler-Gleichung

Es wurde bereits erwähnt, daß die Entropie eine extensive Zustandsgröße ist. Betrachten wir die Entropie als Funktion der inneren Energie  $U$ , der verallgemeinerten Koordinaten  $\vec{X}$  und der Teilchenzahlen  $\vec{N}$ , so gilt wenn wir die extensiven Größen  $U$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{N}$  um einen Faktor  $\lambda$  skalieren

$$S(\lambda U, \lambda \vec{X}, \lambda \vec{N}) = \lambda S(U, \vec{X}, \vec{N})$$

Leiten wir diese Gleichung nach  $\lambda$  ab und setzen am Ende  $\lambda = 1$ , so erhalten wir

$$S(U, \vec{X}, \vec{N}) = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\vec{X}, \vec{N}} U + \sum_i \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{U, X_{j \neq i}, \vec{N}} X_i + \sum_i \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, \vec{X}, N_{j \neq i}} N_i.$$

Betrachten wir reversible Prozesse, so ist  $\delta Q = T dS$  und

$$dU = T dS + \vec{Y} \cdot d\vec{X} + \vec{\mu} \cdot d\vec{N}.$$

Somit gilt

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\vec{X}, \vec{N}} &= \frac{1}{T}, \\ \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{U, X_{j \neq i}, \vec{N}} &= -\frac{Y_i}{T}, \\ \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, \vec{X}, N_{j \neq i}} &= -\frac{\mu_i}{T}. \end{aligned}$$

Setzen wir diese Relationen ein, so erhalten wir

$$S = \frac{U}{T} - \frac{\vec{Y} \cdot \vec{X}}{T} - \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{N}}{T},$$

bzw. durch Umstellen

$$U = TS + \vec{Y} \cdot \vec{X} + \vec{\mu} \cdot \vec{N}.$$

Diese Gleichung wird als **Euler-Gleichung** oder **Fundamentalgleichung der Thermodynamik** bezeichnet.

### 2.3.2 Die Gibbs-Duhem-Gleichung

Zur Herleitung der Gibbs-Duhem-Gleichung betrachten wir das Differential der Euler-Gleichung

$$dU = d(TS) + d(\vec{Y} \cdot \vec{X}) + d(\vec{\mu} \cdot \vec{N}).$$

Es ist

$$d(TS) = T dS + S dT$$

und ebenso für  $d(\vec{Y} \cdot \vec{X})$  und  $d(\vec{\mu} \cdot \vec{N})$ . Subtrahieren wir nun

$$dU = T dS + \vec{Y} \cdot d\vec{X} + \vec{\mu} \cdot d\vec{N},$$

so erhalten wir

$$0 = S dT + \vec{X} \cdot d\vec{Y} + \vec{N} \cdot d\vec{\mu}.$$

Dies ist die **Gibbs-Duhem-Gleichung**. Sie stellt eine lineare Beziehung zwischen den Differentialen der intensiven Zustandsvariablen dar.

Eine Anwendung besteht darin, daß chemische Potential durch Integration der Gibbs-Duhem-Gleichung zu erhalten. Liegt nur eine Teilchensorte vor, so gilt

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT - \frac{\vec{X}}{N} \cdot d\vec{Y}.$$

## 2.4 Zustandsgleichungen

Unter einer Zustandsgleichung versteht man eine Relation zwischen den Zustandsvariablen eines Systems im Gleichgewicht. Eine Zustandsgleichung reduziert die Anzahl der thermodynamischen Variablen, die benötigt werden, um ein System zu beschreiben. Wir diskutieren einige Beispiele.

### 2.4.1 Das ideale Gas

Die bekannteste Zustandsgleichung ist die Zustandsgleichung eines idealen Gases. Unter einem idealen Gas versteht man ein System von punktförmigen und nicht wechsel-wirkenden Teilchen. Die Zustandsgleichung lautet

$$pV = Nk_B T,$$

wobei  $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  die **Boltzmannsche Konstante** ist. Man findet auch die Schreibweise

$$pV = nRT,$$

wobei  $n$  die Anzahl der Mols angibt und  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  die universelle Gaskonstante bezeichnet.

### 2.4.2 Die Virialentwicklung

Die Zustandsgleichung für ein ideales Gas läßt sich auch wie folgt schreiben:

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V}.$$

Sie basiert auf der Annahme, daß die einzelnen Teilchen nicht wechselwirken. In einem realistischen System wechselwirken die Teilchen natürlich miteinander. Den Einfluß der Wechselwirkung beschreibt man näherungsweise durch die Virialentwicklung

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V}\right)^2 + B_3(T) \left(\frac{N}{V}\right)^3 + \dots$$

$B_2(T)$  bezeichnet man als den zweiten Virialkoeffizienten,  $B_3(T)$  als dritten Virialkoeffizienten.

### 2.4.3 Die Van der Waals-Zustandsgleichung

Die Van der Waals-Zustandsgleichung ist eine phänomenologische Gleichung, die die Wechselwirkung zwischen den Teilchen zu modellieren versucht. Sie lautet

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right) (V - bN) = Nk_B T.$$

Die zwei Konstanten  $a$  und  $b$  habe die folgende Bedeutung: Bei der Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen geht man von einem langreichweitigen anziehenden Anteil und einem starken kurzreichweitigen abstoßenden Anteil (massiver Kern) aus. Der abstoßende Anteil führt dazu, daß das Gas nicht auf  $V = 0$  komprimiert werden kann, sondern nur auf einen Minimalwert  $V_{\min} = bN$ . Der anziehende Anteil führt zu einer leichten Verminderung des Druckes. Diese Verminderung ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, daß zwei Teilchen wechselwirken und dies wiederum ist proportional zum Quadrat der Dichte  $N/V$ .

### 2.4.4 Das Curie-Gesetz

Zustandsgleichungen sind nicht nur auf (ideale) Gase beschränkt. Ein Beispiel außerhalb des Bereichs der (idealen) Gase ist die Magnetisierung eines paramagnetischen Festkörpers. P. Currie fand das empirische Gesetz

$$\vec{M} = c \frac{N}{T} \vec{H},$$

wobei  $c$  eine materialabhängige Konstante ist. Auch hier soll betont werden, daß diese Zustandsgleichung im Allgemeinen nur unter idealisierenden Annahmen gültig ist.

### 2.5 Der Carnot-Prozess

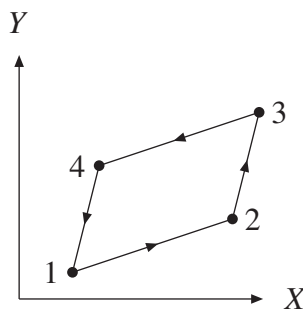
Ein Carnot-Prozess ist ein Kreisprozess, der sich aus vier reversiblen Teilprozessen zusammensetzt.

1. Isotherme Absorption einer Wärmemenge  $\Delta Q_{12}$  aus einem Wärmebad der Temperatur  $T_+$ .
2. Adiabatische Zustandsänderung von der höheren Temperatur  $T_+$  auf die niedrigere Temperatur  $T_-$ .
3. Isotherme Abgabe einer Wärmemenge  $\Delta \bar{Q}_{34}$  an ein Wärmebad der Temperatur  $T_-$ .
4. Adiabatische Zustandsänderung von der niederen Temperatur  $T_-$  auf die höhere Temperatur  $T_+$ .

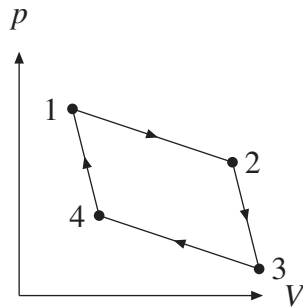
Bemerkung 1: Wir setzen reversible Teilprozesse voraus, somit gilt  $\delta Q = T dS$ . Aus  $\delta Q = 0$  folgt dann  $dS = 0$ , die adiabatischen Teilprozesse sind somit auch isentrop.

Bemerkung 2: Im Kontext von Kreisprozessen ist es üblich, die im Schritt 3 abgegebene Wärmemenge  $\Delta \bar{Q}_{34}$  positiv zu zählen. Bezeichnen wir mit  $\Delta Q_{34}$  die im Schritt 3 zugeführte Wärmemenge, so ist  $\Delta Q_{34} = -\Delta \bar{Q}_{34}$  und  $\Delta Q_{34} < 0$ .

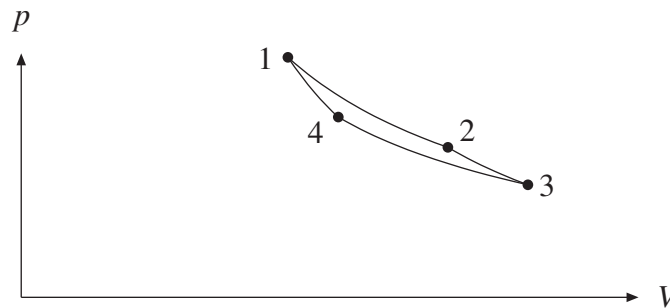
In einem  $(X, Y)$ -Diagramm stellt sich der Carnot-Prozess schematisch wie folgt dar:



Bis jetzt haben wir noch keine Aussagen über die mechanischen Variablen  $Y$  und  $X$  gemacht. Man verwendet oft  $(Y, X) = (-p, V)$ . In einem  $(V, p)$ -Diagramm stellt sich der Carnot-Prozess wie folgt dar:



Wegen  $Y = -p$  hat sich die Umlaufrichtung in dieser Darstellung umgekehrt. (Auch haben wir die Darstellung durch eine Wahl des Ursprungs der  $p$ -Achse verschoben.) Es soll auch darauf hingewiesen werden, daß Adiabaten und Isothermen in einem  $(X, Y)$ - bzw.  $(V, p)$ -Diagramm im Allgemeinen keine Geraden sind. Dies wurde nur in den Diagrammen vereinfacht dargestellt. Wir werden später sehen, daß für eine Isotherme  $p \sim V^{-1}$  und für eine Adiabate  $p \sim V^{-5/3}$  gilt. Ein realistisches  $(V, p)$ -Diagramm für einen Carnot-Prozess sieht wie folgt aus:



Der Wirkungsgrad  $\eta$  eines Carnot-Prozesses ist definiert als die **vom** System geleistete Arbeit  $(-\Delta W)$ , geteilt durch die im Schritt 1 aufgenommene Wärmemenge  $\Delta Q_{12}$ :

$$\eta = \frac{(-\Delta W)}{\Delta Q_{12}}.$$

Die vom System geleistete Arbeit beim Durchlaufen eines Zyklus ist gegeben durch

$$-\Delta W = -\oint \vec{Y} \cdot d\vec{X}.$$

Nach Durchlaufen eines Zyklus befindet sich das System wieder im Ausgangszustand, insbesondere hat sich die innere Energie nicht geändert:

$$\Delta U = 0.$$

Wir können weiter annehmen, daß im Rahmen des Carnot-Prozesses die Teilchenzahl konstant ist, damit reduziert sich der erste Hauptsatz auf

$$\oint \delta Q = - \oint \vec{Y} \cdot d\vec{X} = -\Delta W.$$

Nun ist aber

$$\oint \delta Q = \Delta Q_{12} - \Delta \bar{Q}_{34},$$

und somit

$$\eta = 1 - \frac{\Delta \bar{Q}_{34}}{\Delta Q_{12}}.$$

Wir wollen noch das konkrete Beispiel eines Carnot-Prozesses mit einem idealen Gas betrachten. Für ein ideales Gas gilt die Zustandsgleichung

$$pV = Nk_B T,$$

außerdem gilt für die innere Energie des idealen Gases

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T.$$

Betrachten wir zunächst die Isothermen und Adiabaten. Für Isothermen gilt  $T = \text{const}$ , und somit folgt aus der Zustandsgleichung sofort

$$p = \frac{p_0 V_0}{V}.$$

Für Adiabaten gilt  $\delta Q = 0$  und somit folgt aus dem ersten Hauptsatz

$$dU = -p dV.$$

Kombiniert man die Zustandsgleichung mit der Gleichung für die innere Energie, so erhält man

$$U = \frac{3}{2} pV.$$

Betrachtet man hiervon das Differential, so ergibt sich

$$dU = \frac{3}{2} p dV + \frac{3}{2} V dp.$$

Wir haben somit zwei Ausdrücke für  $dU$ , die wir gleichsetzen können:

$$\frac{3}{2} p dV + \frac{3}{2} V dp = -p dV,$$

bzw.

$$\frac{dp}{p} = -\frac{5}{3} \frac{dV}{V}.$$

Die Integration liefert

$$p = p_0 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}}.$$

Wir möchten noch die auf- bzw. abgegebene Wärmemenge entlang der Isothermen bestimmen. Entlang einer Isotherme ist

$$\Delta Q = \int_a^b \delta Q = \int_a^b p dV = \int_a^b \frac{p_a V_a}{V} dV = \int_a^b \frac{Nk_B T}{V} dV = Nk_B T \ln \left( \frac{V_b}{V_a} \right).$$

Somit ist

$$\Delta Q_{12} = Nk_B T_+ \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right), \quad \Delta Q_{34} = -\Delta \bar{Q}_{34} = Nk_B T_- \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right).$$

( $\Delta \bar{Q}_{34}$  ist die an das Wärmebad  $T_-$  abgegebene Wärmemenge, somit ist  $\Delta Q_{34} = -\Delta \bar{Q}_{34}$  die vom Wärmebad  $T_-$  aufgenommene Wärmemenge.)

Entlang Adiabaten gilt

$$p_a^3 V_a^5 = p_b^3 V_b^5,$$

oder anders geschrieben

$$(p_a V_a)^3 V_a^2 = (p_b V_b)^3 V_b^2.$$

Verwenden wir nun  $pV = Nk_B T$ , so erhalten wir

$$T_a^3 V_a^2 = T_b^3 V_b^2.$$

Somit ist

$$\frac{V_2}{V_3} = \left( \frac{T_+}{T_-} \right)^{-\frac{3}{2}} = \frac{V_1}{V_4}.$$

Wir haben also

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Somit erhalten wir für den Wirkungsgrad

$$\eta = 1 - \frac{\Delta \bar{Q}_{34}}{\Delta Q_{12}} = 1 - \frac{T_- \ln \left( \frac{V_3}{V_4} \right)}{T_+ \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)} = 1 - \frac{T_-}{T_+}.$$



## 2.6 Thermodynamische Potentiale

Als thermodynamische Potentiale bezeichnet man die innere Energie und Zustandsfunktionen, die durch eine Legendre-Transformation aus der inneren Energie hervorgehen.

Wir wiederholen kurz den Begriff einer Legendre-Transformation: Sei  $f(x, y_1, \dots, y_n)$  eine Funktion und

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \neq 0.$$

Wir betrachten die Legendre-Transformation bezüglich der Variablen  $x$ , die weiteren Variablen  $y_1, \dots, y_n$  sind nicht weiter relevant, sie werden wie Parameter behandelt. Aufgrund der Bedingung an die zweite Ableitung existiert zu

$$z = \frac{\partial f}{\partial x}$$

die Umkehrfunktion

$$x = x(z, y_1, \dots, y_n).$$

Dann ist die Legendretransformierte von  $f$  bezüglich  $x$  definiert durch

$$g(z, y_1, \dots, y_n) = zx(z, y_1, \dots, y_n) - f(x(z, y_1, \dots, y_n), y_1, \dots, y_n).$$

Für die innere Energie gilt bei reversiblen Prozessen

$$dU = T dS + \vec{Y} \cdot d\vec{X} + \vec{\mu} \cdot d\vec{N}.$$

Wir können die innere Energie daher bei reversiblen Prozessen als Funktion der Variablen  $S$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{N}$  auffassen. Wir erhalten die anderen thermodynamischen Potentiale, indem wir eine Legendre-Transformation bezüglich dieser Variablen durchführen. Wir erhalten dann eine Funktion in der zugehörigen konjugierten Variable. Die wichtigsten thermodynamischen Potentiale sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Potential	unabhängige Variablen
innere Energie $U$	$S, \vec{X}, \vec{N}$
Enthalpie $H$	$S, \vec{Y}, \vec{N}$
Helmholtzsche freie Energie $F$	$T, \vec{X}, \vec{N}$
Gibbsche freie Enthalpie $G$	$T, \vec{Y}, \vec{N}$
großkanonisches Potential $\Omega$	$T, \vec{X}, \vec{\mu}$

### 2.6.1 Die innere Energie $U$

Wir beginnen die Diskussion der thermodynamischen Potentiale mit der inneren Energie  $U$  und betrachten zunächst reversible Prozesse. Hier gilt für das Differential der inneren Energie

$$dU = T dS + \vec{Y} \cdot d\vec{X} + \vec{\mu} \cdot d\vec{N}.$$

Wir können die innere Energie  $U$  also als Funktion der extensiven Zustandsvariablen  $S$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{N}$  betrachten:

$$U = U(S, \vec{X}, \vec{N}).$$

Die Euler-Gleichung gibt uns einen Ausdruck für die innere Energie:

$$U = TS + \vec{Y} \cdot \vec{X} + \vec{\mu} \cdot \vec{N}.$$

Aus dem Differential lesen wir auch die Ableitungen ab

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\vec{X}, \vec{N}} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{S, X_{j \neq i}, \vec{N}} = Y_i, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, \vec{X}, N_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Da die zweiten Ableitungen vertauschen, erhalten wir

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial X_i}\right)_{S, X_{j \neq i}, \vec{N}} &= \left(\frac{\partial Y_i}{\partial S}\right)_{\vec{X}, \vec{N}}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial N_i}\right)_{S, \vec{X}, N_{j \neq i}} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{\vec{X}, \vec{N}}, \\ \left(\frac{\partial Y_i}{\partial N_j}\right)_{S, \vec{X}, N_{k \neq j}} &= \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial X_i}\right)_{S, X_{k \neq i}, \vec{N}}. \end{aligned}$$

Diese Relationen werden als Maxwell-Relationen bezeichnet. Wir zeigen kurz die erste Relation:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X_i}\right)_{S, X_{j \neq i}, \vec{N}} = \frac{\partial}{\partial X_i} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right) = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial S}\right)_{\vec{X}, \vec{N}}.$$

Die anderen Relationen beweist man analog.

Wir betrachten nun irreversible Prozesse. Wegen  $\delta Q < T dS$  gilt nun für das Differential der inneren Energie

$$dU < T dS + \vec{Y} \cdot d\vec{X} + \vec{\mu} \cdot d\vec{N}.$$

Betrachten wir nun eine irreversible Zustandsänderung bei konstantem  $S$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{N}$ , so folgt

$$dU < 0.$$

Im Gleichgewicht treten solche irreversiblen Zustandsänderungen nicht mehr auf, daher ist die innere Energie im Gleichgewichtszustand eines Systems mit konstantem  $S$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{N}$  minimal.

Bemerkung: Wir haben in der Diskussion des zweiten Hauptsatzes bereits gesehen, daß in einem vollständig abgeschlossenen System (in dem also die Variablen  $U$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{N}$  konstant sind) der Gleichgewichtszustand der Zustand maximaler Entropie ist. (In einem vollständig abgeschlossenen System ist  $\delta Q = 0$ ,  $d\vec{X} = 0$  und  $d\vec{N} = 0$ , aus dem ersten Hauptsatz folgt dann auch  $dU = 0$ .) Im hier betrachteten Fall interessieren wir uns nun für die Randbedingungen  $dS = 0$ ,  $d\vec{X} = 0$  und  $d\vec{N} = 0$ . In diesem Fall ist der Gleichgewichtszustand der Zustand minimaler innerer Energie.

## 2.6.2 Die Enthalpie $H$

Bei der Enthalpie betrachten wir die Legendre-Transformierte der inneren Energie  $U(S, \vec{X}, \vec{N})$  bezüglich der Variablen  $\vec{X}$ . Aufgrund von

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{S, X_{k \neq i}, \vec{N}} = Y_i$$

sind die konjugierten Variablen die verallgemeinerten Kräfte  $Y_i$ . Die Enthalpie  $H(S, \vec{Y}, \vec{N})$  ist definiert als

$$-H(S, \vec{Y}, \vec{N}) = \vec{Y} \cdot \vec{X} - U,$$

bzw.

$$H(S, \vec{Y}, \vec{N}) = U - \vec{Y} \cdot \vec{X}.$$

(Es ist also  $(-H)$  die Legendre-Transformierte der inneren Energie bezüglich der Variablen  $\vec{X}$ . Das Minuszeichen ist Konvention.)

Wir betrachten zunächst wieder reversible Prozesse. Für das Differential der Enthalpie gilt

$$dH = dU - d(\vec{Y} \cdot \vec{X}) = dU - \vec{Y} \cdot d\vec{X} - \vec{X} \cdot d\vec{Y}.$$

Setzen wir den Ausdruck für  $dU$  ein, so ergibt sich

$$dH = T dS - \vec{X} \cdot d\vec{Y} + \vec{\mu} \cdot d\vec{N}.$$

Aus der Euler-Relation folgt

$$H = TS + \vec{\mu} \cdot \vec{N}.$$

Auch hier können wir wieder die partiellen Ableitungen betrachten:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{\vec{Y}, \vec{N}} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial Y_i}\right)_{S, Y_{j \neq i}, \vec{N}} = -X_i, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S, \vec{Y}, N_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Die Maxwell-Relationen lauten

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial Y_i}\right)_{S, Y_{j \neq i}, \vec{N}} &= -\left(\frac{\partial X_i}{\partial S}\right)_{\vec{Y}, \vec{N}}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial N_i}\right)_{S, \vec{Y}, N_{j \neq i}} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{\vec{Y}, \vec{N}}, \\ -\left(\frac{\partial X_i}{\partial N_j}\right)_{S, \vec{Y}, N_{k \neq j}} &= \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial Y_i}\right)_{S, Y_{k \neq i}, \vec{N}}. \end{aligned}$$

Betrachten wir nun irreversible Prozesse, so gilt

$$dH < T dS - \vec{X} \cdot d\vec{Y} + \vec{\mu} \cdot d\vec{N}.$$

Für eine irreversible Zustandsänderung bei konstantem  $S$ ,  $\vec{Y}$  und  $\vec{N}$  gilt also

$$dH < 0.$$

Somit folgt, daß für Systeme mit konstantem  $S$ ,  $\vec{Y}$  und  $\vec{N}$  im Gleichgewicht die Enthalpie  $H$  minimal ist.

### 2.6.3 Die Helmholtzsche freie Energie $F$

Die Helmholtzsche freie Energie  $F$  erhält man aus der inneren Energie durch eine Legendre-Transformation bezüglich der Variablen  $S$ . Aufgrund von

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\vec{X}, \vec{N}} = T$$

ist die zu  $S$  konjugierte Variable die Temperatur  $T$ . Die Helmholtzsche freie Energie  $F$  ist definiert durch

$$F(T, \vec{X}, \vec{N}) = U - TS,$$

das Minuszeichen in der Legendretransformation ist wieder Konvention.

Wir betrachten zunächst reversible Prozesse. Für das Differential findet man

$$dF = -S dT + \vec{Y} \cdot d\vec{X} + \vec{\mu} \cdot d\vec{N}.$$

Die Euler-Gleichung liefert

$$F = \vec{Y} \cdot \vec{X} + \vec{\mu} \cdot \vec{N}.$$

Die partiellen Ableitungen lauten

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\vec{X}, \vec{N}} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial X_i}\right)_{T, X_{j \neq i}, \vec{N}} = Y_i, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T, \vec{X}, N_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Die Maxwell-Relationen lauten:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{T, X_{j \neq i}, \vec{N}} &= \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T}\right)_{\vec{X}, \vec{N}}, \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T, \vec{X}, N_{j \neq i}} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{\vec{X}, \vec{N}}, \\ \left(\frac{\partial Y_i}{\partial N_j}\right)_{T, \vec{X}, N_{k \neq j}} &= \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial X_i}\right)_{T, X_{k \neq i}, \vec{N}}. \end{aligned}$$

Betrachten wir nun irreversible Prozesse, so gilt

$$dF = dU - d(TS) < T dS + \vec{Y} \cdot d\vec{X} + \vec{\mu} \cdot d\vec{N} - d(TS) = -S dT + \vec{Y} \cdot d\vec{X} + \vec{\mu} \cdot d\vec{N},$$

also

$$dF < -S dT + \vec{Y} \cdot d\vec{X} + \vec{\mu} \cdot d\vec{N}.$$

Für eine irreversible Zustandsänderung bei konstantem  $T$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{N}$  gilt also

$$dF < 0.$$

Somit folgt, daß für Systeme mit konstantem  $T$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{N}$  im Gleichgewicht die freie Energie  $F$  minimal ist.

#### 2.6.4 Die Gibbsche freie Enthalpie $G$

Die Gibbsche freie Enthalpie  $G$  erhält man aus der inneren Energie durch eine Legendre-Transformation in den Variablen  $S$  und  $\vec{X}$ . Die Gibbsche freie Enthalpie  $G$  ist definiert durch

$$G(T, \vec{Y}, \vec{N}) = U - TS - \vec{Y} \cdot \vec{X}.$$

Wir betrachten wieder zunächst reversible Prozesse. Dann gilt für das Differential

$$dG = -S dT - \vec{X} \cdot d\vec{Y} + \vec{\mu} \cdot d\vec{N}.$$

Aus der Euler-Gleichung erhält man

$$G = \vec{\mu} \cdot \vec{N}.$$

Für die partiellen Ableitungen findet man

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\vec{Y}, \vec{N}} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial Y_i}\right)_{T, Y_{j \neq i}, \vec{N}} = -X_i, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, \vec{Y}, N_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Die Maxwell-Relationen lauten

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial S}{\partial Y_i}\right)_{T, Y_{j \neq i}, \vec{N}} &= -\left(\frac{\partial X_i}{\partial T}\right)_{\vec{Y}, \vec{N}}, \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T, \vec{Y}, N_{j \neq i}} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{\vec{Y}, \vec{N}}, \\ -\left(\frac{\partial X_i}{\partial N_j}\right)_{T, \vec{Y}, N_{k \neq j}} &= \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial Y_i}\right)_{T, Y_{k \neq i}, \vec{N}}. \end{aligned}$$

Betrachten wir nun irreversible Prozesse, so gilt

$$dG < -S dT - \vec{X} \cdot d\vec{Y} + \vec{\mu} \cdot d\vec{N}.$$

Für eine irreversible Zustandsänderung bei konstantem  $T$ ,  $\vec{Y}$  und  $\vec{N}$  gilt also

$$dG < 0.$$

Somit folgt, daß für Systeme mit konstantem  $T$ ,  $\vec{Y}$  und  $\vec{N}$  im Gleichgewicht die Gibbsche freie Enthalpie  $G$  minimal ist.

### 2.6.5 Das großkanonische Potential $\Omega$

Das großkanonische Potential  $\Omega$  erhält man aus der inneren Energie durch Legendre-Transformation in den Variablen  $S$  und  $\vec{N}$ . Aufgrund von

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, \vec{X}, N_{j \neq i}} = \mu_i$$

ist die zu  $N_j$  konjugierte Variable das chemische Potential  $\mu_j$ . Das großkanonische Potential  $\Omega$  ist definiert durch

$$\Omega(T, \vec{X}, \mu_j) = U - TS - \vec{\mu} \cdot \vec{N}.$$

Wir betrachten zunächst reversible Prozesse. Für das Differential findet man

$$d\Omega = -S dT + \vec{Y} \cdot d\vec{X} - \vec{N} \cdot d\vec{\mu}.$$

Die Euler-Gleichung liefert

$$\Omega = \vec{Y} \cdot \vec{X}.$$

Die partiellen Ableitungen lauten

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\vec{X}, \vec{\mu}} = -S, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial X_i}\right)_{T, X_{j \neq i}, \vec{\mu}} = Y_i, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i}\right)_{T, \vec{X}, \mu_{j \neq i}} = -N_i.$$

Die Maxwell-Relationen lauten:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{T, X_{j \neq i}, \vec{\mu}} &= \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T}\right)_{\vec{X}, \vec{\mu}}, \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial \mu_i}\right)_{T, \vec{X}, \mu_{j \neq i}} &= -\left(\frac{\partial N_i}{\partial T}\right)_{\vec{X}, \vec{\mu}}, \\ \left(\frac{\partial Y_i}{\partial \mu_j}\right)_{T, \vec{X}, \mu_{k \neq j}} &= -\left(\frac{\partial N_j}{\partial X_i}\right)_{T, X_{k \neq i}, \vec{\mu}}. \end{aligned}$$

Betrachten wir nun irreversible Prozesse, so gilt

$$d\Omega < -S dT + \vec{Y} \cdot d\vec{X} - \vec{N} \cdot d\vec{\mu}.$$

Für eine irreversible Zustandsänderung bei konstantem  $T$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{\mu}$  gilt also

$$d\Omega < 0.$$

Somit folgt, daß für Systeme mit konstantem  $T$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{\mu}$  im Gleichgewicht das großkanonische Potential  $\Omega$  minimal ist.

### 2.6.6 Die Entropie $S$

Obwohl kein thermodynamisches Potential im eigentlichen Sinne (die Entropie hat nicht die Dimension einer Energie und ist auch nicht durch eine Legendre-Transformation aus den oben diskutierten thermodynamischen Potentialen erhältlich), soll hier nochmals auf die Entropie eingegangen werden.

Für reversible Prozesse folgt aus dem ersten Hauptsatz für das Differential der Entropie

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{\vec{Y} \cdot d\vec{X}}{T} - \frac{\vec{\mu} \cdot d\vec{N}}{T}.$$

Wir können die Entropie  $S$  also als Funktion der extensiven Zustandsvariablen  $U$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{N}$  betrachten:

$$S = S(U, \vec{X}, \vec{N}).$$

Aus der Euler-Gleichung folgt

$$S = \frac{U}{T} - \frac{\vec{Y} \cdot \vec{X}}{T} - \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{N}}{T}.$$

Für irreversible Prozesse gilt  $\delta Q < T dS$  und somit

$$dS > \frac{dU}{T} - \frac{\vec{Y} \cdot d\vec{X}}{T} - \frac{\vec{\mu} \cdot d\vec{N}}{T}.$$

Bemerkung: In dieser Gleichung tritt ein Größer-als-Zeichen, und kein Kleiner-als-Zeichen auf. Betrachten wir nun eine irreversible Zustandsänderung bei konstantem  $U$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{N}$ , so folgt

$$dS > 0.$$

Im Gleichgewicht treten solche irreversiblen Zustandsänderungen nicht mehr auf, daher ist die Entropie im Gleichgewichtszustand eines Systems mit konstantem  $U$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{N}$  maximal.

Bemerkung: Für ein ideales Gas gilt

$$U = \frac{3}{2} N k_B T.$$

Somit impliziert konstantes  $U$  und konstantes  $N$  auch eine konstante Temperatur  $T$ . Somit ist für ein ideales Gas bei konstantem  $T$  (bzw.  $U$ ),  $\vec{X}$  und  $\vec{N}$  die Entropie  $S$  maximal und die Helmholtz'sche freie Energie  $F$  minimal.

Für andere Stoffe gilt die Beziehung  $U \sim NT$  im allgemeinen aber nicht, und man muß die Fälle  $U = \text{const}$  und  $T = \text{const}$  unterscheiden.

## 2.7 Response-Funktionen

Response-Funktionen (oder auch Antwortfunktionen) geben an, wie sich eine extensive Zustandsvariable ändert, wenn andere intensive Zustandsvariablen kontrolliert verändert werden. Response-Funktionen sind in der Experimentalphysik wichtig, da sie direkt gemessen werden können.

Sei  $\Phi$  ein thermodynamisches Potential,  $I_1$  eine intensive Größe und  $E_1$  die zu  $I_1$  konjugierte extensive Größe, wobei

$$E_1 = -\frac{\partial\Phi}{\partial I_1}.$$

Ausserdem sei  $I_2$  eine weitere intensive Größe, der Fall  $I_2 = I_1$  sei hierbei ausdrücklich mit eingeschlossen. In der Tat wird  $I_2 = I_1$  der Standardfall sein. Eine Response-Funktion  $R$  ist von der Form

$$R = -\alpha \frac{\partial^2\Phi}{\partial I_1 \partial I_2},$$

wobei  $\alpha$  ein Vorfaktor ist. Äquivalent haben wir

$$R = \alpha \frac{\partial E_1}{\partial I_2}.$$

Die Response-Funktion gibt an, wie stark sich die extensive Größe  $E_1$  bei einer Änderung der intensiven Größe  $I_2$  ändert.

### 2.7.1 Die Wärmekapazität

Die Wärmekapazität ist im allgemeinen definiert durch

$$C = \frac{\delta Q}{dT},$$

und gibt an, welche Wärmemenge erforderlich ist, um die Temperatur eines Systems um ein Grad zu erhöhen.

Es gibt verschiedene Varianten der Wärmekapazität, die sich dadurch unterscheiden, welche der übrigen Zustandsvariablen konstant gehalten werden. Die gebräuchlichsten Varianten sind: Es werden die extensiven mechanischen Variablen  $\vec{X}$  konstant gehalten (z.B. das Volumen)

$$C_{\vec{X},\vec{N}}$$

oder es werden die intensiven mechanischen Variablen  $\vec{Y}$  konstant gehalten (z.B. der Druck)

$$C_{\vec{Y},\vec{N}}.$$



Für reversible Prozesse ist  $\delta Q = T dS$  und somit

$$C_{\vec{X},\vec{N}} = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_{\vec{X},\vec{N}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\vec{X},\vec{N}} = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{\vec{X},\vec{N}}.$$

In der letzten Umformung haben wir

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\vec{X},\vec{N}}$$

verwendet. Wir sehen also, dass die Wärmekapazität bei konstantem  $\vec{X}$  und  $\vec{N}$  mit der zweiten Ableitung der Helmholtzschen freien Energie nach  $T$  abhängt.

Ebenso findet man für reversible Prozesse bei konstantem  $\vec{Y}$

$$C_{\vec{Y},\vec{N}} = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_{\vec{Y},\vec{N}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\vec{Y},\vec{N}} = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{\vec{Y},\vec{N}}.$$

Die Wärmekapazität bei konstantem  $\vec{Y}$  und  $\vec{N}$  steht also mit der zweiten Ableitung der Gibbschen freien Enthalpie  $G$  in Beziehung.

Als **spezifische Wärme**  $c$  bezeichnet man den Quotienten aus Wärmekapazität und Masse des Stoffes. Auch hier unterscheidet man wieder, welche Größen konstant gehalten werden und spricht zum Beispiel von  $c_{\vec{X},\vec{N}}$  bzw.  $c_{\vec{Y},\vec{N}}$ .

## 2.7.2 Die Kompressibilität

Als Suszeptibilität bezeichnet man allgemein eine Größe der Form

$$\chi_{ij} = \frac{\partial X_i}{\partial Y_j}.$$

Wird das System durch  $n$  verallgemeinerte Koordinaten  $X_1, \dots, X_n$  und  $n$  verallgemeinerte Kräfte  $Y_1, \dots, Y_n$  beschrieben, so ist die Suszeptibilität  $\chi_{ij}$  eine  $n \times n$ -Matrix.

Bezieht man sich auf ein System, indem die mechanischen Variablen durch  $(Y, X) = (-p, V)$  gegeben sind, und normiert man die Größe auf das Volumen  $V$ , so gelangt man zur Kompressibilität  $\kappa$ , allgemein definiert durch

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}.$$

Auch hier unterscheidet man wieder verschiedene Fälle, je nachdem welche Variablen konstant gehalten werden. Die isotherme Kompressibilität ist definiert durch

$$\kappa_{T,\vec{N}} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\vec{N}} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_{T,\vec{N}}.$$

Die adiabatische (isentropische) Kompressibilität ist definiert durch

$$\kappa_{S,\vec{N}} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,\vec{N}} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_{S,\vec{N}}.$$

Hierbei wird ein reversibler Vorgang angenommen, so daß aufgrund von  $\delta Q = T dS$  adiabatisch auch isentrop bedeutet (und isentrop auch adiabatisch impliziert).

### 2.7.3 Der thermische Ausdehnungskoeffizient

Eine Response-Funktion, bei der nach zwei unterschiedlichen intensiven Variablen abgeleitet wird ist gegeben durch

$$\alpha_i = \frac{1}{X_i} \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{\vec{Y},\vec{N}} = -\frac{1}{X_i} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial Y_i \partial T} \right)_{Y_{k \neq i},\vec{N}}.$$

Betrachtet man Systeme, in denen die mechanischen Variablen durch  $(Y, X) = (-p, V)$  gegeben sind, so bezeichnet man diese Größe als thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

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

### 2.7.4 Die magnetische Suszeptibilität

In einem magnetischen System sind die mechanischen Variablen gegeben durch  $(\vec{Y}, \vec{X}) = (\vec{H}, \vec{M})$ . Die magnetische Suszeptibilität ist daher gegeben durch

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j}.$$

Die magnetische Suszeptibilität ist im allgemeinen ein Tensor, da sowohl  $\vec{M}$  als auch  $\vec{H}$  dreikomponentige Vektoren sind. Auch hier unterscheidet man wieder verschiedene Fälle, je nachdem welche Variablen konstant gehalten werden. Die isothermische magnetische Suszeptibilität ist gegeben durch

$$(\chi_{ij})_{T,\vec{N}} = \left( \frac{\partial M_i}{\partial H_j} \right)_{T,\vec{N}} = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial H_i \partial H_j} \right)_{T,\vec{N}}.$$

Die adiabatische (isentropische) magnetische Suszeptibilität ist gegeben durch

$$(\chi_{ij})_{S,\vec{N}} = \left( \frac{\partial M_i}{\partial H_j} \right)_{S,\vec{N}} = - \left( \frac{\partial^2 H}{\partial H_i \partial H_j} \right)_{S,\vec{N}}.$$

### 2.7.5 Beziehungen zwischen den Response-Funktionen

Aus den Maxwell-Relationen und der Gibbs-Duhem folgen Relationen zwischen den verschiedenen Response-Funktionen. Als ein Beispiel wollen wir eine Beziehung zwischen den Wärmekapazitäten bei konstantem  $\vec{Y}$  und konstantem  $\vec{X}$  herleiten. Betrachten wir die Entropie  $S$  als eine Funktion der Variablen  $T, \vec{X}, \vec{N}$ , so ist

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\vec{X}, \vec{N}} dT + \sum_i \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{T, X_{j \neq i}, \vec{N}} dX_i + \sum_j \left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{T, \vec{X}, N_{l \neq j}} dN_j.$$

Betrachten wir hingegen die Entropie als eine Funktion der Variablen  $T, \vec{Y}, \vec{N}$ , d.h.

$$S = S\left(T, \vec{X}\left(T, \vec{Y}, \vec{N}\right), \vec{N}\right),$$

so folgt

$$\begin{aligned} dS &= \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\vec{X}, \vec{N}} + \sum_i \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{T, X_{k \neq i}, \vec{N}} \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{\vec{Y}, \vec{N}} \right] dT \\ &+ \sum_{i,j} \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{T, X_{k \neq i}, \vec{N}} \left( \frac{\partial X_i}{\partial Y_j} \right)_{T, Y_{k \neq j}, \vec{N}} dY_j \\ &+ \sum_j \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{T, \vec{X}, N_{l \neq j}} + \sum_k \left( \frac{\partial S}{\partial X_k} \right)_{T, X_{i \neq k}, \vec{N}} \left( \frac{\partial X_k}{\partial N_j} \right)_{T, \vec{Y}, N_{l \neq j}} \right] dN_j. \end{aligned}$$

Es ist dann

$$C_{\vec{Y}, \vec{N}} - C_{\vec{X}, \vec{N}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\vec{Y}, \vec{N}} - T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\vec{X}, \vec{N}} = T \sum_i \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{T, X_{k \neq i}, \vec{N}} \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{\vec{Y}, \vec{N}}$$

Nun können wir die Maxwell-Relation (die wir im Zusammenhang mit der Helmholtzschens freien Energie hergeleitet haben)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{T, X_{k \neq i}, \vec{N}} = - \left( \frac{\partial Y_i}{\partial T} \right)_{\vec{X}, \vec{N}}$$

und die Definition des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha_i = \frac{1}{X_i} \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{\vec{Y}, \vec{N}}$$

verwenden und erhalten

$$C_{\vec{Y}, \vec{N}} - C_{\vec{X}, \vec{N}} = -T \sum_i \alpha_i X_i \left( \frac{\partial Y_i}{\partial T} \right)_{\vec{X}, \vec{N}}.$$

Als nächstes zeigen wir die Hilfsrelation

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial T}\right)_{\vec{X}, \vec{N}} = -\sum_j \left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_j}\right)_{T, X_{k \neq j}, \vec{N}} \left(\frac{\partial X_j}{\partial T}\right)_{\vec{Y}, \vec{N}}.$$

Hierzu betrachten wir  $\vec{X}(T, \vec{Y}, \vec{N})$  und  $\vec{Y}(T, \vec{X}, \vec{N})$ , sowie die dazugehörigen Differentiale:

$$\begin{aligned} dX_i &= \frac{\partial X_i}{\partial T} dT + \frac{\partial X_i}{\partial Y_j} dY_j + \frac{\partial X_i}{\partial N_k} dN_k, \\ dY_j &= \frac{\partial Y_j}{\partial T} dT + \frac{\partial Y_j}{\partial X_i} dX_i + \frac{\partial Y_j}{\partial N_k} dN_k. \end{aligned}$$

Wir eliminieren mit Hilfe der ersten Gleichung  $dX_i$  in der zweiten Gleichung und erhalten

$$\left(\frac{\partial Y_j}{\partial T} + \frac{\partial Y_j}{\partial X_i} \frac{\partial X_i}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial Y_j}{\partial X_i} \frac{\partial X_i}{\partial Y_l} - \delta_{jl}\right) dY_l + \left(\frac{\partial Y_j}{\partial N_k} + \frac{\partial Y_j}{\partial X_i} \frac{\partial X_i}{\partial N_k}\right) dN_k = 0.$$

Die Koeffizienten von  $dT$ ,  $dY_l$  und  $dN_k$  müssen unabhängig voneinander Null sein. Aus dem Koeffizienten von  $dT$  folgt die gesuchte Hilfsrelation. Mit Hilfe dieser Relation können wir nun schreiben

$$C_{\vec{Y}, \vec{N}} - C_{\vec{X}, \vec{N}} = T \sum_{i,j} \alpha_i X_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_j}\right)_{T, X_{k \neq j}, \vec{N}} \left(\frac{\partial X_j}{\partial T}\right)_{\vec{Y}, \vec{N}} = T \sum_{i,j} \alpha_i X_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_j}\right)_{T, X_{k \neq j}, \vec{N}} \alpha_j X_j.$$

Nun ist aber

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_j}\right)_{T, X_{k \neq j}, \vec{N}} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial Y_i}\right)_{T, Y_{k \neq i}, \vec{N}}^{-1} = (\chi_{ji})_{T, Y_{k \neq i}, \vec{N}}^{-1},$$

und somit

$$C_{\vec{Y}, \vec{N}} - C_{\vec{X}, \vec{N}} = T \sum_{i,j} \alpha_i X_i (\chi_{ji})_{T, Y_{k \neq i}, \vec{N}}^{-1} \alpha_j X_j.$$

Dies ist die gesuchte Relation zwischen  $C_{\vec{Y}, \vec{N}}$  und  $C_{\vec{X}, \vec{N}}$ .

Betrachten wir nun den Fall, daß das System durch ein Paar mechanischer Variablen beschrieben wird:  $(\vec{Y}, \vec{X}) = (-p, V)$ . Des weiteren wollen wir annehmen, daß nur eine Teilchensorte auftritt und die Teilchenzahl konstant ist. Dann vereinfacht sich die obige Relation zu

$$C_p - C_V = T \frac{\alpha^2 V^2}{\chi_T} = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}.$$

Da  $T$ ,  $V$  und die Kompressibilität  $\kappa_T$  nicht-negative Zahlen sind, folgt

$$C_p \geq C_V.$$

Die isobare Wärmekapazität ist also größer gleich der isochoren Wärmekapazität.

Analog läßt sich für die Kompressibilitäten zeigen

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{TV\alpha^2}{C_p}.$$

Somit ist die isotherme Kompressibilität größer gleich der adiabatischen (isentropischen) Kompressibilität:

$$\kappa_T \geq \kappa_S.$$

Kombiniert man die beiden Fälle, so erhält man

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}.$$

## 2.8 Gleichgewichtszustände

Wir betrachten ein vollständig abgeschlossenes System im Gleichgewicht, daß wir durch die innere Energie  $U$ , die mechanischen Variablen  $\vec{X}$  und durch die Teilchenzahlen  $\vec{N}$  charakterisieren wollen. Wir unterteilen dieses System in zwei Teilsysteme 1 und 2, die jeweils durch die entsprechenden Variablen  $U^{(1)}, \vec{X}^{(1)}, \vec{N}^{(1)}$  und  $U^{(2)}, \vec{X}^{(2)}, \vec{N}^{(2)}$  beschrieben werden. Wir stellen uns vor, daß diese Unterteilung variabel sein kann, d.h. sowohl in Teilsystem 1 als auch in Teilsystem 2 können sich die Variablen  $U^{(a)}, \vec{X}^{(a)}, \vec{N}^{(a)}$  ändern. Allerdings setzen wir voraus, daß im Gesamtsystem gilt:

$$\Delta U^{(1)} + \Delta U^{(2)} = 0, \quad \Delta \vec{X}^{(1)} + \Delta \vec{X}^{(2)} = 0, \quad \Delta \vec{N}^{(1)} + \Delta \vec{N}^{(2)} = 0.$$

Wir wollen zeigen, daß im Gleichgewicht für die Teilsysteme 1 und 2 gilt

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \quad \vec{Y}^{(1)} = \vec{Y}^{(2)}, \quad \vec{\mu}^{(1)} = \vec{\mu}^{(2)}.$$

Hierzu betrachten wir die Entropie  $S(U, \vec{X}, \vec{N})$ . Im Gleichgewicht nimmt die Entropie für das Gesamtsystem ihr Maximum an. Für kleine Fluktuationen um den Gleichgewichtszustand gilt daher in erster Ordnung

$$\Delta S = 0.$$

Nun ist die Entropie eine extensive Größe, es gilt also

$$\Delta S = \Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)}.$$

Für die Änderung der Entropie in den Teilsystemen können wir schreiben

$$\begin{aligned} \Delta S^{(a)} &= \left( \frac{\partial S^{(a)}}{\partial U^{(a)}} \right)_{\vec{X}^{(a)}, \vec{N}^{(a)}} \Delta U^{(a)} + \sum_i \left( \frac{\partial S^{(a)}}{\partial X_i^{(a)}} \right)_{U^{(a)}, X_{k \neq i}^{(a)}, \vec{N}^{(a)}} \Delta X_i^{(a)} \\ &+ \sum_j \left( \frac{\partial S^{(a)}}{\partial N_j^{(a)}} \right)_{U^{(a)}, \vec{X}^{(a)}, N_{l \neq j}^{(a)}} \Delta N_j^{(a)} + \dots \end{aligned}$$

Unter der Benutzung von

$$\left(\frac{\partial S^{(a)}}{\partial U^{(a)}}\right)_{\vec{X}^{(a)}, \vec{N}^{(a)}} = \frac{1}{T^{(a)}}, \quad \left(\frac{\partial S^{(a)}}{\partial X_i^{(a)}}\right)_{U^{(a)}, X_{k \neq i}^{(a)}, \vec{N}^{(a)}} = -\frac{Y_i^{(a)}}{T^{(a)}}, \quad \left(\frac{\partial S^{(a)}}{\partial N_j^{(a)}}\right)_{U^{(a)}, \vec{X}^{(a)}, N_{l \neq j}^{(a)}} = -\frac{\mu_j^{(a)}}{T^{(a)}}.$$

erhalten wir

$$0 = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) \Delta U^{(1)} - \sum_i \left(\frac{Y_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{Y_i^{(2)}}{T^{(2)}}\right) \Delta X_i^{(1)} - \sum_j \left(\frac{\mu_j^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_j^{(2)}}{T^{(2)}}\right) \Delta N_j^{(1)} + \dots$$

Da dies für beliebige  $\Delta U^{(1)}$ ,  $\Delta X_i^{(1)}$  und  $\Delta N_j^{(1)}$  gelten soll, müssen die Koeffizienten der Änderungen verschwinden. Hieraus folgt

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \quad \vec{Y}^{(1)} = \vec{Y}^{(2)}, \quad \vec{\mu}^{(1)} = \vec{\mu}^{(2)}.$$

Wir wollen nun die Änderung der Entropie in zweiter Ordnung betrachten, falls wir die Variablen  $U$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{N}$  um den Gleichgewichtszustand variieren. Da die Entropie im Gleichgewichtszustand ein Maximum annimmt, verschwinden die ersten Ableitungen. Da es sich um ein Maximum handelt, ist die Matrix der zweiten Ableitungen negativ semi-definit. Wir wollen die Werte am Maximum durch

$$S^{(0)}, \quad T^{(0)}, \quad \vec{X}^{(0)}, \quad \vec{N}^{(0)}, \quad \text{etc.}$$

bezeichnen. Für die Entwicklung einer Funktion um ein Maximum gilt, da die ersten Ableitungen verschwinden

$$\begin{aligned} \Delta f(\vec{x}) &= f(\vec{x}) - f(\vec{x}^{(0)}) = \frac{1}{2} \Delta x_i \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right) \Delta x_j + \dots \\ &= \frac{1}{2} \Delta x_i \Delta \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \dots, \end{aligned}$$

wobei die Notation  $\Delta x_i = x_i - x_i^{(0)}$  verwendet wurde. Angewandt auf die Entropie  $S(U, \vec{X}, \vec{N})$  haben wir

$$\Delta S^{(2)} = S - S^{(0)} = \frac{1}{2} \Delta U \Delta \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\vec{X}, \vec{N}} + \frac{1}{2} \Delta X_i \Delta \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{U, X_{k \neq i}, \vec{N}} + \frac{1}{2} \Delta N_j \Delta \left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U, \vec{X}, N_{l \neq j}}.$$

Der hochgestellte Index (2) deutet an, daß wir in der zweiten Ordnung in den Größen  $\Delta U$ ,  $\Delta X_i$ ,  $\Delta N_j$ , etc. arbeiten. Der Einfachheit halber haben wir hier die übliche Summenkonvention verwendet: Über die zweifach auftretenden Indizes  $i$  und  $j$  ist jeweils zu summieren. Nun ist aber

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\vec{X}, \vec{N}} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{U, X_{k \neq i}, \vec{N}} = -\frac{Y_i}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{U, \vec{X}, N_{l \neq j}} = -\frac{\mu_j}{T},$$

und somit

$$\Delta S^{(2)} = \frac{1}{2} \left[ \Delta U \Delta \left( \frac{1}{T} \right) - \Delta X_i \Delta \left( \frac{Y_i}{T} \right) - \Delta N_j \Delta \left( \frac{\mu_j}{T} \right) \right].$$

Mit Hilfe der Produktregel erhalten wir

$$\Delta S^{(2)} = \frac{1}{2} \left[ (\Delta U - Y_i \Delta X_i - \mu_j \Delta N_j) \Delta \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta X_i}{T} \Delta Y_i - \frac{\Delta N_j}{T} \Delta \mu_j \right].$$

Verwenden wir nun den ersten Hauptsatz und  $\Delta(1/T) = -1/T^2 \Delta T$ , so ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta S^{(2)} &= \frac{1}{2} \left[ T \Delta S \left( -\frac{1}{T^2} \Delta T \right) - \frac{\Delta X_i}{T} \Delta Y_i - \frac{\Delta N_j}{T} \Delta \mu_j \right] \\ &= -\frac{1}{2T} [\Delta S \Delta T + \Delta X_i \Delta Y_i + \Delta N_j \Delta \mu_j]. \end{aligned}$$

Die letzte Zeile ist symmetrisch bezüglich den extensiven und intensiven Variablen. Wir formen diese Gleichung nun in eine quadratische Form um. Hierzu betrachten wir die Variablen  $T$ ,  $\vec{Y}$  und  $\vec{N}$  als unabhängig. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \Delta S^{(2)} &= -\frac{1}{2T} \left[ \frac{\partial S}{\partial T} (\Delta T)^2 + \frac{\partial S}{\partial Y_i} \Delta T \Delta Y_i + \frac{\partial S}{\partial N_j} \Delta T \Delta N_j \right. \\ &\quad + \frac{\partial X_i}{\partial T} \Delta T \Delta Y_i + \frac{\partial X_i}{\partial Y_j} \Delta Y_i \Delta Y_j + \frac{\partial X_i}{\partial N_j} \Delta Y_i \Delta N_j \\ &\quad \left. + \frac{\partial \mu_j}{\partial T} \Delta T \Delta N_j + \frac{\partial \mu_j}{\partial Y_i} \Delta Y_i \Delta N_j + \frac{\partial \mu_j}{\partial N_i} \Delta N_i \Delta N_j \right]. \end{aligned}$$

Aufgrund der Maxwell-Relationen der Gibbschen freien Enthalpie

$$\begin{aligned} -\left( \frac{\partial S}{\partial Y_i} \right)_{T, Y_{k \neq i}, \vec{N}} &= -\left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{\vec{Y}, \vec{N}}, \\ -\left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{T, \vec{Y}, N_{j \neq i}} &= \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{\vec{Y}, \vec{N}}, \\ -\left( \frac{\partial X_i}{\partial N_j} \right)_{T, \vec{Y}, N_{k \neq j}} &= \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial Y_i} \right)_{T, Y_{k \neq i}, \vec{N}} \end{aligned}$$

verschwinden die gemischten Terme  $\Delta T \Delta N_j$  und  $\Delta Y_i \Delta N_j$ . Ausserdem vereinfachen sich die Terme  $\Delta T \Delta Y_i$ . Wir erhalten

$$\Delta S^{(2)} = -\frac{1}{2T} \left[ \frac{\partial S}{\partial T} (\Delta T)^2 + 2 \frac{\partial X_i}{\partial T} \Delta T \Delta Y_i + \frac{\partial X_i}{\partial Y_j} \Delta Y_i \Delta Y_j + \frac{\partial \mu_j}{\partial N_i} \Delta N_i \Delta N_j \right].$$

Bemerkung: Die Matrizen

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial X_i}{\partial Y_j} \right)_{T, Y_{k \neq j}, \vec{N}} &= - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial Y_i \partial Y_j} \right)_{T, Y_{k \neq i, j}, \vec{N}}, \\ \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial N_i} \right)_{T, \vec{Y}, N_{l \neq i}} &= \left( \frac{\partial^2 G}{\partial N_i \partial N_j} \right)_{T, \vec{Y}, N_{l \neq i, j}} \end{aligned}$$

sind offensichtlich symmetrisch. Nun ist

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\vec{Y}, \vec{N}} = \frac{C_{\vec{Y}, \vec{N}}}{T}$$

und

$$\begin{aligned} 2 \frac{\partial X_i}{\partial T} \Delta T \Delta Y_i + \frac{\partial X_i}{\partial Y_j} \Delta Y_i \Delta Y_j &= 2 \alpha_i X_i \Delta T \Delta Y_i + \chi_{ij} \Delta Y_i \Delta Y_j \\ &= 2 \Delta T \alpha_i X_i \chi_{ij}^{-1} \chi_{jk} \Delta Y_k + \Delta Y_i \chi_{ij} \chi_{jk}^{-1} \chi_{kl} \Delta Y_l \\ &= (2 \Delta T \alpha_j X_j) \chi_{jk}^{-1} (\chi_{kl} \Delta Y_l) + (\chi_{ji} \Delta Y_i) \chi_{jk}^{-1} (\chi_{kl} \Delta Y_l) \\ &= (\chi_{ji} \Delta Y_i + \Delta T \alpha_j X_j) \chi_{jk}^{-1} (\chi_{kl} \Delta Y_l + \Delta T \alpha_k X_k) - (\Delta T \alpha_j X_j) \chi_{jk}^{-1} (\Delta T \alpha_k X_k). \end{aligned}$$

Weiter ist

$$\begin{aligned} \chi_{ij} \Delta Y_j + \Delta T \alpha_i X_i &= \left( \frac{\partial X_i}{\partial Y_j} \right) \Delta Y_j + \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right) \Delta T + \left( \frac{\partial X_i}{\partial N_j} \right) \Delta N_j - \left( \frac{\partial X_i}{\partial N_j} \right) \Delta N_j \\ &= \Delta X_i - \left( \frac{\partial X_i}{\partial N_j} \right) \Delta N_j. \end{aligned}$$

Somit erhalten wir

$$\begin{aligned} \Delta S^{(2)} &= -\frac{1}{2T} \left[ \frac{C_{\vec{Y}, \vec{N}}}{T} (\Delta T)^2 + \left( \Delta X_j - \frac{\partial X_j}{\partial N_i} \Delta N_i \right) \chi_{jk}^{-1} \left( \Delta X_k - \frac{\partial X_k}{\partial N_l} \Delta N_l \right) \right. \\ &\quad \left. - (\Delta T \alpha_j X_j) \chi_{jk}^{-1} (\Delta T \alpha_k X_k) + \Delta N_i \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \Delta N_j \right]. \end{aligned}$$

Nun haben wir aber bereits bei der Diskussion der Relationen zwischen den Response-Funktionen gezeigt, daß

$$C_{\vec{Y}, \vec{N}} - C_{\vec{X}, \vec{N}} = T \alpha_j X_j \chi_{jk}^{-1} \alpha_k X_k$$

gilt. Somit vereinfacht sich unser Ergebnis zu

$$\Delta S^{(2)} = -\frac{1}{2T} \left[ \frac{C_{\vec{X}, \vec{N}}}{T} (\Delta T)^2 + \left( \Delta X_j - \frac{\partial X_j}{\partial N_i} \Delta N_i \right) \chi_{jk}^{-1} \left( \Delta X_k - \frac{\partial X_k}{\partial N_l} \Delta N_l \right) + \Delta N_i \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \Delta N_j \right].$$



Anhand dieser Form können wir nun gut die Bedingungen für den Gleichgewichtszustand ableiten. Der Ausdruck für  $\Delta S^{(2)}$  ist in quadratischer Form. Für den Gleichgewichtszustand muß die Matrix der zweiten Ableitungen negativ semi-definit sein. Dies impliziert, daß

$$C_{\vec{X},\vec{N}} \geq 0,$$

und daß die Matrizen

$$(\chi_{ij})_{T,\vec{N}}^{-1} \quad \text{und} \quad \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{T,\vec{Y}}$$

positiv semi-definit sind.

Bemerkung: Ist  $\chi^{-1}$  positiv definit, so ist dann auch  $\chi$  positiv definit und umgekehrt.

Wir können diese drei Bedingungen wie folgt interpretieren:

- Die Bedingung  $C_{\vec{X},\vec{N}} \geq 0$  ist eine Aussage über die thermische Stabilität. Wird einem Teilsystem im Gleichgewicht etwas Wärme hinzugefügt, so erhöht sich bei einer positiven Wärmekapazität die Temperatur, so daß durch die erhöhte Temperatur gegenüber der Umgebungstemperatur das Teilsystem Wärme an die Umgebung abgibt und so ins Gleichgewicht mit der Umgebung zurückkehrt. Bei einer negativen Wärmekapazität würde sich die Temperatur erniedrigen. Dies würde dazu führen, daß noch mehr Wärme in das Teilsystem fließt. Dies ist instabil.
- Bei einem System mit den mechanischen Variablen  $(\vec{Y}, \vec{X}) = (-p, V)$  impliziert  $\chi_{T,\vec{N}}$  positiv definit, daß die isotherme Kompressibilität  $\kappa_{T,\vec{N}}$  positiv ist. Dies ist eine Bedingung an die mechanische Stabilität. Erhöht sich das Volumen eines Teilsystems, so sorgt die positive isotherme Kompressibilität dafür, daß sich der Druck des Teilsystems erniedrigt. Der dann höhere Umgebungsdruck führt das System dann wieder ins Gleichgewicht über. Wäre die isotherme Kompressibilität negativ, so würde eine spontane Volumenerhöhung eines Teilsystems auch den Druck des Teilsystems ansteigen lassen, dies würde zu einer weiteren Volumenerhöhung und somit zu einer Instabilität führen.
- Betrachten wir ein System mit einer Teilchensorte. Die dritte Bedingung  $(\partial \mu / \partial N)_{T,p} \geq 0$  ist eine Bedingung an die chemische Stabilität. Fügt man dem System Teilchen hinzu, so erhöht sich das chemische Potential und umgekehrt.

## 3 Grundlagen der statistischen Physik

Wir beginnen nun die Grundbegriffe der statistischen Physik einzuführen.

### 3.1 Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitstheorie

Zunächst wollen wir einige Aussagen der Statistik und der Wahrscheinlichkeitstheorie wiederholen.

#### 3.1.1 Diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Sei  $X$  eine Variable, die  $N$  verschiedene Werte  $x_1, x_2, \dots, x_N$  annehmen kann. Weiter wollen wir annehmen, daß die Werte  $x_1, x_2, \dots, x_N$  mit den Wahrscheinlichkeiten  $P(x_1), P(x_2), \dots, P(x_N)$  angenommen werden. Wir bezeichnen  $X$  als eine **Zufallsvariable** oder **stochastische Variable**. Für die Wahrscheinlichkeiten gilt:

$$P(x_i) \geq 0, \quad 1 \leq i \leq N,$$
$$\sum_{i=1}^N P(x_i) = 1.$$

Für den **Mittelwert** (oder **Erwartungswert**) der Zufallsvariablen  $X$  gilt

$$\langle X \rangle = \sum_{i=1}^N x_i P(x_i).$$

Wir betrachten auch Funktionen  $f(X)$ , die von der Zufallsvariablen  $X$  abhängen, und deren Erwartungswerte. Es gilt

$$\langle f(X) \rangle = \sum_{i=1}^N f(x_i) P(x_i).$$

Offensichtlich gilt

$$\langle f(X) + g(X) \rangle = \langle f(X) \rangle + \langle g(X) \rangle,$$
$$\langle cf(X) \rangle = c \langle f(X) \rangle.$$

Eine besondere Bedeutung unter den Funktionen der Zufallsvariablen  $X$  haben die **Momente** von  $X$ : Unter dem  $n$ -ten Moment versteht man die Größe

$$\langle X^n \rangle = \sum_{i=1}^N x_i^n P(x_i).$$

Das erste Moment ist also der Mittelwert. Als **Varianz** von  $X$  bezeichnet man die Größe

$$\sigma_X^2 = \sum_{i=1}^N (x_i - \langle X \rangle)^2 P(x_i).$$

Es gilt:

$$\sigma_X^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2.$$

Dies zeigt man wie folgt

$$\begin{aligned}\sigma_X^2 &= \sum_{i=1}^N (x_i - \langle X \rangle)^2 P(x_i) = \sum_{i=1}^N \left( x_i^2 - 2\langle X \rangle x_i + \langle X \rangle^2 \right) P(x_i) \\ &= \sum_{i=1}^N x_i^2 P(x_i) - 2\langle X \rangle \sum_{i=1}^N x_i P(x_i) + \langle X \rangle^2 \sum_{i=1}^N P(x_i) \\ &= \langle X^2 \rangle - 2\langle X \rangle^2 + \langle X \rangle^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2.\end{aligned}$$

Die Varianz kann also durch das erste und zweite Moment von  $X$  ausgedrückt werden. Aus der ersten Definition der Varianz ist ersichtlich, daß die Varianz nie negativ ist. Als **Standardabweichung** bezeichnet man die Größe

$$\sigma_X = \sqrt{\sigma_X^2}.$$

### 3.1.2 Kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Wir verallgemeinern den obigen Fall einer diskreten Zufallsvariablen auf eine kontinuierliche Zufallsvariable. Sei  $X$  eine Variable, die Werte aus dem Intervall

$$a \leq X \leq b$$

annehmen kann. Sei weiter eine **Wahrscheinlichkeitsdichte**  $p(x)$  gegeben:

$$\begin{aligned}p(x) &\geq 0, \quad a \leq x \leq b, \\ \int_a^b dx p(x) &= 1.\end{aligned}$$

Wir bezeichnen  $X$  als eine kontinuierliche Zufallsvariable. Sei nun

$$a \leq x_0 < x_1 \leq b.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß  $X$  einen Wert aus dem Intervall  $[x_0, x_1]$  annimmt, ist gegeben durch

$$P(x_0 \leq X \leq x_1) = \int_{x_0}^{x_1} dx p(x)$$

Die folgenden Definitionen übertragen sich vom diskreten Fall auf den kontinuierlichen Fall durch die Ersetzung der Summe durch eine Integration:

$$\begin{aligned}\langle X \rangle &= \int_a^b dx x p(x), \\ \langle f(X) \rangle &= \int_a^b dx f(x) p(x), \\ \langle X^n \rangle &= \int_a^b dx x^n p(x), \\ \sigma_X^2 &= \int_a^b dx (x - \langle X \rangle)^2 p(x) = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2.\end{aligned}$$

Für eine kontinuierliche Zufallsvariable definieren wir die **charakteristische Funktion** durch

$$\phi_X(k) = \langle e^{ikX} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ikx} p(x).$$

Hier haben wir über  $] -\infty, \infty[$  integriert. Ist  $p(x)$  nur auf einem endlichen Intervall  $[a, b]$  gegeben, so können wir immer  $p(x) = 0$  für  $x < a$  und  $x > b$  setzen. Die charakteristische Funktion ist die Fouriertransformierte der Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(x)$ . Mit Hilfe der charakteristischen Funktion sieht man leicht, daß die Kenntnis aller Momente  $\langle X^n \rangle$  der Zufallsvariablen  $X$  die Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(x)$  bestimmt. Sind alle Momente bekannt, so ist wegen

$$\phi_X(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (ik)^n \langle X^n \rangle$$

auch die charakteristische Funktion  $\phi_X(k)$  bekannt. Die Wahrscheinlichkeitsdicht erhält man durch die inverse Fouriertransformation

$$p(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikx} \phi_X(k).$$

Anstelle der Entwicklung der charakteristischen Funktion in den Momenten

$$\phi_X(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (ik)^n \langle X^n \rangle$$

verwendet man auch häufig die Entwicklung in den **Kumulanten**, die wie folgt definiert ist

$$\phi_X(k) = \exp \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (ik)^n C_n(X) \right].$$

$C_n(X)$  wird als  $n$ -ter Kumulant bezeichnet. Vergleicht man die ersten Terme beider Entwicklungen, so findet man

$$\begin{aligned} C_1(X) &= \langle X \rangle, \\ C_2(X) &= \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2, \\ C_3(X) &= \langle X^3 \rangle - 3 \langle X \rangle \langle X^2 \rangle + 2 \langle X \rangle^3. \end{aligned}$$

Wir sehen, daß die ersten beiden Kumulanten gerade der Mittelwert und die Varianz sind.

Wir betrachten noch den Fall einer Variablentransformation: Es sei  $X$  eine kontinuierliche Zufallsvariable und  $f(X)$  eine Funktion der Variablen  $X$ . Dann ist auch

$$Y = f(X)$$

eine Zufallsvariable. Für die Wahrscheinlichkeitsdichte  $p_Y(y)$  gilt

$$p_Y(y) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(y - f(x)) p_X(x).$$

Ist  $Y = aX + c$ , wobei  $a$  und  $c$  Konstanten sind, so gilt für Erwartungswert und Varianz

$$\begin{aligned} \langle Y \rangle &= a \langle X \rangle + c, \\ \sigma_Y^2 &= a^2 \sigma_X^2. \end{aligned}$$

### 3.1.3 Wahrscheinlichkeitsverteilungen mit mehreren Variablen

Bisjetzt haben wir immer nur eine Zufallsvariable betrachtet. Wir können auch mehrere Zufallsvariablen gleichzeitig betrachten. Es seien  $X$  und  $Y$  Zufallsvariablen und  $p(x, y)$  die Wahrscheinlichkeitsdichte, daß  $X$  den Wert  $x$  **und**  $Y$  den Wert  $y$  annimmt. Es gilt wieder

$$\begin{aligned} p(x, y) &\geq 0, \\ \int dx \int dy p(x, y) &= 1. \end{aligned}$$

Man bezeichnet  $p(x, y)$  als die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichte für  $X = x$  und  $Y = y$  (auf Englisch "joint probability distribution").

Interessieren wir uns nur für  $X$ , aber nicht für  $Y$  (oder nur für  $Y$ , aber nicht für  $X$ ), so erhalten wir die Wahrscheinlichkeitsdichten  $p_X(x)$  und  $p_Y(y)$  durch

$$\begin{aligned} p_X(x) &= \int dy p(x, y), \\ p_Y(y) &= \int dx p(x, y). \end{aligned}$$

Seien  $X$  und  $Y$  zwei beliebige Zufallsvariablen mit gemeinsamer Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p(x,y)$  und  $f(X,Y)$  eine Funktion der Variablen  $X$  und  $Y$ . Dann ist auch

$$Z = f(X,Y)$$

eine Zufallsvariable. Für die Wahrscheinlichkeitsdichte  $p_Z(z)$  gilt

$$p_Z(z) = \int dx \int dy \delta(z - f(x,y)) p(x,y).$$

Für zwei Zufallsvariablen  $X$  und  $Y$  ist die **Kovarianz** definiert durch

$$\text{cov}(X,Y) = \int dx \int dy (x - \langle X \rangle)(y - \langle Y \rangle) p(x,y).$$

Es gilt

$$\begin{aligned} \text{cov}(X,Y) &= \int dx \int dy xy p(x,y) - \langle Y \rangle \int dx \int dy x p(x,y) - \langle X \rangle \int dx \int dy y p(x,y) \\ &\quad + \langle X \rangle \langle Y \rangle \int dx \int dy p(x,y) \\ &= \langle XY \rangle - \langle Y \rangle \int dx x p_X(x) - \langle X \rangle \int dy y p_Y(y) + \langle X \rangle \langle Y \rangle \\ &= \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle + \langle X \rangle \langle Y \rangle = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle. \end{aligned}$$

Es seien  $X$  und  $Y$  zwei Zufallsvariablen mit gemeinsamer Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(x,y)$ . Sei weiter  $Z = X + Y$ . Dann ist

$$\begin{aligned} \langle Z \rangle &= \langle X \rangle + \langle Y \rangle, \\ \sigma_Z^2 &= \sigma_X^2 + \sigma_Y^2 + 2\text{cov}(X,Y). \end{aligned}$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \langle Z \rangle &= \int dz z p_Z(z) = \int dz \int dx \int dy z \delta(z - x - y) p(x,y) \\ &= \int dx \int dy (x + y) p(x,y) = \int dx \int dy x p(x,y) + \int dx \int dy y p(x,y) \\ &= \int dx x p_X(x) + \int dy y p_Y(y) = \langle X \rangle + \langle Y \rangle, \\ \sigma_Z^2 &= \int dx \int dy (z - \langle Z \rangle)^2 p(x,y) = \int dx \int dy (x + y - \langle X \rangle - \langle Y \rangle)^2 p(x,y) \\ &= \int dx \int dy [(x - \langle X \rangle) + (y - \langle Y \rangle)]^2 p(x,y) \\ &= \int dx \int dy [(x - \langle X \rangle)^2 + (y - \langle Y \rangle)^2 + 2(x - \langle X \rangle)(y - \langle Y \rangle)] p(x,y) \\ &= \int dx (x - \langle X \rangle)^2 p_X(x) + \int dy (y - \langle Y \rangle)^2 p_Y(y) + 2 \int dx \int dy (x - \langle X \rangle)(y - \langle Y \rangle) p(x,y) \\ &= \sigma_X^2 + \sigma_Y^2 + 2\text{cov}(X,Y). \end{aligned}$$

Ebenso zeigt man für  $\tilde{Z} = X - Y$

$$\begin{aligned}\langle \tilde{Z} \rangle &= \langle X \rangle - \langle Y \rangle, \\ \sigma_{\tilde{Z}}^2 &= \sigma_X^2 + \sigma_Y^2 - 2\text{cov}(X, Y).\end{aligned}$$

Die **Korrelation** zwischen  $X$  und  $Y$  ist definiert durch

$$\text{cor}(X, Y) = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y}.$$

Für die Korrelation gilt

$$\begin{aligned}\text{cor}(X, Y) &= \text{cor}(Y, X), \\ -1 &\leq \text{cor}(X, Y) \leq 1, \\ \text{cor}(X, X) &= 1, \quad \text{cor}(X, -X) = -1, \\ \text{cor}(aX + b, cY + d) &= \text{sign}(a) \text{sign}(c) \text{cor}(X, Y), \quad \text{für } a, b \neq 0.\end{aligned}$$

Die Ungleichungen  $-1 \leq \text{cor}(X, Y) \leq 1$  beweist man wie folgt: Wir betrachten

$$Z = \frac{X}{\sigma_X} + \frac{Y}{\sigma_Y}.$$

Es ist

$$\begin{aligned}\sigma_Z^2 &= \sigma_{\frac{X}{\sigma_X}}^2 + \sigma_{\frac{Y}{\sigma_Y}}^2 + 2\text{cov}\left(\frac{X}{\sigma_X}, \frac{Y}{\sigma_Y}\right) = \frac{\sigma_X^2}{\sigma_X^2} + \frac{\sigma_Y^2}{\sigma_Y^2} + \frac{2\text{cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y} \\ &= 2\left(1 + \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y}\right).\end{aligned}$$

Nun ist  $\sigma_Z^2 \geq 0$ , hieraus folgt

$$\frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y} \geq -1.$$

Die zweite Ungleichung

$$\frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y} \leq 1$$

folgt analog indem man

$$\tilde{Z} = \frac{X}{\sigma_X} - \frac{Y}{\sigma_Y}$$

betrachtet.

Wir bezeichnen zwei Zufallsvariablen  $X$  und  $Y$  als **stochastisch unabhängig**, falls gilt

$$p(x, y) = p_X(x)p_Y(y).$$

Sind zwei Zufallsvariablen stochastisch unabhängig, so folgt zum Beispiel

$$\begin{aligned}\langle XY \rangle &= \langle X \rangle \langle Y \rangle, \\ \text{cor}(X, Y) &= 0.\end{aligned}$$

Bemerkung: Sind  $X$  und  $Y$  stochastisch unabhängig, so folgt  $\text{cor}(X, Y) = 0$ . Die Umkehrung gilt aber im Allgemeinen nicht: Aus  $\text{cor}(X, Y) = 0$  folgt nicht, daß  $X$  und  $Y$  stochastisch unabhängig sind.

Wir führen auch noch die **bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte** (oder konditionale Wahrscheinlichkeitsdichte) ein. Wir betrachten zwei Zufallsvariablen  $X$  und  $Y$  mit der gemeinsamen Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(x, y)$ . Integrieren wir über die Zufallsvariable  $X$ , so erhalten wir die ein-dimensionale Wahrscheinlichkeitsdichte  $p_Y(y)$ . Wir definieren die bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(x|Y = y)$  durch

$$p_Y(y)p(x|Y = y) = p(x, y).$$

Die bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(x|Y = y)$  beschreibt die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Zufallsvariable  $X$ , unter der Bedingung, daß die Zufallsvariable  $Y$  den Wert  $y$  annimmt.

### 3.1.4 Die Binomialverteilung

Sei  $X$  eine Zufallsvariable, die die Werte 1 und  $-1$  annehmen kann. Für die Wahrscheinlichkeiten schreiben wir

$$\begin{aligned}P(1) &= p, \\ P(-1) &= 1 - p = q.\end{aligned}$$

Wir führen nun ein Zufallsexperiment  $N$ -mal durch. Hierbei sei vorausgesetzt, daß ein einzelnes Zufallsexperiment von den vorherigen Zufallsexperimenten stochastisch unabhängig sei. Wir interessieren uns für die Wahrscheinlichkeit  $P_N(n_1)$ , daß bei  $N$ -maliger Durchführung genau  $n_1$ -mal der Wert 1 angenommen wird. (Der Wert  $-1$  wird dann genau  $n_2$ -mal angenommen, wobei  $n_2 = N - n_1$ .) Wir betrachten zunächst eine geordnete Sequenz von  $N$  Werten, in der der Wert 1 genau  $n_1$ -mal vorkommt, z.B.:

$$1, 1, -1, 1, -1, -1, \dots, 1.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß diese geordnete Sequenz auftritt, ist

$$p \cdot p \cdot q \cdot p \cdot q \cdot q \cdot \dots \cdot p = p^{n_1} q^{n_2}.$$

Wir summieren über alle Möglichkeiten, in einer geordneten Sequenz von  $N$  Werten genau  $n_1$ -mal den Wert 1 zu finden und erhalten

$$P_N(n_1) = \binom{N}{n_1} p^{n_1} q^{n_2} = \frac{N!}{n_1! n_2!} p^{n_1} q^{n_2}, \quad n_2 = N - n_1, \quad q = 1 - p.$$



Eine Wahrscheinlichkeitsverteilung dieser Form bezeichnet man als Binomialverteilung. Wir berechnen noch den Erwartungswert und die Varianz der Binomialverteilung:

$$\begin{aligned}\langle n_1 \rangle &= \sum_{n_1=0}^N n_1 P_N(n_1) = \sum_{n_1=0}^N n_1 \binom{N}{n_1} p^{n_1} q^{N-n_1} = \left[ p \frac{d}{dp} \sum_{n_1=0}^N \binom{N}{n_1} p^{n_1} q^{N-n_1} \right] \Big|_{q=1-p} \\ &= \left[ p \frac{d}{dp} (p+q)^N \right] \Big|_{q=1-p} = pN (p+q)^{N-1} \Big|_{q=1-p} \\ &= pN.\end{aligned}$$

Für das zweite Moment finden wir

$$\begin{aligned}\langle n_1^2 \rangle &= \sum_{n_1=0}^N n_1^2 P_N(n_1) = \left[ \left( p \frac{d}{dp} \right)^2 \sum_{n_1=0}^N \binom{N}{n_1} p^{n_1} q^{N-n_1} \right] \Big|_{q=1-p} \\ &= \left[ \left( p \frac{d}{dp} \right)^2 (p+q)^N \right] \Big|_{q=1-p} = pN (p+q)^{N-1} \Big|_{q=1-p} + p^2 N(N-1) (p+q)^{N-2} \Big|_{q=1-p} \\ &= pN + p^2 N(N-1) = p^2 N^2 + pqN.\end{aligned}$$

Somit erhalten wir für die Standardabweichung

$$\sigma_{n_1} = \sqrt{\langle n_1^2 \rangle - \langle n_1 \rangle^2} = \sqrt{pqN}.$$

### 3.1.5 Die Gauß-Verteilung

Eine Zufallsvariable  $X$  ist normal verteilt, falls ihre Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(x)$  durch eine Gauß-Verteilung (oder Normalverteilung) gegeben ist:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2} \right],$$

wobei  $\sigma > 0$  vorausgesetzt wird. Die Zufallsvariable  $X$  hat den Erwartungswert

$$\langle X \rangle = \mu,$$

und die Standardabweichung

$$\sigma_X = \sigma.$$

Die Gauß-Verteilung ist durch die beiden Größen  $\mu$  und  $\sigma$  vollständig bestimmt.

Aufgrund des zentralen Grenzwertsatzes ist die Gauß-Verteilung von besonderer Bedeutung.

Hierzu betrachten wir  $N$  beliebig verteilte und von einander unabhängige Zufallsgrößen  $X_i$  ( $1 \leq i \leq N$ ) mit den Erwartungswerten  $\mu_i$  und den Varianzen  $\sigma_{X_i}^2$ . Betrachten wir nun die Zufallsgröße

$$X = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i,$$

so hat  $X$  den Erwartungswert

$$\mu = \langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mu_i,$$

und die Varianz

$$\sigma^2 = \sigma_X^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sigma_{X_i}^2.$$

Der zentrale Grenzwertsatz sagt aus, daß  $X$  im Grenzfall  $N \rightarrow \infty$  normalverteilt ist, mit Mittelwert  $\mu$  und Standardabweichung  $\sigma$ , unabhängig von den Verteilungen der Zufallsgrößen  $X_i$ .

### 3.1.6 Die Poisson-Verteilung

Eine diskrete Zufallsgröße  $N$ , die Werte  $0, 1, 2, \dots$ , annehmen kann, nennt man Poisson-verteilt, falls die Wahrscheinlichkeiten durch

$$P(n) = \frac{\mu^n}{n!} e^{-\mu}$$

mit  $\mu \geq 0$  gegeben sind. Die Wahrscheinlichkeiten sind auf Eins normiert, wie man durch

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(n) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu^n}{n!} e^{-\mu} = e^{-\mu} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu^n}{n!} = e^{-\mu} e^{\mu} = 1.$$

sofort sieht. Die Poisson-Verteilung wird durch einen einzigen Parameter  $\mu$  bestimmt. Für den Erwartungswert und die Varianz der Poisson-Verteilung findet man

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \mu, \\ \sigma_N^2 &= \mu. \end{aligned}$$

Man erhält die Poisson-Verteilung aus der Binomialverteilung, indem man den Grenzwert

$$N \rightarrow \infty, \quad p \rightarrow 0 \quad \text{mit} \quad Np = \text{const} = \mu$$

betrachtet.

## 3.2 Zufallsbewegungen und Markov-Prozesse

### 3.2.1 Zufallsbewegungen

Als Beispiel für eine Zufallsbewegung (engl. "random walk") betrachten wir ein Teilchen, daß sich in einer Dimension in diskreten Schritten bewegt. In einem Schritt bewegt es sich entweder um  $+1$  oder um  $-1$ , jeweils mit Wahrscheinlichkeit  $1/2$ . Insbesondere soll die Bewegung in einem Schritt unabhängig von den Bewegungen der vorherigen Schritte sein.

Nehmen wir an, daß sich das Teilchen nach  $N$  Schritten  $n_1$ -mal in die positive Richtung bewegt hat. Es hat sich dann auch  $n_2$ -mal in die negative Richtung bewegt, wobei  $n_2 = N - n_1$  ist. Da jeder Schritt die Länge  $1$  hat, hat sich das Teilchen insgesamt um die Strecke

$$Z = n_1 - n_2 = 2n_1 - N$$

bewegt. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist durch die Binomialverteilung gegeben:

$$P(z) = \binom{N}{n_1} p^{n_1} q^{n_2} = 2^{-N} \binom{N}{n_1}, \quad z = 2n_1 - N.$$

Für den Erwartungswert und die Standardabweichung findet man

$$\begin{aligned} \langle Z \rangle &= 0, \\ \sigma_Z &= \sqrt{N}. \end{aligned}$$

Im Limes  $N \rightarrow \infty$  wird  $P(z)$  aufgrund des zentralen Grenzwertsatzes durch eine Gauß-Verteilung beschrieben:

$$p(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left(-\frac{z^2}{2N}\right).$$

Legt das Teilchen in einem Schritt die Wegstrecke  $l$  zurück, so haben wir

$$\langle Z \rangle = 0, \quad \sigma_Z = l\sqrt{N}.$$

Im Limes  $N \rightarrow \infty$  gilt dann

$$p(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N l^2}} \exp\left(-\frac{z^2}{2N l^2}\right).$$

Sei nun  $n$  die Anzahl der Schritte pro Einheitszeitintervall und somit  $N = nt$ . Für  $nt \gg 1$  ist die Verteilungsfunktion zur Zeit  $t$  somit gegeben durch

$$p(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n t l^2}} \exp\left(-\frac{z^2}{2n t l^2}\right) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left(-\frac{z^2}{4D t}\right),$$

wobei man

$$D = \frac{1}{2} n l^2$$

als Diffusionskoeffizienten bezeichnet.

### 3.2.2 Markov-Prozesse

Die oben diskutierte Zufallsbewegung läßt sich verallgemeinern. Wir betrachten eine diskrete Zufallsvariable  $X$ , die die Werte  $x_1, x_2, \dots, x_n$  annimmt. Wir nehmen an, daß sich der Wert dieser Zufallsvariable in diskreten Zeitschritten  $\Delta t$  ändert. Wir setzen  $t_j = j\Delta t$ . Es sei

$$P_1(x_{i_1}, t_1)$$

die Wahrscheinlichkeit, daß die Zufallsvariable  $X$  zum Zeitpunkt  $t_1$  den Wert  $x_{i_1}$  annimmt. Weiter sei

$$P_2(x_{i_1}, t_1; x_{i_2}, t_2)$$

die Wahrscheinlichkeit, daß die Zufallsvariable  $X$  zum Zeitpunkt  $t_1$  den Wert  $x_{i_1}$  und zum Zeitpunkt  $t_2$  den Wert  $x_{i_2}$  annimmt. Allgemein sei

$$P_N(x_{i_1}, t_1; x_{i_2}, t_2; \dots; x_{i_N}, t_N)$$

die Wahrscheinlichkeit, daß zu den Zeitpunkten  $t_j$  ( $1 \leq j \leq N$ ) der Wert  $x_{i_j}$  angenommen wird. Aus den gemeinsamen Wahrscheinlichkeiten  $P_N$  lassen sich alle gemeinsamen Wahrscheinlichkeiten  $P_k$  mit  $k < N$  ableiten. So ist zum Beispiel

$$P_{N-1}(x_{i_1}, t_1; x_{i_2}, t_2; \dots; x_{i_{N-1}}, t_{N-1}) = \sum_{i_N=1}^n P_N(x_{i_1}, t_1; x_{i_2}, t_2; \dots; x_{i_{N-1}}, t_{N-1}; x_{i_N}, t_N).$$

Mit Hilfe der bedingten Wahrscheinlichkeit läßt sich  $P_N$  auch wie folgt schreiben

$$P_N(x_{i_1}, t_1; \dots; x_{i_N}, t_N) = P_{1|N-1}(x_{i_N}, t_N | x_{i_1}, t_1; \dots; x_{i_{N-1}}, t_{N-1}) P_{N-1}(x_{i_1}, t_1; \dots; x_{i_{N-1}}, t_{N-1}).$$

Wir bezeichnen einen Prozess als **Markov-Prozess**, falls für die bedingte Wahrscheinlichkeit

$$P_{1|N-1}(x_{i_N}, t_N | x_{i_1}, t_1; \dots; x_{i_{N-1}}, t_{N-1}) = P_{1|1}(x_{i_N}, t_N | x_{i_{N-1}}, t_{N-1})$$

gilt, d.h. die Wahrscheinlichkeiten zum Zeitpunkt  $t_N$  nur von den Werten  $x_{i_{N-1}}$  zum Zeitpunkt  $t_{N-1}$  abhängen, aber nicht von den Vorgängerwerten  $x_{i_{N-2}}, x_{i_{N-3}}, \dots$ , zu den Zeitpunkten  $t_{N-2}, t_{N-3}, \dots$ . In anderen Worten: die Evolution des Systems von  $x_{i_{N-1}}$  nach  $x_{i_N}$  ist unabhängig davon, wie das System in den Zustand  $x_{i_{N-1}}$  gekommen ist.

Wir bezeichnen einen Prozess als **stationär**, falls

$$P_N(x_{i_1}, t_1 + j\Delta t; \dots; x_{i_N}, t_N + j\Delta t) = P_N(x_{i_1}, t_1; \dots; x_{i_N}, t_N)$$

gilt. Beispielsweise sind alle Gleichgewichtsprozesse stationär.

Für einen stationären Markov-Prozesse gilt

$$\begin{aligned} P_N(x_{i_1}, t_1; \dots; x_{i_N}, t_N) &= P_N(x_{i_1}, t_2; \dots; x_{i_N}, t_{N+1}) \\ &= P_{1|1}(x_{i_N}, t_{N+1} | x_{i_{N-1}}, t_N) P_{N-1}(x_{i_1}, t_2; \dots; x_{i_{N-1}}, t_N) \\ &= P_{1|1}(x_{i_N}, t_{N+1} | x_{i_{N-1}}, t_N) P_{N-1}(x_{i_1}, t_1; \dots; x_{i_{N-1}}, t_{N-1}). \end{aligned}$$

Andererseits gilt natürlich auch

$$P_N(x_{i_1}, t_1; \dots; x_{i_N}, t_N) = P_{1|1}(x_{i_N}, t_N | x_{i_{N-1}}, t_{N-1}) P_{N-1}(x_{i_1}, t_1; \dots; x_{i_{N-1}}, t_{N-1}).$$

Somit folgt

$$P_{1|1}(x_{i_N}, t_{N+1} | x_{i_{N-1}}, t_N) = P_{1|1}(x_{i_N}, t_N | x_{i_{N-1}}, t_{N-1}).$$

Definieren wir nun eine  $(n \times n)$ -**Übergangsmatrix**

$$Q_{ij} = P_{1|1}(x_i, t_k | x_j, t_{k-1}),$$

so folgt, daß diese Definition von  $k$  unabhängig ist. Für einen stationären Markov-Prozess haben wir somit

$$\begin{aligned} P_1(x_{i_N}, t_N) &= \sum_{i_1=1}^n \dots \sum_{i_{N-1}=1}^n P_N(x_{i_1}, t_1; \dots; x_{i_{N-1}}, t_{N-1}; x_{i_N}, t_N) \\ &= \sum_{i_1=1}^n \dots \sum_{i_{N-1}=1}^n P_{1|1}(x_{i_N}, t_N | x_{i_{N-1}}, t_{N-1}) \dots P_{1|1}(x_{i_2}, t_2 | x_{i_1}, t_1) P_1(x_{i_1}, t_1) \\ &= \sum_{i_1=1}^n \dots \sum_{i_{N-1}=1}^n Q_{i_N i_{N-1}} \dots Q_{i_2 i_1} P_1(x_{i_1}, t_1) \end{aligned}$$

Setzen wir nun

$$\vec{P}_1(N) = (P_1(x_1, t_N), \dots, P_1(x_n, t_N))^T,$$

so können wir in Matrizennotation kompakt schreiben

$$\vec{P}_1(N) = Q^N \vec{P}_1(0).$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\vec{P}_1(N)$  zum Zeitpunkt  $t_N$  hängt also von der Übergangsmatrix  $Q$  und der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\vec{P}_1(0)$  zum Zeitpunkt  $t_0$  ab. Die Einträge der Übergangsmatrix  $Q$  sind bedingte Wahrscheinlichkeiten und daher nicht-negativ.

Wir diskutieren kurz die Frage, unter welchen Bedingungen  $\vec{P}_1(N)$  im Grenzfalle  $N \rightarrow \infty$  von  $\vec{P}_1(0)$  unabhängig ist. Dies ist der Fall, falls die Übergangsmatrix  $Q$  regulär ist. Wir nennen die Übergangsmatrix  $Q$  **regulär**, falls es eine Potenz  $k$  gibt, so daß alle Einträge der Matrix

$$Q^k$$

positiv sind (d.h. es gibt keinen Eintrag der Null ist). Für eine reguläre Übergangsmatrix läßt sich zeigen, daß es einen Vektor  $\vec{P} = (P_1, \dots, P_n)^T$  mit  $P_i > 0$  gibt, so daß

$$\lim_{N \rightarrow \infty} Q^N = \begin{pmatrix} P_1 & P_1 & \dots & P_1 \\ P_2 & P_2 & & P_2 \\ \dots & & & \dots \\ P_n & P_n & \dots & P_n \end{pmatrix}.$$

Für den Beweis zeigt man, daß in jeder Zeile die Differenz zwischen Maximum und Minimum gegen Null geht.

Im Falle einer regulären Übergangsmatrix gilt dann

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \vec{P}_1(N) &= \lim_{N \rightarrow \infty} Q^N \vec{P}_1(0) = \begin{pmatrix} P_1 & P_1 & \dots & P_1 \\ P_2 & P_2 & & P_2 \\ \dots & & & \dots \\ P_n & P_n & \dots & P_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1(x_1, 0) \\ P_1(x_2, 0) \\ \dots \\ P_1(x_n, 0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \dots \\ P_n \end{pmatrix} \left( \sum_{i=1}^n P_1(x_i, 0) \right) \\ &= \vec{P}. \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\lim_{N \rightarrow \infty} \vec{P}_1(N)$  ist somit von der Anfangsverteilung  $\vec{P}_1(0)$  unabhängig.

Wir betrachten noch einige Fälle, in denen die Übergangsmatrix nicht regulär ist. Ist die Übergangsmatrix  $Q$  von Blockdiagonalgestalt, z.B.

$$Q = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 & 0 \\ Q_{21} & Q_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Q_{33} & Q_{34} \\ 0 & 0 & Q_{43} & Q_{44} \end{pmatrix},$$

so ist  $Q$  nicht regulär, da jede Potenz  $Q^k$  Nullen in den nicht-diagonal Blöcken besitzt. Beginnen wir im obigen Beispiel mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\vec{P}_1(0) = (P_1(x_1, 0), P_1(x_2, 0), 0, 0)^T,$$

so haben auch nach  $N$  Schritten nur die Werte  $x_1$  und  $x_2$  von Null verschiedene Wahrscheinlichkeiten, d.h. es finden keine Übergänge zu den Werten  $x_3$  und  $x_4$  statt. Beginnen wir dagegen mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\vec{P}_1(0) = (0, 0, P_1(x_3, 0), P_1(x_4, 0))^T,$$

so haben nach  $N$  Schritten nur die Werte  $x_3$  and  $x_4$  von Null verschiedene Wahrscheinlichkeiten.

Ein weiteres Beispiel einer nicht-regulären Übergangsmatrix ist durch eine Übergangsmatrix gegeben, die eine Spalte mit einer Eins auf der Diagonalen und Nullen auf den übrigen Positionen der Spalte besitzt, z.B.

$$Q = \begin{pmatrix} Q_{11} & 0 & Q_{13} & Q_{14} \\ Q_{21} & 1 & Q_{23} & Q_{24} \\ Q_{31} & 0 & Q_{33} & Q_{34} \\ Q_{41} & 0 & Q_{43} & Q_{44} \end{pmatrix},$$

Eine solche Matrix nennt man eine **absorbierende Matrix**. Wird im obigen Beispiel zu einem Zeitpunkt  $t_k$  der Wert  $x_2$  angenommen, so bleibt dieser Wert in allen weiteren Schritten bestehen,

da  $Q_{j2} = 0$  für  $j \neq 2$  und  $Q_{22} = 1$ .

Wir führen noch den Begriff einer **ergodischen** Übergangsmatrix ein. Hierunter versteht man eine Übergangsmatrix, so daß jeder Zustand von jedem anderen Zustand aus nach einer endlichen Zahl von Schritten erreicht werden kann. In Formeln bedeutet dies, daß es zu jedem  $(i, j)$  eine Potenz  $k_{ij}$  gibt, so daß

$$\left(Q^{k_{ij}}\right)_{ij} > 0.$$

Eine absorbierende Matrix ist klarerweise nicht ergodisch. Ebenso ist eine blockdiagonale Übergangsmatrix nicht ergodisch. Eine reguläre Übergangsmatrix ist immer ergodisch, allerdings ist nicht jede ergodische Matrix auch regulär, wie das Beispiel

$$Q = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad Q^2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad Q^3 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} = Q,$$

zeigt.

### 3.2.3 Die Master-Gleichung

Wir betrachten noch den Fall, daß  $\Delta t$  deutlich kleiner ist als die für uns interessanten Zeitskalen. In diesem Fall kann man zu einer differenziellen Beschreibung übergehen und die Zeitableitung von der Wahrscheinlichkeitsverteilung betrachten.

Wir betrachten einen Markov-Prozess: Es sei  $X$  eine Zufallsvariable, die die diskreten Wert  $x_1, \dots, x_n$  annimmt. Die Änderung der Zufallsvariable  $X$  erfolgt in Zeitschritten  $\Delta t$ . Wir interessieren uns für Zeitskalen, die deutlich größer sind als  $\Delta t$ . Wir betrachten daher  $\Delta t$  als eine kleine Größe. Es sei  $P_1(x_i, t)$  die Wahrscheinlichkeit, daß  $X$  zum Zeitpunkt  $t$  den Wert  $x_i$  annimmt. Da wir einen Markov-Prozess betrachten, gilt

$$P_1(x_i, t + \Delta t) = \sum_{j=1}^n P_{1|1}(x_i, t + \Delta t | x_j, t) P_1(x_j, t).$$

Wir fragen, wie sich diese Wahrscheinlichkeitsverteilung mit der Zeit ändert. Hierzu betrachten wir

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P_1(x_i, t) &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} [P_1(x_i, t + \Delta t) - P_1(x_i, t)] \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[ \sum_{j=1}^n P_{1|1}(x_i, t + \Delta t | x_j, t) - \delta_{ij} \right] P_1(x_j, t) \end{aligned}$$

Wir entwickeln  $P_{1|1}(x_i, t + \Delta t | x_j, t)$  in  $\Delta t$ , so daß in jeder Ordnung von  $\Delta t$  die Wahrscheinlichkeit erhalten ist. Die allgemeinste Form bis zur ersten Ordnung ist

$$P_{1|1}(x_i, t + \Delta t | x_j, t) = \delta_{ij} \left[ 1 - \Delta t \sum_{k=1}^n W_{kj}(t) \right] + W_{ij}(t) \Delta t + O(\Delta t^2).$$

Summieren wir den  $\Delta t$ -Term auf der rechten Seite über alle  $i$ , so erhalten wir

$$\sum_{i=1}^n \left[ W_{ij}(t) - \delta_{ij} \sum_{k=1}^n W_{kj}(t) \right] = \sum_{i=1}^n W_{ij}(t) - \sum_{k=1}^n W_{kj}(t) = 0,$$

und somit

$$\sum_{i=1}^n P_{1|1}(x_i, t + \Delta t | x_j, t) = 1 + O(\Delta t^2).$$

Die Größe  $W_{ij}(t)$  gibt die Übergangsrate zum Zeitpunkt  $t$  für den Übergang von  $x_i$  nach  $x_j$  an, der Term  $W_{ij}(t)\Delta t$  gibt die entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit an. Somit erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P_1(x_i, t) &= \sum_{j=1}^n \left[ W_{ij}(t) - \delta_{ij} \sum_{k=1}^n W_{kj}(t) \right] P_1(x_j, t) \\ &= \sum_{j=1}^n W_{ij}(t) P_1(x_j, t) - \sum_{j=1}^n W_{ji}(t) P_1(x_i, t). \end{aligned}$$

Diese Gleichung wird als **Master-Gleichung** bezeichnet. Der erste Term beschreibt den Übergang in den Zustand  $x_i$  von allen anderen Zuständen  $x_j$ , der zweite Term beschreibt Übergänge vom Zustand  $x_i$  in andere Zustände  $x_j$ .

Für einen stationären Markov-Prozess sind  $W_{ij}(t)$  zeitunabhängig:

$$W_{ij}(t) = W_{ij}.$$

Für einen stationären Markov-Prozess ist der Zusammenhang mit der Übergangsmatrix  $Q_{ij}$  aus dem vorherigen Abschnitt gegeben durch

$$Q_{ij} = \delta_{ij} \left[ 1 - \Delta t \sum_{k=1}^n W_{kj} \right] + W_{ij} \Delta t + O(\Delta t^2).$$

Für eine kontinuierliche Zufallsvariable  $X$  verwenden wir Wahrscheinlichkeitsdichten. Die Master-Gleichung lautet dann

$$\frac{d}{dt} p_1(x_i, t) = \int dx_j [w(x_i, x_j, t) p_1(x_j, t) - w(x_j, x_i, t) p_1(x_i, t)].$$

### 3.2.4 Detailliertes Gleichgewicht

Betrachten wir nun einen stationären Markov-Prozess mit einer Gleichgewichtswahrscheinlichkeitsverteilung  $P_1(x_i)$ . Für die Gleichgewichtswahrscheinlichkeitsverteilung gilt per Definition

$$\frac{d}{dt} P_1(x_i) = 0,$$



und somit folgt aus der Master-Gleichung

$$\sum_{j=1}^n W_{ij} P_1(x_j) = \sum_{j=1}^n W_{ji} P_1(x_i).$$

Wir sagen, daß die Übergangsraten  $W_{ij}$  die Bedingung eines **detaillierten Gleichgewichts** (engl. detailed balance) erfüllen, falls die stärkere Bedingung

$$W_{ij} P_1(x_j) = W_{ji} P_1(x_i)$$

gilt. Liegt ein detailliertes Gleichgewicht vor, so ist in jedem Zeitintervall  $\Delta t$  die Wahrscheinlichkeit  $W_{ji} P_1(x_i) \Delta t$  eines Übergangs von  $x_i$  nach  $x_j$  gleich der Wahrscheinlichkeit  $W_{ij} P_1(x_j) \Delta t$  eines Übergangs von  $x_j$  nach  $x_i$ . In anderen Worten: Die Nettowahrscheinlichkeit für einen Austausch zwischen  $i$  und  $j$  ist für jedes Paar  $(i, j)$  Null.

Wir betrachten ein Beispiel: Es sei

$$\vec{P}_1 = (P_1(x_1), P_1(x_2), P_1(x_3))^T = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{6}\right)^T$$

und

$$W \Delta t = \begin{pmatrix} \frac{7}{10} & \frac{3}{20} & \frac{3}{20} \\ \frac{1}{10} & \frac{13}{20} & \frac{2}{5} \\ \frac{1}{5} & \frac{1}{5} & 0 \end{pmatrix}.$$

Dieses Beispiel erfüllt das detaillierte Gleichgewicht. So ist zum Beispiel

$$W_{12} \Delta t P_1(x_2) = \frac{3}{20} \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{20} = \frac{1}{10} \cdot \frac{1}{2} = W_{21} \Delta t P_1(x_1).$$

Wir betrachten noch ein Gegenbeispiel: Es sei

$$\vec{P}_1 = (P_1(x_1), P_1(x_2), P_1(x_3))^T = \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)^T$$

und

$$W \Delta t = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Dieses Beispiel erfüllt die Gleichgewichtsbedingung

$$\sum_{j=1}^n W_{ij} P_1(x_j) = \sum_{j=1}^n W_{ji} P_1(x_i).$$

aber nicht die detaillierte Gleichgewichtsbedingung. So ist zum Beispiel

$$W_{12} \Delta t P_1(x_2) = 0 \cdot \frac{1}{3} = 0 \neq \frac{1}{3} = 1 \cdot \frac{1}{3} = W_{21} \Delta t P_1(x_1).$$

### 3.3 Statistische Gleichgewichtsensembles

Vorbemerkung: In diesem Abschnitt setzen wir immer voraus, daß sich ein Ensemble in einem Gleichgewicht befindet, d.h. wir betrachten nur Gleichgewichtsensembles.

Wir beginnen mit einem idealisierten Beispiel: Wir betrachten ein System von  $2N$  unterscheidbaren Teilchen, die den Spinzustand  $+1/2$  oder  $-1/2$  annehmen können, jeweils mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Wir wollen weiter annehmen, daß keine Wechselwirkung zwischen den Spins besteht und auch kein äußeres Magnetfeld vorliegt. Der Zustand dieses Systems wird durch die Angabe der Werte der einzelnen Spins

$$(s_1, s_2, \dots, s_{2N}), \quad s_i \in \left\{ +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\}$$

vollständig charakterisiert. Ein solcher Zustand wird als **Mikrozustand** bezeichnet. Da ein einzelner Spin zwei Werte annehmen kann, gibt es bei  $2N$  Teilchen insgesamt

$$2^{2N}$$

verschiedenen Mikrozustände. Jeder dieser Mikrozustände ist gleich wahrscheinlich, d.h. die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Mikrozustandes ist

$$P(\text{Mikrozustand}) = 2^{-2N}.$$

Die Magnetisierung  $M$  des Systems sei definiert durch

$$M = \sum_{i=1}^{2N} s_i.$$

Die Magnetisierung nimmt die Werte

$$\{-N, -N+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, N-1, N\}$$

an. Wir interessieren uns nun für die Frage, daß das System in einem Zustand mit festen  $M$  ist, beispielsweise  $M = 0$  oder  $M = N$ . Ein Zustand mit festem  $M$  wird als **Makrozustand** bezeichnet. Zu einem gegebenen Makrozustand können mehrere Mikrozustände beitragen.

Wir betrachten dies am Beispiel eines Systems von zwei Teilchen. Wir haben drei Makrozustände  $M \in \{-1, 0, 1\}$ . Zu den Makrozuständen  $M = -1$  und  $M = 1$  trägt jeweils nur ein Mikrozustand bei ( $(-1/2, -1/2)$  bzw.  $(1/2, 1/2)$ ). Zu dem Makrozustand  $M = 0$  tragen jedoch zwei Mikrozustände bei:

$$\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \quad \text{und} \quad \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

Wir stellen nun die Frage, wie wahrscheinlich ist es, daß das System in einen bestimmten Makrozustand ist. Diese Wahrscheinlichkeit ist gegeben durch die Summe der Wahrscheinlichkeiten der beitragenden Mikrozustände. Im Beispiel des System mit zwei Teilchen haben wir also

$$P(M = 1) = \frac{1}{4},$$

$$P(M = 0) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}.$$

Betrachten wir das nächst größere System mit vier Teilchen, so finden wir die folgende Tabelle

$M$	Mikrozustände	$P(M)$
2	(+,+,+,+)	$\frac{1}{16}$
1	(+,+,+,-), (+,+,-,+), (+,-,+,+), (-,+,+,+)	$\frac{1}{4}$
0	(+,+,-,-), (+,-,+,-), (-,+,+,-), (+,-,-,+), (-,+,-,+), (-,-,+,+)	$\frac{3}{8}$
-1	(-,-,-,+), (-,-,+,-), (-,+,-,-), (+,-,-,-)	$\frac{1}{4}$
-2	(-,-,-,-)	$\frac{1}{16}$

Bei einem System von  $2N$  Teilchen finden wir für die Wahrscheinlichkeiten der Makrozustände  $M = 0$  und  $M = N$

$$P(M = N) = 2^{-2N},$$

$$P(M = 0) = \binom{2N}{N} 2^{-2N}.$$

Wir sehen, daß der Makrozustand  $M = 0$  um einen Faktor  $(2N)!/(N!)^2$  wahrscheinlicher ist als der Makrozustand  $M = N$ . Die Wahrscheinlichkeiten für die Makrozustände folgen einer Binomialverteilung mit  $p = q = 1/2$ . Im Grenzfall  $2N \rightarrow \infty$  geht diese in eine Gauß-Verteilung über, und wir finden

$$\lim_{2N \rightarrow \infty} p(M) = \frac{1}{\sqrt{\pi N}} \exp\left(-\frac{M^2}{N}\right).$$

Dies ist eine Verteilung mit

$$\langle M \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \sigma_M = \sqrt{\frac{N}{2}}.$$

Wir definieren die mittlere Magnetisierung  $m$  durch

$$m = \frac{M}{2N} = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^{2N} s_i.$$

$m$  nimmt Werte aus dem Intervall  $[-1/2, 1/2]$  an. Für  $2N \rightarrow \infty$  wird  $p(m)$  durch die Gauß-Verteilung

$$\lim_{2N \rightarrow \infty} p(m) = \frac{1}{\sigma_m \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{m^2}{2\sigma_m^2}\right), \quad \sigma_m = \frac{1}{2\sqrt{2N}}.$$

beschrieben. Im Grenzfall  $2N \rightarrow \infty$  gilt

$$\lim_{2N \rightarrow \infty} \sigma_m = 0,$$

daher ist im Grenzfall  $2N \rightarrow \infty$  die Verteilung immer stärker um den Wert  $m = 0$  lokalisiert.

### 3.3.1 Die Phasenraumdichte in der klassischen Physik

Wir betrachten nun ein klassisches System von  $N$  Teilchen mit den Koordinaten  $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$ , den Impulsen  $p_1, p_2, \dots, p_{3N}$  und der Hamiltonfunktion  $H(\vec{q}, \vec{p}, t)$ . Der Zustand des Systems wird durch die Angabe eines  $(6N)$ -dimensionalen Vektors

$$(\vec{q}(t_0), \vec{p}(t_0)) = (q_1(t_0), \dots, q_{3N}(t_0), p_1(t_0), \dots, p_{3N}(t_0))$$

zum Zeitpunkt  $t = t_0$  eindeutig charakterisiert, die weitere Evolution des Systems folgt dann aus den Hamilton-Gleichungen

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \end{aligned}$$

Wir bezeichnen den Raum aller Vektoren  $(\vec{q}, \vec{p})$  als **Phasenraum** des Systems. Der Phasenraum hat die Dimension  $(6N)$ . Zum Zeitpunkt  $t_0$  beschreibt ein Punkt im Phasenraum einen Mikrozustand des Systems und umgekehrt. Für großes  $N$  ist der Phasenraum ein hochdimensionaler Raum und es ist im allgemeinen unmöglich den Zustand des Systems zum Zeitpunkt  $t_0$  genau zu kennen. Wir führen daher eine Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$$

ein, die beschreibt, wie wahrscheinlich es ist, daß das System zum Zeitpunkt  $t$  im Zustand  $(\vec{q}, \vec{p})$  ist. Da es sich um eine Wahrscheinlichkeitsdichte handelt, gilt

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

Mit Hilfe der Phasenraumdichte läßt sich der Erwartungswert einer Observablen  $O$  wie folgt schreiben:

$$\langle O(t) \rangle = \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) O(\vec{q}, \vec{p}, t).$$

Sei  $(\vec{q}_0, \vec{p}_0)$  ein Phasenraumpunkt zum Zeitpunkt  $t = t_0$

$$(\vec{q}_0, \vec{p}_0) = (\vec{q}(t_0), \vec{p}(t_0))$$

und  $\rho_0$  die Wahrscheinlichkeitsdichte zum Zeitpunkt  $t = t_0$

$$\rho_0(\vec{q}_0, \vec{p}_0) = \rho(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t_0)$$

Sei weiter

$$\left( \vec{q}^{\text{sol}}(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t), \vec{p}^{\text{sol}}(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t) \right)$$

die Trajektorie im Phasenraum, die sich durch das Lösen der Bewegungsgleichungen mit der Anfangsbedingung  $(\vec{q}_0, \vec{p}_0)$  ergibt. Diese Trajektorie hat die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\delta^{3N} \left( \vec{q} - \vec{q}^{\text{sol}}(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t) \right) \delta^{3N} \left( \vec{p} - \vec{p}^{\text{sol}}(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t) \right).$$

Zur Bestimmung von  $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$  müssen wir über alle Anfangsbedingungen  $(\vec{q}_0, \vec{p}_0)$  mit der Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho_0(\vec{q}_0, \vec{p}_0)$  integrieren. Wir erhalten

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}, t) = \int d^{3N} q_0 \int d^{3N} p_0 \rho_0(\vec{q}_0, \vec{p}_0) \delta^{3N} \left( \vec{q} - \vec{q}^{\text{sol}}(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t) \right) \delta^{3N} \left( \vec{p} - \vec{p}^{\text{sol}}(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t) \right).$$

Mit

$$\frac{\partial}{\partial x} \delta(x-y) = -\frac{\partial}{\partial y} \delta(x-y)$$

ergibt sich für die zeitliche Ableitung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) &= \sum_{i=1}^{3N} \int d^{3N} q_0 \int d^{3N} p_0 \rho_0(\vec{q}_0, \vec{p}_0) \\ &\quad \left( \dot{q}_i^{\text{sol}} \frac{\partial}{\partial q_i^{\text{sol}}} + \dot{p}_i^{\text{sol}} \frac{\partial}{\partial p_i^{\text{sol}}} \right) \delta^{3N} \left( \vec{q} - \vec{q}^{\text{sol}}(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t) \right) \delta^{3N} \left( \vec{p} - \vec{p}^{\text{sol}}(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t) \right) \\ &= - \sum_{i=1}^{3N} \int d^{3N} q_0 \int d^{3N} p_0 \rho_0(\vec{q}_0, \vec{p}_0) \\ &\quad \left( \dot{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right) \delta^{3N} \left( \vec{q} - \vec{q}^{\text{sol}}(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t) \right) \delta^{3N} \left( \vec{p} - \vec{p}^{\text{sol}}(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t) \right) \\ &= - \sum_{i=1}^{3N} \left( \dot{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right) \int d^{3N} q_0 \int d^{3N} p_0 \rho_0(\vec{q}_0, \vec{p}_0) \\ &\quad \delta^{3N} \left( \vec{q} - \vec{q}^{\text{sol}}(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t) \right) \delta^{3N} \left( \vec{p} - \vec{p}^{\text{sol}}(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t) \right) \\ &= - \sum_{i=1}^{3N} \left( \dot{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right) \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) \\ &= - \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = \{H, \rho\}. \end{aligned}$$

Wir erinnern uns an die Definition der Poisson-Klammer:

$$\{A, B\} = \sum_i \left( \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right).$$

Bemerkung: In einigen Lehrbüchern der statistischen Physik findet sich auch die Definition der Poisson-Klammer mit umgekehrten Vorzeichen.

Die Gleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}$$

wird als **Liouville-Gleichung** bezeichnet.

Bemerkung: Zur Abkürzung schreiben wir nun  $\vec{q}(t) = \vec{q}^{\text{sol}}(t)$  und  $\vec{p}(t) = \vec{p}^{\text{sol}}(t)$  für physikalische Trajektorien. Die Größe  $\rho(\vec{q}(t), \vec{p}(t), t) d^{3N}q d^{3N}p$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System zur Zeit  $t$  im Phasenraum in dem infinitesimalen Phasenraumvolumenelement  $d^{3N}q d^{3N}p$  um  $(\vec{q}(t), \vec{p}(t))$  befindet. Die Liouville-Gleichung besagt, daß wir die Wahrscheinlichkeit als eine inkompressible Flüssigkeit betrachten können, für die die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}(t), \vec{p}(t), t) + \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i \rho(\vec{q}(t), \vec{p}(t), t)) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i \rho(\vec{q}(t), \vec{p}(t), t)) \right] = 0$$

gilt. Dies sieht man wie folgt: Mit den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen folgt zunächst

$$\sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0.$$

Die Kontinuitätsgleichung vereinfacht sich somit zu

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \dot{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right) \right] \rho(\vec{q}(t), \vec{p}(t), t) = 0.$$

Unter nochmaliger Verwendung der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen erhält man

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \right) \right] \rho(\vec{q}(t), \vec{p}(t), t) = 0.$$

Dies ist äquivalent zu der Liouville-Gleichung.

Die vorletzte Gleichung läßt sich auch wie folgt schreiben:

$$\frac{d}{dt} \rho(\vec{q}(t), \vec{p}(t), t) = 0.$$

### 3.3.2 Der Dichteoperator in der Quantenmechanik

In vielen Fällen ist zur Beschreibung der Mikrozustände eine quantenmechanische Beschreibung notwendig. In der Quantenmechanik wird ein System durch eine Wellenfunktion  $|\psi, t\rangle$  beschrieben. Der Erwartungswert von Observablen ist gegeben durch

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi, t | \hat{O} | \psi, t \rangle.$$

Die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion wird durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = \hat{H} |\psi, t\rangle,$$

wobei  $\hat{H}$  der Hamilton-Operator ist. Als Anfangsbedingung benötigen wir die Wellenfunktion  $|\psi, t_0\rangle$  zu einem Zeitpunkt  $t = t_0$ . Oft ist es nicht möglich, diese exakt anzugeben. Wir betrachten daher eine statistische Verteilung von Zuständen. Es sei  $|\psi_i, t\rangle$  ein vollständiges Orthonormalsystem:

$$\begin{aligned} \langle \psi_i, t | \psi_j, t \rangle &= \delta_{ij}, \\ \sum_i |\psi_i, t\rangle \langle \psi_i, t| &= 1. \end{aligned}$$

Wir definieren den **Dichteoperator** (oder Dichtematrix) durch

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i, t\rangle \langle \psi_i, t|,$$

wobei die  $p_i$ 's die Wahrscheinlichkeiten angeben, daß das System sich im Zustand  $i$  befindet. Da die  $p_i$ 's Wahrscheinlichkeiten sind, gilt

$$p_i \geq 0, \quad \sum_i p_i = 1.$$

Aus dem Dichteoperator lassen sich die Erwartungswerte von Observablen bestimmen:

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{O}),$$

da

$$\text{Tr}(\hat{\rho} \hat{O}) = \text{Tr} \left( \sum_i p_i |\psi_i, t\rangle \langle \psi_i, t| \hat{O} \right) = \sum_i p_i \langle \psi_i, t | \hat{O} | \psi_i, t \rangle$$

Beispielsweise ist die innere Energie gegeben durch

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{H}).$$

Weitere Beispiele sind die mittlere Teilchenzahl

$$N = \langle \hat{N} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{N})$$

wobei  $\hat{N}$  der Teilchenzahloperator ist, oder eine mechanische Variable  $X$

$$X = \langle \hat{X} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{X}).$$

Der Dichteoperator  $\hat{\rho}$  ist hermitisch:

$$\hat{\rho}^\dagger = \sum_i p_i (|\psi_i, t\rangle \langle \psi_i, t|)^\dagger = \sum_i p_i (\langle \psi_i, t|)^\dagger (|\psi_i, t\rangle)^\dagger = \sum_i p_i |\psi_i, t\rangle \langle \psi_i, t| = \hat{\rho}$$

Für die Spur gilt

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = \text{Tr}\left(\sum_i p_i |\psi_i, t\rangle \langle \psi_i, t|\right) = \sum_i p_i \text{Tr}(|\psi_i, t\rangle \langle \psi_i, t|) = \sum_i p_i \langle \psi_i, t | \psi_i, t \rangle = \sum_i p_i = 1.$$

Wir bezeichnen einen Zustand als einen **reinen Zustand**, falls es genau ein  $p_j = 1$  gibt, für alle anderen gilt dann  $p_{i \neq j} = 0$ . Wir bezeichnen einen Zustand als einen **gemischten Zustand**, falls es mindestens zwei  $j$  und  $k$  gibt, mit  $p_j \neq 0$  und  $p_k \neq 0$ .

Es gilt:

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\hat{\rho}^2) &= 1, & \text{für einen reinen Zustand,} \\ \text{Tr}(\hat{\rho}^2) &< 1, & \text{für einen gemischten Zustand.} \end{aligned}$$

Dies sieht man wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\hat{\rho}^2) &= \text{Tr}\left(\sum_i p_i |\psi_i, t\rangle \langle \psi_i, t|\right) \left(\sum_j p_j |\psi_j, t\rangle \langle \psi_j, t|\right) \\ &= \sum_{i,j} p_i p_j \text{Tr}\left(|\psi_i, t\rangle \underbrace{\langle \psi_i, t | \psi_j, t \rangle}_{\delta_{ij}} \langle \psi_j, t|\right) \\ &= \sum_i p_i^2 \text{Tr}(|\psi_i, t\rangle \langle \psi_i, t|) = \sum_i p_i^2 \langle \psi_i, t | \psi_i, t \rangle = \sum_i p_i^2. \end{aligned}$$

Gibt es ein  $j$ , so daß  $p_j = 1$  und  $p_i = 0$  für alle  $i \neq j$ , so ist

$$\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = \sum_i p_i^2 = p_j^2 = 1.$$

Gibt es dagegen mindestens zwei  $j$  und  $k$ , so daß  $p_j \neq 0$  und  $p_k \neq 0$ , so ist

$$\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = \sum_i p_i^2 < \left(\sum_i p_i\right)^2 = 1,$$

da  $2p_j p_k > 0$  nach Voraussetzung.

Bemerkung: Liegt der Dichteoperator in Diagonalgestalt vor, so läßt sich direkt ablesen, ob es sich um einen reinen oder gemischten Zustand handelt. Durch einen Basiswechsel geht im allgemeinen die Diagonalgestalt verloren. Ist der Dichteoperator in Nicht-Diagonalform gegeben, kann man, um zu entscheiden, ob es sich um einen reinen oder gemischten Zustand handelt, den



Dichtoperator natürlich zunächst diagonalisieren. Dies ist allerdings umständlich und meistens nicht praktikabel. Es ist einfacher das Kriterium  $\text{Tr}(\hat{\rho}^2)$  zu verwenden, welches von der Basis unabhängig ist: Sei  $|\psi'_j, t\rangle$  ein zweites Orthonormalsystem. Der Übergang zwischen den zwei Orthonormalsystemen  $|\psi_i, t\rangle$  und  $|\psi'_j, t\rangle$  wird durch eine unitäre Transformation beschrieben:

$$\begin{aligned} |\psi'_j, t\rangle &= \sum_i U_{ji} |\psi_i, t\rangle, & U^\dagger U &= U U^\dagger = 1, \\ |\psi_i, t\rangle &= \sum_j U_{ij}^\dagger |\psi'_j, t\rangle. \end{aligned}$$

In der Basis  $|\psi'_j, t\rangle$  ist der Dichtoperator gegeben durch

$$\hat{\rho}' = U \hat{\rho} U^\dagger,$$

wobei der  $(i, j)$ -te Eintrag durch

$$\hat{\rho}'_{ij} = \sum_k p_k U_{ik} |\psi_k, t\rangle \langle \psi_k, t| U_{kj}^\dagger$$

gegeben ist. Es gilt

$$\text{Tr}(\hat{\rho}'^2) = \text{Tr}(U \hat{\rho} U^\dagger U \hat{\rho} U^\dagger) = \text{Tr}(U \hat{\rho} \hat{\rho} U^\dagger) = \text{Tr}(\hat{\rho}^2 U^\dagger U) = \text{Tr}(\hat{\rho}^2),$$

d.h.  $\text{Tr}(\hat{\rho}^2)$  ist von der Basis unabhängig.

Wir betrachten einige Beispiele. Zur Vereinfachung schreiben wir  $|i\rangle = |\psi_i, t\rangle$ . Wie zuvor setzen wir eine Orthonormalbasis voraus, d.h.  $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ .

Beispiel 1: Der Dichteoperator

$$\hat{\rho} = |1\rangle \langle 1|$$

beschreibt einen reinen Zustand. Dies ist bereits aus der Definition ersichtlich. Alternativ können wir auch die Spur von  $\hat{\rho}^2$  betrachten:

$$\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = \text{Tr}(|1\rangle \langle 1| |1\rangle \langle 1|) = \langle 1|1\rangle \langle 1|1\rangle = 1.$$

Beispiel 2: Der Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} |1\rangle \langle 1| + \frac{1}{2} |2\rangle \langle 2|$$

beschreibt einen gemischten Zustand. Zum Beweis betrachten wir

$$\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = \frac{1}{4} \text{Tr}((|1\rangle \langle 1| + |2\rangle \langle 2|)(|1\rangle \langle 1| + |2\rangle \langle 2|)) = \frac{1}{4} (\langle 1|1\rangle \langle 1|1\rangle + \langle 2|2\rangle \langle 2|2\rangle) = \frac{1}{2}.$$

Beispiel 3: Der Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2}(|1\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|)$$

beschreibt einen reinen Zustand. Dieser Dichteoperator ist nicht in Diagonalgestalt gegeben. Wir betrachten

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\hat{\rho}^2) &= \frac{1}{4} \text{Tr}((|1\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|)(|1\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|)) \\ &= \frac{1}{4} (\langle 1|1\rangle\langle 1|1\rangle + \langle 1|1\rangle\langle 2|2\rangle + \langle 2|2\rangle\langle 1|1\rangle + \langle 2|2\rangle\langle 2|2\rangle) = 1. \end{aligned}$$

Der Dichteoperator kann in eine Diagonalgestalt überführt werden, indem man eine neue Basis

$$|1'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle), \quad |2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle),$$

definiert. In dieser Basis ist  $\hat{\rho}$  gegeben durch

$$\hat{\rho} = |1'\rangle\langle 1'|.$$

Dies sieht man leicht, indem man die Definition von  $|1'\rangle$  einsetzt und ausmultipliziert.

Wir betrachten noch die Zeitentwicklung des Dichteoperators. Die Schrödinger-Gleichung für die Bra- und Ket-Vektoren lautet

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

Somit ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} &= \sum_i p_i \left[ \left( \frac{\partial}{\partial t} |\psi_i, t\rangle \right) \langle \psi_i, t| + |\psi_i, t\rangle \left( \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_i, t| \right) \right] \\ &= \sum_i p_i \left[ \frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\psi_i, t\rangle \langle \psi_i, t| - \frac{1}{i\hbar} |\psi_i, t\rangle \langle \psi_i, t| \hat{H} \right] \\ &= \frac{1}{i\hbar} (\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]. \end{aligned}$$

Diese Gleichung wird als die **von Neumann-Gleichung** bezeichnet. Vergleichen wird die Zeitentwicklung des Dichteoperator

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

in der Quantenmechanik mit der Zeitentwicklung der Phasenraumdichte in der klassischen Physik

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\},$$

so sehen wir, daß beim Übergang von der klassischen Physik zur Quantenmechanik die Poisson-Klammer durch das  $1/(i\hbar)$ -fache des Kommutators ersetzt wird.

### 3.3.3 Die statistische Definition der Entropie

Mit Hilfe der Phasenraumdichte in der klassischen Physik bzw. des Dichteoperators in der Quantenphysik können wir nun eine statistische Definition der Entropie für Gleichgewichtsensembles angeben. Wir beginnen mit dem Fall der Quantenmechanik. Wir setzen

$$S = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle.$$

Hierbei versteht man unter  $\ln \hat{O}$  einen Operator, dessen Eigenfunktionen mit denen des Operators  $\hat{O}$  identisch sind, und dessen Eigenwerte gleich den Logarithmen der Eigenwerte des Operators  $\hat{O}$  sind. Ist  $\hat{\rho}$  durch

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i, t\rangle \langle \psi_i, t|$$

gegeben, so sind die  $|\psi_j, t\rangle$  Eigenzustände von  $\hat{\rho}$

$$\hat{\rho} |\psi_j, t\rangle = \sum_i p_i |\psi_i, t\rangle \langle \psi_i, t | \psi_j, t\rangle = p_j |\psi_j, t\rangle,$$

und es gilt

$$S = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \sum_i p_i \langle \psi_i, t | \ln \hat{\rho} | \psi_i, t\rangle = -k_B \sum_i p_i \ln p_i.$$

Betrachten wir zunächst den Fall eines reinen Zustandes, d.h. es gibt ein  $j$  mit

$$p_j = 1 \quad \text{und} \quad p_i = 0 \quad \text{für alle } i \neq j.$$

Dann ist

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B p_j \ln p_j = -k_B \ln 1 = 0.$$

Besteht hingegen das Quantensystem aus  $N$  Zuständen, und liegt ein gemischter Zustand vor, in dem jeder Zustand gleichwahrscheinlich ist, d.h.

$$p_i = \frac{1}{N} \quad \text{für alle } i,$$

so gilt

$$S = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i = -k_B \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = k_B \ln N.$$

Da die Eigenwerte des Dichteoperators alle im Intervall  $[0, 1]$  liegen (es handelt sich um Wahrscheinlichkeiten), gilt  $\ln p_i \leq 0$ . Dies zeigt, daß stets

$$S \geq 0$$

gilt. Wir sehen, daß ein reiner Zustand die Entropie minimiert. Andererseits läßt sich zeigen, daß in einem System mit  $N$  Zuständen die Entropie unter der Nebenbedingung  $\text{Tr}\hat{\rho} = 1$  durch die gleichmäßige Verteilung  $p_i = 1/N$  maximiert wird.

Im Rahmen der klassischen Physik definieren wir die Entropie durch

$$S = -k_B \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(\vec{q}, \vec{p}) \ln(C_N \rho(\vec{q}, \vec{p})).$$

Hierbei ist

$$C_N = \begin{cases} (N!) h^{3N} & \text{ununterscheidbare Teilchen} \\ h^{3N} & \text{unterscheidbare Teilchen} \end{cases}$$

Man erhält die Formel für die Entropie in der klassischen Physik aus der Grenzbetrachtung der Formel für die Entropie in der Quantenmechanik. Dabei geht die Spur in das Phasenraumintegral über. Die Phasenraumdichte ist eine dimensionsbehaftete Größe, daher tritt im Logarithmus die Konstante  $C_N$  auf, die sicherstellt, daß  $(C_N \rho)$  dimensionslos ist. Die Formel für die statistische Definition der Entropie in der klassischen Physik kann nicht innerhalb der klassischen Physik hergeleitet werden. Dies sieht man daran, daß in der Konstanten  $C_N$  das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  auftritt.

Es soll auch noch auf den Faktor  $(N!)$  in  $C_N$  im Falle ununterscheidbarer Teilchen hingewiesen werden. Auch dieser Faktor folgt aus der Quantenmechanik. Die Notwendigkeit dieses Faktors wurde allerdings schon von Gibbs bemerkt. Ohne diesen Faktor wäre die Summe der Entropien zweier gleichartiger idealer Gase aus  $N$  Teilchen kleiner als die Entropie eines derartigen Gases mit  $(2N)$  Teilchen. Diese Situation ist als das Gibbsche Paradoxon bekannt. Der Faktor  $N!$  löst das Paradoxon auf.

Bemerkung: Die Definition

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

für ein quantenmechanisches System bzw.

$$S = -k_B \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(\vec{q}, \vec{p}) \ln(C_N \rho(\vec{q}, \vec{p})).$$

für ein klassisches System wird auch als **Gibbs-Entropie**  $S_{\text{Gibbs}}$  bezeichnet. Für Gleichgewichtsensembles stimmt die Gibbs-Entropie mit der thermodynamischen Entropie überein:

$$S_{\text{Gibbs}} = S_{\text{thermodynamics}}.$$

Sie unterscheiden sich allerdings für Nichtgleichgewichtsensembles. Dies sieht man wie folgt: Für Nichtgleichgewichtsprozesse gilt nach dem zweiten Hauptsatz  $\Delta S_{\text{thermodynamics}} > 0$ . Für die Gibbs-Entropie gilt allerdings immer  $\Delta S_{\text{Gibbs}} = 0$ . Dies sieht man wie folgt (wir betrachten zunächst den quantenmechanischen Fall):

$$\dot{S}_{\text{Gibbs}} = -k_B \text{Tr}(\dot{\hat{\rho}} \ln \hat{\rho}) - k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \dot{\ln} \hat{\rho}).$$

Da  $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$  folgt  $\text{Tr}(\dot{\hat{\rho}}) = 0$ . Mit Hilfe der von Neumann-Gleichung ergibt sich

$$\dot{S} = -k_B \text{Tr}(\dot{\hat{\rho}} \ln \hat{\rho}) = -\frac{k_B}{i\hbar} \text{Tr}([\hat{H}, \hat{\rho}] \ln \hat{\rho}) = -\frac{k_B}{i\hbar} \text{Tr}([\hat{\rho}, \ln \hat{\rho}] \hat{H}) = 0.$$

Die letzte Umformung ergibt sich aus  $[\hat{\rho}, \ln \hat{\rho}] = 0$ , da  $\hat{\rho}$  und  $\ln \hat{\rho}$  gleichzeitig diagonalisierbar sind. Im klassischen Fall verläuft die Rechnung analog, wobei wir anstelle der von Neumann-Gleichung die Liouville-Gleichung verwenden.

Die Gibbs-Entropie  $S_{\text{Gibbs}}$  ändert sich in der Zeit nicht. Für Gleichgewichtszustände ist dies das korrekte Resultat, und es sei nochmal darauf hingewiesen, daß wir in diesem Abschnitt nur Gleichgewichtsensembles betrachten. Die Gibbs-Entropie  $S_{\text{Gibbs}}$  beschreibt allerdings nicht die thermodynamische Entropie von Nichtgleichgewichtszuständen. Um auch hier eine statistische Beschreibung zu haben, kann man die **Boltzmann-Entropie**  $S_{\text{Boltzmann}}$  verwenden. Für Gleichgewichtszustände ist  $S_{\text{Boltzmann}} = S_{\text{Gibbs}} = S_{\text{thermodynamics}}$ . Die Physik von Nichtgleichgewichtszuständen werden wir im letzten Kapitel dieser Vorlesung diskutieren.

### 3.3.4 Die Entropie in der Informationstheorie

Die statistische Definition der Entropie in der Physik basiert auf Arbeiten von Boltzmann und Gibbs aus dem 19. Jahrhundert (Boltzmann, Ensembletheorie, 1872; Gibbs 1873-1878). In der Informatik wurde im Jahre 1948 von Shannon der Begriff der Informationsentropie eingeführt. Es läßt sich zeigen, daß beide Definitionen bis auf eine multiplikative Konstante übereinstimmen. Dies wollen wir nun etwas genauer betrachten.

Wir betrachten eine Zufallsvariable  $X$ , die  $N$  verschiedene Werte  $x_1, \dots, x_N$  annehmen kann. Wir nehmen weiter an, daß jeder Wert gleichwahrscheinlich ist. Eine Person  $A$  führt nun ein Zufallsexperiment durch und erhält den Wert  $x$ . Sie übermittelt das Ergebnis an eine Person  $B$ . Was ist der Informationsgehalt dieser Nachricht?

Um dies zu quantifizieren, überlegen wir uns, wie viele Ja/Nein-Fragen wir Person  $A$  stellen müssen, um mit Sicherheit das Ergebnis zu kennen. Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß  $N$  eine Potenz von Zwei ist. Als konkretes Beispiel betrachten wir  $N = 16$ . Es ist offensichtlich, daß wir nie mehr als 16 Ja/Nein-Fragen benötigen werden (Ist  $x$  gleich  $x_1$ ? Ist  $x$  gleich  $x_2$ ? etc.). Dies ist aber nicht die minimale Anzahl der Fragen, die benötigt werden, um mit Sicherheit das Ergebnis zu kennen. Die optimale Strategie ist wie folgt: Man teilt die Ergebnismenge in zwei gleichgroße Teilmengen auf und fragt, ob  $x$  in der ersten Teilmenge liegt. Nach der Antwort weiß man in welcher Teilmenge  $x$  liegt. Diese Teilmenge teilt man wieder in zwei kleinere gleichgroße Teilmengen auf. Im Beispiel  $N = 16$  benötigt man mit dieser Methode vier Fragen, um  $x$  mit Sicherheit zu kennen. Allgemein benötigt diese Methode

$$\log_2 N$$

Fragen. Diese Größe beschreibt nun den Informationsgewinn, wenn wir von Person  $A$  durch eine Nachricht den konkreten Wert von  $x$  erhalten. (Falls  $N$  eine Zweierpotenz ist, stimmt der Informationsgewinn mit der Anzahl der benötigten Ja/Nein-Fragen überein, falls  $N$  keine Zweierpotenz ist, definieren wir den Informationsgewinn durch  $\log_2 N$ .)

Ist  $N$  eine Zweierpotenz, so entspricht der Informationsgewinn genau der Anzahl der Bits, die benötigt werden, um jedes Element  $x \in X$  zu kodieren.

Wird das Zufallsexperiment  $n$ -mal durchgeführt, und übermittelt Person  $A$  jedesmal das Ergebnis an Person  $B$ , so ist der Informationsgewinn für Person  $B$

$$n \log_2 N = -n \log_2 \frac{1}{N}.$$

Ist  $N$  eine Zweierpotenz, so ist dies die Anzahl der benötigten Bits zur Übermittlung der Nachricht.

Bemerkung: Da wir angenommen haben, dass alle möglichen Ergebnisse gleichwahrscheinlich sind, ist  $1/N$  die Wahrscheinlichkeit, daß  $x$  den Wert  $x_j$  annimmt.

Wir betrachten nun den Fall, daß die möglichen Ergebnisse nicht gleichwahrscheinlich sind. Sei nun  $X$  eine Zufallsvariable, die  $N$  verschiedene Werte  $x_1, \dots, x_N$  mit den Wahrscheinlichkeiten  $p_1, \dots, p_N$  annimmt. Führen wir das Zufallsexperiment  $n$ -mal durch und betrachten wir den Grenzfall  $n \rightarrow \infty$ , so werden wir  $(n \cdot p_1)$ -mal den Wert  $x_1$  erhalten,  $(n \cdot p_2)$ -mal den Wert  $x_2$ , usw.. Im Grenzfall  $n \rightarrow \infty$  ist daher die relative Häufigkeit der auftretenden  $x_i$  bekannt und stellt keinen Informationsgewinn dar. Wird das Experiment  $n$ -mal durchgeführt (mit  $n \rightarrow \infty$ ) und das Ergebnis von Person  $A$  an Person  $B$  übermittelt, so ist der Informationsgewinn für Person  $B$  die Reihenfolge, in der die einzelnen Werte  $x_i$  in dem konkreten  $n$ -fachen Experiment aufgetreten sind. Es gibt

$$\frac{n!}{(np_1)!(np_2)! \dots (np_N)!}$$

verschiedene Reihenfolgen. (Für  $n \rightarrow \infty$  nehmen wir an, daß  $(np_i)$  eine natürliche Zahl ist. Alternativ können wir auch  $(np_i)!$  durch  $\Gamma(np_i + 1)$  ersetzen.) Wir benötigen

$$\log_2 \frac{n!}{(np_1)!(np_2)! \dots (np_N)!}$$

Bits, um die Reihenfolge zu kodieren. Für großes  $n$  können wir die Fakultät durch die Stirlingsche Formel

$$n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

annähern. Wir erhalten somit

$$\begin{aligned} \log_2 \frac{n!}{(np_1)! \dots (np_N)!} &\approx \log_2 \frac{\left(\frac{n}{e}\right)^n}{\left(\frac{np_1}{e}\right)^{np_1} \dots \left(\frac{np_N}{e}\right)^{np_N}} = \log_2 \frac{1}{p_1^{np_1} \dots p_N^{np_N}} \\ &= -n \sum_{i=1}^N p_i \log_2 p_i. \end{aligned}$$

Dies ist der Informationsgewinn für Person  $B$ , falls das Zufallsexperiment  $n$ -mal durchgeführt wird. Wird das Zufallsexperiment nur einmal durchgeführt, so ist der Informationsgewinn das  $\frac{1}{n}$ -fache. Wir setzen daher

$$S_{\text{information}} = -\sum_i p_i \log_2 p_i = -\frac{1}{\ln 2} \sum_i p_i \ln p_i.$$

Vergleichen wir dies mit der statistischen Definition der Entropie in der Physik

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i,$$

so sehen wir, dass beide Definitionen bis auf einen Vorfaktor ( $k_B$  versus  $\frac{1}{\ln(2)}$ ) übereinstimmen.

Axiomatisch lässt sich die Entropie durch den Satz von Shannon wie folgt charakterisieren: Es sei  $X$  eine Zufallsvariable, die die Werte  $x_1, \dots, x_N$  mit den Wahrscheinlichkeiten  $p_1, \dots, p_N$  annimmt. Gesucht ist eine Funktion  $S(p_1, \dots, p_N)$  mit den folgenden Eigenschaften:

1.  $S$  ist stetig in allen Variablen  $p_i$ .
2.  $S(\frac{1}{N}, \dots, \frac{1}{N})$  wächst streng monoton mit  $N$ :

$$S\left(\frac{1}{N}, \dots, \frac{1}{N}\right) < S\left(\frac{1}{N+1}, \dots, \frac{1}{N+1}, \frac{1}{N+1}\right)$$

3.  $S$  ist additiv unter Vergrößerung (engl. "coarse graining"). Wir teilen die Ergebnismenge  $X = \{x_1, \dots, x_N\}$  in  $n$  disjunkte Teilmengen  $X_1, \dots, X_n$  auf:

$$X = X_1 \cup X_2 \cup \dots \cup X_n, \quad X_i \cap X_j = \emptyset \text{ for } i \neq j.$$

Wir bezeichnen mit  $\tilde{p}_j$  die Wahrscheinlichkeit

$$\tilde{p}_j = P(x \in X_j)$$

und mit  $p_{i|j}$  die bedingte Wahrscheinlichkeit

$$p_{i|j} = P(x = x_i | x \in X_j).$$

Dann soll gelten

$$S(p_1, \dots, p_N) = S(\tilde{p}_1, \dots, \tilde{p}_n) + \sum_{j=1}^n \tilde{p}_j S(p_{1|j}, \dots, p_{N|j}).$$

Der Satz von Shannon besagt, dass diese Axiome die Funktion  $S$  bis auf eine Konstante  $\kappa > 0$  festlegen:

$$S(p_1, \dots, p_N) = -\kappa \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i.$$

Wir haben  $\kappa = k_B$  in der Physik und  $\kappa = \frac{1}{\ln(2)}$  in der Informationstheorie.

Wir beweisen den Satz in drei Schritten: Zunächst betrachten wir den Fall, dass die Zufallsgröße gleichverteilt ist. Zur Abkürzung schreiben wir

$$S_{\text{eq}}(N) = S\left(\frac{1}{N}, \dots, \frac{1}{N}\right).$$

Es sei  $N = N_1 N_2$ . Wir teilen die Menge  $\{x_1, \dots, x_N\}$  in  $N_1$  Teilmengen mit je  $N_2$  Elementen auf. Aus dem Axiom der Vergrößerung folgt

$$S_{\text{eq}}(N_1 N_2) = S_{\text{eq}}(N_1) + \sum_{j=1}^{N_1} \frac{1}{N_1} S_{\text{eq}}(N_2) = S_{\text{eq}}(N_1) + S_{\text{eq}}(N_2).$$

Dies ist die Funktionalgleichung für den Logarithmus, daher ist

$$S_{\text{eq}}(N) = \kappa \ln N.$$

Axiom 2 besagt  $S_{\text{eq}}(N) < S_{\text{eq}}(N+1)$ , hieraus folgt  $\kappa > 0$ .

Im zweiten Schritt beweisen wir den Satz für den Fall, daß alle Wahrscheinlichkeiten  $p_i$  rationale Zahlen sind. Wir bilden den Hauptnenner und schreiben

$$p_i = \frac{N_i}{Q}, \quad \text{wobei} \quad \sum_{i=1}^N N_i = Q.$$

Wir können diesen Fall als eine Vergrößerung eines gleichverteilten Falles mit  $Q$  Wahrscheinlichkeiten  $\hat{p}_1 = \dots = \hat{p}_Q = \frac{1}{Q}$  betrachten, wobei wir die Menge  $\hat{X} = \{1, \dots, Q\}$  in  $N$  Teilmengen  $\hat{X}_i$  mit

$$|\hat{X}_i| = N_i$$

aufteilen. Aus dem Axiom der Vergrößerung folgt nun

$$S_{\text{eq}}(Q) = S\left(\frac{N_1}{Q}, \dots, \frac{N_N}{Q}\right) + \sum_{j=1}^N \frac{N_j}{Q} S_{\text{eq}}(N_j),$$

bzw.

$$S\left(\frac{N_1}{Q}, \dots, \frac{N_N}{Q}\right) = \kappa \ln N - \sum_{j=1}^N \frac{N_j}{Q} \kappa \ln N_j = -\kappa \sum_{j=1}^N \frac{N_j}{Q} \ln\left(\frac{N_j}{Q}\right) = -\kappa \sum_{j=1}^N p_j \ln p_j.$$

Im dritten und letzten Schritt beweisen wir den Satz für beliebige reelle Wahrscheinlichkeiten  $p_i$ . Da  $S(p_1, \dots, p_N)$  stetig ist (Axiom 1), folgt dieser Teil aus dem Beweis für rationale  $p_i$  und der Tatsache, daß die rationalen Zahlen dicht in  $\mathbb{R}$  sind.

### 3.3.5 Das mikrokanonische Ensemble

Für das mikrokanonische Ensemble betrachten wir ein vollständig isoliertes System. In einem vollständig isolierten System werden weder Teilchen, noch Arbeit, noch Wärme mit der Umgebung ausgetauscht. Es sind daher die innere Energie  $U$ , die mechanischen Variablen  $\vec{X}$  und die Teilchenzahlen  $\vec{N}$  konstant. Wir wissen bereits, daß in diesem Fall der Gleichgewichtszustand durch einen Zustand maximaler Entropie gegeben ist. Wir betrachten zunächst den klassischen Fall. Wir bestimmen die Phasenraumdichte  $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ . Hierzu definieren wir im Phasenraum die



**Energieschale** zu  $U$  mit Dicke  $\Delta U$ . Hierunter verstehen wir alle Punkte im Phasenraum, für die gilt

$$U \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq U + \Delta U.$$

Wir interessieren uns insbesondere für den Grenzfall  $\Delta U \rightarrow 0$ . In diesem Grenzfall läßt sich das Volumen der Energieschale schreiben als

$$\Omega(U) \cdot \Delta U,$$

wobei  $\Omega(U)$  die Oberfläche der Energieschale ist. Klarerweise gilt für das mikrokanonische Ensemble

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = 0 \text{ für } H(\vec{q}, \vec{p}) \notin [U, U + \Delta U].$$

Da im mikrokanonischen Ensemble die innere Energie  $U$  vorgegeben ist, liegen alle Punkte auf der Energiefläche

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = U.$$

Jeder dieser Punkte ist gleichwahrscheinlich. Wäre dies nicht der Fall, so würde die Phasenraumdicke noch von anderen Größen außer  $U$  abhängen und die Poissonklammer der Phasenraumdicke  $\rho$  mit  $H$  nicht verschwinden. Dann wäre aber  $\dot{\rho} \neq 0$ , was im Widerspruch zu einem Gleichgewichtszustand steht.

Es ist also

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{\Omega(U) \cdot \Delta U} \text{ für } H(\vec{q}, \vec{p}) \in [U, U + \Delta U].$$

Im Grenzfall  $\Delta U \rightarrow 0$  erhält man

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{\Omega(U)} \delta(H(\vec{q}, \vec{p}) - U).$$

Wir wollen dieses Ergebnis noch auf eine zweite Art herleiten, indem wir fordern, daß der Gleichgewichtszustand die Entropie maximiert. Wir benutzen die statistische Definition der Entropie und suchen daher eine Phasenraumdicke  $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ , so daß

$$S[\rho] = -k_B \int_{U \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq U + \Delta U} d^{3N} q d^{3N} p \rho(\vec{q}, \vec{p}) \ln(C_N \rho(\vec{q}, \vec{p}))$$

maximal unter der Nebenbedingung

$$\int_{U \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq U + \Delta U} d^{3N} q d^{3N} p \rho(\vec{q}, \vec{p}) = 1$$

ist. Die Nebenbedingung läßt sich auch schreiben als

$$\int_{U \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq U + \Delta U} d^{3N} q d^{3N} p \left( \rho(\vec{q}, \vec{p}) - \frac{1}{\Omega(U) \Delta U} \right) = 0.$$

Führen wir einen Lagrange-Multiplikator  $\lambda$  ein, so suchen wir eine Funktion  $\rho$ , welche

$$\int_{U \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq U + \Delta U} d^{3N} q d^{3N} p \left[ -k_B \rho(\vec{q}, \vec{p}) \ln(C_N \rho(\vec{q}, \vec{p})) - \lambda \left( \rho(\vec{q}, \vec{p}) - \frac{1}{\Omega(U) \Delta U} \right) \right]$$

maximiert. Die Variationsrechnung liefert

$$-k_B \ln(C_N \rho) - k_B - \lambda = 0,$$

und daher

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{C_N} \exp\left(-\frac{\lambda}{k_B} - 1\right) \text{ für } H(\vec{q}, \vec{p}) \in [U, U + \Delta U].$$

$\rho(\vec{q}, \vec{p})$  ist also auf der Energieschale konstant. Setzen wir nun in die Nebenbedingung ein, so läßt sich  $\lambda$  und  $\rho(\vec{q}, \vec{p})$  bestimmen und man findet wieder

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{\Omega(U) \cdot \Delta U} \text{ für } H(\vec{q}, \vec{p}) \in [U, U + \Delta U].$$

Wir fassen zusammen: Für das mikrokanonische Ensemble ist die Phasenraumdichte durch

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{\Omega(U)} \delta(H(\vec{q}, \vec{p}) - U)$$

gegeben. Für die Oberfläche  $\Omega(U)$  der Energieschale gilt

$$\Omega(U) = \int d^{3N} q d^{3N} p \delta(H(\vec{q}, \vec{p}) - U).$$

Als **mikrokanonische Zustandssumme** bezeichnet man die dimensionslose Größe

$$Z_{\text{mikro}} = \frac{\Omega(U) \Delta U}{C_N}.$$

Für die Entropie findet man

$$\begin{aligned} S &= -k_B \int_{U \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq U + \Delta U} d^{3N} q d^{3N} p \rho(\vec{q}, \vec{p}) \ln(C_N \rho(\vec{q}, \vec{p})) \\ &= -\frac{k_B}{\Omega(U) \cdot \Delta U} \ln\left(\frac{C_N}{\Omega(U) \cdot \Delta U}\right) \int_{U \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq U + \Delta U} d^{3N} q d^{3N} p \\ &= k_B \ln\left(\frac{\Omega(U) \Delta U}{C_N}\right) = k_B \ln Z_{\text{mikro}}. \end{aligned}$$

Bemerkung:  $Z_{\text{mikro}}$  ist das Phasenraumvolumen der Energieschale geteilt geteilt durch  $C_N$ . Für unterscheidbare Teilchen ist  $C_N = h^{3N}$  und entspricht dem Phasenraumvolumen eines quantenmechanischen Zustandes. (Für ununterscheidbare Teilchen ist  $C_N = N!h^{3N}$ .) Im Rahmen einer klassischen Beschreibung nehmen wir an, daß  $Z_{\text{mikro}}$  deutlich größer als Eins ist. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, ist eine klassische Beschreibung nicht sinnvoll und wir müssen das System quantenmechanisch behandeln. Insbesondere können wir in der Formel für die Entropie im Rahmen der klassischen Beschreibung nicht den Grenzwert  $\Delta U \rightarrow 0$  bilden.

Wir betrachten nun ein quantenmechanisches System. In der Quantentheorie findet man, daß der Dichteoperator durch

$$\hat{\rho} = \sum_i p(E_i) |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

gegeben ist, wobei die  $|\psi_i\rangle$  Eigenzustände des Hamiltonoperator  $\hat{H}$  mit den Eigenwerten  $E_i$  sind, und

$$p(E_i) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)\Delta E}, & E \leq E_i \leq E + \Delta E, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Hierbei ist  $\Omega(E)$  die Anzahl der Zustände im Intervall  $[E, E + \Delta E]$  geteilt durch  $\Delta E$ :

$$\Omega(E) = \frac{1}{\Delta E} \sum_i \theta(E \leq E_i \leq E + \Delta E).$$

Man schreibt auch oft verkürzt

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \frac{1}{\Omega(E)} \delta(\hat{H} - E), \\ \Omega(E) &= \text{Tr} \delta(\hat{H} - E), \end{aligned}$$

wobei die Diracsche Deltafunktion eines Operators im Sinne des obigen Grenzwertprozesses zu verstehen ist. Die mikrokanonische Zustandssumme für Quantensysteme ist gegeben durch

$$Z_{\text{mikro}} = \Omega(E)\Delta E = \sum_i \theta(E \leq E_i \leq E + \Delta E),$$

wobei

$$\theta(E \leq E_i \leq E + \Delta E) = \begin{cases} 1 & E \leq E_i \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Für die Entropie findet man

$$\begin{aligned} S &= -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -\frac{k_B}{Z_{\text{mikro}}} \ln \left( \frac{1}{Z_{\text{mikro}}} \right) \sum_i \theta(E \leq E_i \leq E + \Delta E) \\ &= k_B \ln(Z_{\text{mikro}}). \end{aligned}$$

Wir fassen nun für den klassischen Fall und den quantenmechanischen Fall zusammen: Für das mikrokanonische Ensemble sind die innere Energie  $U$ , die mechanischen Variablen  $\vec{X}$  und die Teilchenzahlen  $\vec{N}$  vorgegeben. Die zentrale Größe ist die mikrokanonische Zustandssumme  $Z_{\text{mikro}}$ . Aus der mikrokanonischen Zustandssumme lassen sich alle anderen thermodynamischen Größen bestimmen. So ist die Entropie gegeben durch

$$S(U, \vec{X}, \vec{N}) = k_B \ln(Z_{\text{mikro}}).$$

Da wir einen Gleichgewichtszustand annehmen, sind alle Prozesse reversibel. Somit folgt aus dem ersten Hauptsatz

$$S = \frac{1}{T} \left( dU - \vec{Y} \cdot d\vec{X} - \vec{\mu} \cdot d\vec{N} \right).$$

Hieraus lassen sich nun auch die thermodynamischen Größen  $T$ ,  $\vec{Y}$  und  $\vec{\mu}$  bestimmen:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\vec{X}, \vec{N}} = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{U, X_{j \neq i}, \vec{N}} = -\frac{Y_i}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, \vec{X}, N_{j \neq i}} = -\frac{\mu_i}{T}.$$

### 3.3.6 Das kanonische Ensemble

Das kanonische Ensemble ist dadurch charakterisiert, daß wie beim mikrokanonischen Ensemble die mechanischen Variablen  $\vec{X}$  und die Teilchenzahlen  $\vec{N}$  konstant sind. Im Gegensatz zum mikrokanonischen Ensemble kann aber im kanonischen Ensemble Wärme mit der Umgebung ausgetauscht werden. Wir nehmen an, daß sich das kanonische Ensemble im Kontakt mit einem (unendlich großen) Wärmereservoir der Temperatur  $T$  befindet. Hieraus folgt unmittelbar, daß die innere Energie fluktuieren kann. Das kanonische Ensemble wird durch die Größen  $T$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{N}$  charakterisiert.

Wir betrachten zunächst den klassischen Fall. Wir bezeichnen den Mittelwert der inneren Energie mit  $\bar{U}$ . Zur Bestimmung der Phasenraumdichte  $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$  fordern wir, daß

$$S[\rho] = -k_B \int d^{3N} q d^{3N} p \rho(\vec{q}, \vec{p}) \ln(C_N \rho(\vec{q}, \vec{p}))$$

maximal unter den Nebenbedingungen

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

$$\int d^{3N} q d^{3N} p \rho(\vec{q}, \vec{p}) H(\vec{q}, \vec{p}) = \bar{U}$$

ist. In den Integralen wird über den gesamten Phasenraum integriert. Bezeichnen wir das Volumen des Phasenraumes mit  $\text{vol}(\Gamma)$ , so können wir die beiden Nebenbedingungen auch wie folgt schreiben:

$$\int d^{3N} q d^{3N} p \left( \rho(\vec{q}, \vec{p}) - \frac{1}{\text{vol}(\Gamma)} \right) = 0,$$

$$\int d^{3N} q d^{3N} p \left( \rho(\vec{q}, \vec{p}) H(\vec{q}, \vec{p}) - \frac{\bar{U}}{\text{vol}(\Gamma)} \right) = 0.$$

Wir führen daher zwei Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  ein, und bestimmen  $\rho(\vec{q}, \vec{p})$ , so daß

$$\int d^{3N}q d^{3N}p \left[ -k_B \rho(\vec{q}, \vec{p}) \ln(C_N \rho(\vec{q}, \vec{p})) - \lambda_1 \left( \rho(\vec{q}, \vec{p}) - \frac{1}{\text{vol}(\Gamma)} \right) - \lambda_2 \left( \rho(\vec{q}, \vec{p}) H(\vec{q}, \vec{p}) - \frac{\bar{U}}{\text{vol}(\Gamma)} \right) \right]$$

maximal wird. Die Terme unabhängig von  $\rho$  liefern bei der Variation von  $\rho$  keinen Beitrag, es genügt daher das Funktional

$$\int d^{3N}q d^{3N}p \left[ -k_B \rho(\vec{q}, \vec{p}) \ln(C_N \rho(\vec{q}, \vec{p})) - \lambda_1 \rho(\vec{q}, \vec{p}) - \lambda_2 \rho(\vec{q}, \vec{p}) H(\vec{q}, \vec{p}) \right] =$$

$$\int d^{3N}q d^{3N}p \rho(\vec{q}, \vec{p}) \left[ -k_B \ln(C_N \rho(\vec{q}, \vec{p})) - \lambda_1 - \lambda_2 H(\vec{q}, \vec{p}) \right]$$

zu betrachten. Die Variationsrechnung liefert

$$-k_B \ln(C_N \rho) - k_B - \lambda_1 - \lambda_2 H(\vec{q}, \vec{p}) = 0,$$

und daher

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{C_N} \exp\left(-\frac{\lambda_1}{k_B} - \frac{\lambda_2}{k_B} H(\vec{q}, \vec{p}) - 1\right) = \frac{1}{C_N} \exp\left(-\frac{\lambda_1}{k_B} - 1\right) \exp\left(-\frac{\lambda_2}{k_B} H(\vec{q}, \vec{p})\right)$$

$$= c \exp(-\beta H(\vec{q}, \vec{p})).$$

Wir setzen nun

$$Z = \frac{1}{C_N} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp(-\beta H(\vec{q}, \vec{p})).$$

Man bezeichnet  $Z$  als die **kanonische Zustandssumme**. Wir bestimmen nun die Konstante  $c$  aus der ersten Nebenbedingung:

$$1 = \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(\vec{q}, \vec{p}) = c \int d^{3N}q d^{3N}p \exp(-\beta H(\vec{q}, \vec{p})) = c C_N Z,$$

es ist also  $c = 1/(C_N Z)$  und

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{C_N Z} \exp(-\beta H(\vec{q}, \vec{p})).$$

Ist die Zustandssumme als Funktion von  $\beta$  bekannt, so erhält man  $\beta$  aus der zweiten Nebenbedingung:

$$\bar{U} = \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(\vec{q}, \vec{p}) H(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{C_N Z} \int d^{3N}q d^{3N}p H(\vec{q}, \vec{p}) \exp(-\beta H(\vec{q}, \vec{p}))$$

$$= -\frac{1}{C_N Z} \frac{d}{d\beta} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp(-\beta H(\vec{q}, \vec{p})) = -\frac{1}{Z} \frac{d}{d\beta} Z,$$

also durch Lösen der Gleichung

$$\bar{U} = -\frac{d}{d\beta} \ln Z.$$

Wir möchten  $\beta$  noch mit thermodynamischen Größen in Verbindung bringen. Wir haben die Phasenraumdichte durch das Maximieren der Entropie unter zwei Nebenbedingungen abgeleitet. Aus der Thermodynamik wissen wir aber, daß Gleichgewichtszustände bei konstantem  $T$ ,  $\vec{X}$  und  $N_j$  die Helmholtzsche freie Energie  $F$  minimieren. Äquivalent können wir auch sagen, daß

$$-\frac{1}{T}F = S - \frac{U}{T}$$

maximiert wird. Zur Bestimmung der Phasenraumdichte suchen wir also eine Funktion, die

$$\int d^{3N}q d^{3N}p \left[ -k_B \rho(\vec{q}, \vec{p}) \ln(C_N \rho(\vec{q}, \vec{p})) - \frac{1}{T} \rho(\vec{q}, \vec{p}) H(\vec{q}, \vec{p}) \right]$$

maximiert unter der **einen** Nebenbedingung

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

Wir benötigen nun nur einen Lagrange-Multiplikator  $\lambda_1$  und suchen ein Maximum des Funktionals

$$\int d^{3N}q d^{3N}p \rho(\vec{q}, \vec{p}) \left[ -k_B \ln(C_N \rho(\vec{q}, \vec{p})) - \frac{1}{T} H(\vec{q}, \vec{p}) - \lambda_1 \right].$$

Dieses Funktional ist von der gleichen Form wie zuvor. Durch einen Vergleich der beiden Formen finden wir  $\lambda_2 = 1/T$  und somit

$$\beta = \frac{1}{k_B T}.$$

Wir fassen zusammen: Für das kanonische Ensemble führen wir die Zustandssumme

$$Z = \frac{1}{C_N} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp(-\beta H(\vec{q}, \vec{p})), \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

ein und erhalten die Phasenraumdichte zu

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{C_N Z} \exp(-\beta H(\vec{q}, \vec{p})).$$

Wir berechnen noch die freie Energie:

$$\begin{aligned} F &= U - TS = \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(\vec{q}, \vec{p}) [H(\vec{q}, \vec{p}) + k_B T \ln(C_N \rho(\vec{q}, \vec{p}))] \\ &= \frac{1}{C_N Z} \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H} \left[ H + \frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \right) \right] \\ &= -\frac{\ln Z}{\beta C_N Z} \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H} = -k_B T \ln Z. \end{aligned}$$

Für ein quantenmechanisches System findet man

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} [\exp(-\beta\hat{H})] = \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \\ \hat{\rho} &= \frac{1}{Z} \exp(-\beta\hat{H}) = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} |\psi_i\rangle \langle \psi_i|, \\ F &= -k_B T \ln Z. \end{aligned}$$

wobei die  $|\psi_i\rangle$  Energieeigenzustände zum Eigenwert  $E_i$  bezeichnen.

Wir fassen wieder den klassischen Fall und den quantenmechanischen Fall zusammen: Für das kanonische Ensemble sind die Temperatur  $T$ , die mechanischen Variablen  $\vec{X}$  und die Teilchenzahlen  $\vec{N}$  vorgegeben. Die zentrale Größe ist die kanonische Zustandssumme  $Z$ . Aus der kanonischen Zustandssumme lassen sich alle anderen thermodynamischen Größen bestimmen. So ist die freie Energie gegeben durch

$$F(T, \vec{X}, \vec{N}) = -k_B T \ln(Z).$$

Im Gleichgewichtszustand sind alle Prozesse reversibel und wir können aus

$$dF = -SdT + \vec{Y} \cdot d\vec{X} + \vec{\mu} \cdot \vec{N}$$

$S$ ,  $\vec{Y}$  und  $\vec{\mu}$  bestimmen:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\vec{X}, \vec{N}} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial X_i}\right)_{T, X_{j \neq i}, \vec{N}} = Y_i, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T, \vec{X}, N_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Die innere Energie erhält man aus

$$U = F + TS.$$

### 3.3.7 Das großkanonische Ensemble

Für das großkanonische Ensemble betrachten wir ein System, daß sowohl Wärme als auch Teilchen mit der Umgebung austauschen kann. Die mechanischen Variablen  $\vec{X}$  sollen konstant sein. Es können nun sowohl die innere Energie als auch die Teilchenzahl fluktuieren. Das großkanonische Ensemble wird durch die Größen  $T$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{\mu}$  charakterisiert.

Wir betrachten zunächst den klassischen Fall mit einer Teilchensorte. Wir bezeichnen den Mittelwert der inneren Energie mit  $\bar{U}$  und den Mittelwert der Teilchenzahl mit  $\bar{N}$ . Zur Bestimmung der Phasenraumdicke maximieren wir wieder die Entropie

$$S[\rho] = -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N} q d^{3N} p \rho_N(\vec{q}, \vec{p}) \ln(C_N \rho_N(\vec{q}, \vec{p}))$$

unter den drei Nebenbedingungen

$$\begin{aligned}\sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N} q d^{3N} p \rho_N(\vec{q}, \vec{p}) &= 1, \\ \sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N} q d^{3N} p \rho_N(\vec{q}, \vec{p}) H_N(\vec{q}, \vec{p}) &= \bar{U}, \\ \sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N} q d^{3N} p \rho_N(\vec{q}, \vec{p}) N &= \bar{N}.\end{aligned}$$

Führen wir drei Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$ , so suchen wir ein Maximum des Funktionals

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N} q d^{3N} p \rho_N(\vec{q}, \vec{p}) [-k_B \ln(C_N \rho_N(\vec{q}, \vec{p})) - \lambda_1 - \lambda_2 H_N(\vec{q}, \vec{p}) - \lambda_3 N].$$

Die Variation liefert

$$-k_B \ln(C_N \rho_N(\vec{q}, \vec{p})) - k_B - \lambda_1 - \lambda_2 H_N(\vec{q}, \vec{p}) - \lambda_3 N = 0,$$

bzw.

$$\rho_N(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{C_N} \exp\left(-\frac{\lambda_1}{k_B} - \frac{\lambda_2}{k_B} H_N(\vec{q}, \vec{p}) - \frac{\lambda_3 N}{k_B} - 1\right).$$

Nun wissen wir aus der Thermodynamik, daß ein System bei konstantem  $T$ ,  $\vec{X}$  und  $\vec{\mu}$  ein Minimum des großkanonischen Potentials  $\Omega$  annimmt, bzw. äquivalent hierzu, ein Maximum von

$$-\frac{1}{T} \Omega = S - \frac{U}{T} + \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{N}}{T}.$$

Bei einer Teilchensorte führt dies auf das Variationsproblem

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N} q d^{3N} p \rho_N(\vec{q}, \vec{p}) \left[ -k_B \ln(C_N \rho_N(\vec{q}, \vec{p})) - \lambda_1 - \frac{1}{T} H_N(\vec{q}, \vec{p}) + \frac{\mu}{T} N \right].$$

Durch Vergleich erhalten wir

$$\lambda_2 = \frac{1}{T}, \quad \lambda_3 = -\frac{\mu}{T}.$$

Somit ergibt sich

$$\rho_N(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{C_N} e^{-\frac{\lambda_1}{k_B} - 1} \exp[-\beta(H_N(\vec{q}, \vec{p}) - \mu N)], \quad \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

Wir führen nun die **großkanonische Zustandssumme**

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{C_N} \int d^{3N} q d^{3N} p \exp[-\beta(H_N(\vec{q}, \vec{p}) - \mu N)]$$



ein. Aus der ersten Nebenbedingung erhalten wir

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N}q d^{3N}p \rho_N(\vec{q}, \vec{p}) = e^{-\frac{\lambda_1}{k_B}-1} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{C_N} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp[-\beta(H_N(\vec{q}, \vec{p}) - \mu N)] \\ &= e^{-\frac{\lambda_1}{k_B}-1} \mathcal{Z} \end{aligned}$$

und somit

$$e^{-\frac{\lambda_1}{k_B}-1} = \frac{1}{\mathcal{Z}}.$$

Wir fassen zusammen: Für das großkanonische Ensemble ergibt sich mit Hilfe der großkanonischen Zustandssumme

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{C_N} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp[-\beta(H_N(\vec{q}, \vec{p}) - \mu N)], \quad \beta = \frac{1}{k_B T},$$

die Phasenraumdichte zu

$$\rho_N(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{C_N \mathcal{Z}} \exp[-\beta(H_N(\vec{q}, \vec{p}) - \mu N)].$$

Wir berechnen noch das großkanonische Potential

$$\begin{aligned} \Omega &= U - TS - \mu N = \sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N}q d^{3N}p \rho_N(\vec{q}, \vec{p}) [H_N(\vec{q}, \vec{p}) + k_B T \ln(C_N \rho_N(\vec{q}, \vec{p})) - \mu N] \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{C_N} \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta(H_N - \mu N)} \left[ H_N + \frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(H_N - \mu N)} \right) - \mu N \right] \\ &= -\frac{\ln \mathcal{Z}}{\beta \mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{C_N} \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta(H_N - \mu N)} = -k_B T \ln \mathcal{Z}. \end{aligned}$$

Für ein quantenmechanisches System gilt

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \text{Tr} \{ \exp[-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})] \}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \\ \hat{\rho} &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp[-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})], \\ \Omega &= -k_B T \ln \mathcal{Z}. \end{aligned}$$

Wir fassen wieder den klassischen Fall und den quantenmechanischen Fall zusammen: Für das großkanonische Ensemble sind die Temperatur  $T$ , die mechanischen Variablen  $\vec{X}$  und die chemischen Potentiale  $\vec{\mu}$  vorgegeben. Die zentrale Größe ist die großkanonische Zustandssumme  $\mathcal{Z}$ . Aus der großkanonischen Zustandssumme lassen sich alle anderen thermodynamischen Größen bestimmen. So ist das großkanonische Potential gegeben durch

$$\Omega(T, \vec{X}, \vec{\mu}) = -k_B T \ln(\mathcal{Z}).$$

Im Gleichgewichtszustand sind alle Prozesse reversibel und wir können aus

$$d\Omega = -SdT + \vec{Y} \cdot d\vec{X} - \vec{N} \cdot d\vec{\mu}$$

$S$ ,  $\vec{Y}$  und  $\vec{N}$  bestimmen:

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{\vec{X},\vec{\mu}} = -S, \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial X_i}\right)_{T,X_{j\neq i},\vec{\mu}} = Y_i, \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial N_i}\right)_{T,\vec{X},\mu_{j\neq i}} = -N_i.$$

Die innere Energie erhält man aus

$$U = \Omega + TS + \vec{\mu} \cdot \vec{N}.$$

## 4 Ideale Quantengase

Wir betrachten nun ideale Quantengase. Hierunter verstehen wir Vielteilchensysteme, die quantenmechanisch beschrieben werden, aber wobei die einzelnen Teilchen nicht miteinander wechselwirken. Wir beschränken uns auf eine Teilchensorte. Die einzelnen Teilchen seien ununterscheidbar. Wir nehmen an, daß sich die Teilchen in einem Würfel mit der Kantenlänge  $L$  und Volumen  $V = L^3$  befinden.

Beispielsweise ist für nicht-relativistische Teilchen der Hamilton-Operator für ein Teilchen

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{\vec{p}}^2.$$

Da die Teilchen nicht wechselwirken, ist der Hamilton-Operator für  $N$ -Teilchen gegeben durch

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \hat{\vec{p}}_i^2.$$

Die Lösungen der Einteilchenschrodingergleichung sind gegeben durch

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}},$$

wobei die Impulseigenwerte durch

$$\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} (\nu_1, \nu_2, \nu_3)^T, \quad \nu_1, \nu_2, \nu_3 \in \mathbb{Z}$$

gegeben sind. Sei nun

$$|\Psi_i\rangle, \quad i \in \mathbb{N}$$

ein vollständiges Orthonormalsystem von Eigenfunktionen des Einteilchen-Hamilton-Operators mit den Eigenwerten

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle.$$

Ein bestimmter Energieeigenwert  $E_j$  darf hierbei durchaus öfter vorkommen. Tritt ein bestimmter Energieeigenwert  $E_j$   $k$ -mal auf, so bezeichnet man diesen Energieeigenwert  $E_j$  als  $k$ -fach entartet. Im obigen Beispiel führen zum Beispiel die Impulseigenzustände

$$\frac{2\pi\hbar}{L} (1, 0, 0)^T \quad \text{und} \quad \frac{2\pi\hbar}{L} (0, 1, 0)^T$$

auf die gleichen Energieeigenwerte  $2\pi^2\hbar^2/(mL^2)$ . Eine weitere Möglichkeit besteht, wenn die Teilchen noch innere Freiheitsgrade (Spin) haben. Da wir alle Wechselwirkungen vernachlässigen, vernachlässigen wir auch Spinwechselwirkungen. Somit haben Teilchen mit verschiedenen

Spineinstellungen, aber ansonsten gleichen Quantenzahlen, die gleiche Energie.

Unter dem **thermodynamischen Limes** versteht man den Grenzwert, indem die (mittlere) Teilchenzahl  $\bar{N}$  und das Volumen  $V$  gegen Unendlich gehen, dabei aber das Verhältnis  $\bar{N}/V$  konstant bleibt. Im thermodynamischen Grenzfall liegen die Impulseigenwerte sehr dicht beieinander und wir können die Summation über alle Zustände näherungsweise durch eine Integration ersetzen. Wir betrachten hierzu das nicht-relativistische Teilchen in einem Würfel der Länge  $L$  und nehmen an, daß ein Teilchen  $g$  interne Freiheitsgrade hat (für ein Teilchen mit Spin  $S$  ist  $g = 2S + 1$ .) Betrachten wir nun die Impulseigenfunktionen, so müssen wir über alle  $v_1, v_2$  und  $v_3$  summieren. Jeder Zustand ist hierbei  $g$ -fach entartet. Aufgrund der Beziehung

$$\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}\vec{v}$$

setzen wir

$$\Delta p = \frac{2\pi\hbar}{L}.$$

Wir haben dann

$$\begin{aligned} g \sum_{v_1 \in \mathbb{Z}} \sum_{v_2 \in \mathbb{Z}} \sum_{v_3 \in \mathbb{Z}} &= \frac{g}{(\Delta p)^3} \sum_{v_1 \in \mathbb{Z}} \Delta p \sum_{v_2 \in \mathbb{Z}} \Delta p \sum_{v_3 \in \mathbb{Z}} \Delta p = \frac{g}{(\Delta p)^3} \int d^3 p = \frac{gL^3}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \\ &= \frac{g}{h^3} V \int d^3 p = \frac{g}{h^3} \int d^3 q \int d^3 p. \end{aligned}$$

Für Teilchen ohne Spin ( $g = 1$ ) haben wir also

$$\sum_{v_1 \in \mathbb{Z}} \sum_{v_2 \in \mathbb{Z}} \sum_{v_3 \in \mathbb{Z}} = \frac{1}{h^3} \int d^3 q \int d^3 p.$$

Wir sehen also, daß bei der Näherung der Summe durch eine Integration das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  auftritt. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß in einem endlichen Volumen nur diskrete Impulszustände  $\vec{p} = (2\pi\hbar/L)\vec{v}$  mit  $v_i \in \mathbb{Z}$  möglich sind.

Wir betrachten nun die Wellenfunktion eines  $N$ -Teilchensystems,

$$|\Psi_{i_1, i_2, \dots, i_N}\rangle$$

und hierbei insbesondere wie sich die Wellenfunktion bei der Vertauschung von zwei Teilchen verhält. Es sei  $\hat{P}_{\alpha\beta}$  der Vertauschungsoperator, welcher die Teilchen  $\alpha$  und  $\beta$  vertauscht:

$$\hat{P}_{\alpha\beta} |\Psi_{i_1, \dots, i_\alpha, \dots, i_\beta, \dots, i_N}\rangle = |\Psi_{i_1, \dots, i_\beta, \dots, i_\alpha, \dots, i_N}\rangle.$$

Führen wir die Vertauschungsoperation zweimal hintereinander aus, so erhalten wir wieder die ursprüngliche Wellenfunktion.

$$\hat{P}_{\alpha\beta}^2 |\Psi_{i_1, \dots, i_\alpha, \dots, i_\beta, \dots, i_N}\rangle = |\Psi_{i_1, \dots, i_\alpha, \dots, i_\beta, \dots, i_N}\rangle.$$

Es folgt, daß der Vertauschungsoperator die Eigenwerte  $\pm 1$  hat. Offensichtlich kommutiert der Vertauschungsoperator mit dem Hamilton-Operator, so daß wir die Zustände gleichzeitig als Eigenzustände zum Hamilton-Operator und zum Vertauschungsoperator angeben können. Das Spin-Statistik-Theorem besagt, daß Teilchen mit ganzzahligen Spin den Eigenwert  $+1$  unter Vertauschung zweier Teilchen haben:

$$\hat{P}_{\alpha\beta} \left| \Psi_{i_1, \dots, i_\alpha, \dots, i_\beta, \dots, i_N} \right\rangle = \left| \Psi_{i_1, \dots, i_\beta, \dots, i_\alpha, \dots, i_N} \right\rangle = + \left| \Psi_{i_1, \dots, i_\alpha, \dots, i_\beta, \dots, i_N} \right\rangle.$$

Teilchen mit ganzzahligen Spin bezeichnet man als **Bosonen**. Weiter besagt das Spin-Statistik-Theorem, daß Teilchen mit halbzahligen Spin den Eigenwert  $-1$  unter Vertauschung zweier Teilchen haben:

$$\hat{P}_{\alpha\beta} \left| \Psi_{i_1, \dots, i_\alpha, \dots, i_\beta, \dots, i_N} \right\rangle = \left| \Psi_{i_1, \dots, i_\beta, \dots, i_\alpha, \dots, i_N} \right\rangle = - \left| \Psi_{i_1, \dots, i_\alpha, \dots, i_\beta, \dots, i_N} \right\rangle.$$

Teilchen mit halbzahligen Spin bezeichnet man als **Fermionen**.

Für nicht-wechselwirkende Systeme können wir die  $N$ -Teilchenwellenfunktion durch die Einteilchenwellenfunktionen ausdrücken. Für Bosonen hat man

$$\left| \Psi_{i_1, i_2, \dots, i_N} \right\rangle = \mathcal{N} \sum_{\sigma \in S_N} \left| \Psi_{\sigma(i_1)} \right\rangle \left| \Psi_{\sigma(i_2)} \right\rangle \cdots \left| \Psi_{\sigma(i_N)} \right\rangle,$$

für Fermionen findet man

$$\left| \Psi_{i_1, i_2, \dots, i_N} \right\rangle = \mathcal{N} \sum_{\sigma \in S_N} \text{sign}(\sigma) \left| \Psi_{\sigma(i_1)} \right\rangle \left| \Psi_{\sigma(i_2)} \right\rangle \cdots \left| \Psi_{\sigma(i_N)} \right\rangle,$$

wobei jeweils über alle Permutationen summiert wird.  $\text{sign}(\sigma)$  bezeichnet das Vorzeichen der Permutation. Die  $N$ -Teilchenzustände werden vollständig dadurch charakterisiert, wie oft die verschiedenen einzelnen Einteilchenzustände  $|\psi_i\rangle$  im  $N$ -Teilchenzustand auftreten. Wir bezeichnen die Anzahl, wie oft der Einteilchenzustand  $|\psi_i\rangle$  im  $N$ -Teilchenzustand auftritt mit  $n_i$ . Man nennt  $n_i$  die **Besetzungszahl** des Zustandes  $|\psi_i\rangle$ . Für den  $N$ -Teilchenzustand gilt

$$\begin{aligned} \sum_i n_i &= N, \\ \sum_i n_i E_i &= E. \end{aligned}$$

Für Fermionen folgt aus der Antisymmetrisierung, daß die Besetzungszahlen für Fermionen nur die Werte 0 und 1 annehmen können. (Für eine Besetzungszahl größer Eins ergibt die Antisymmetrisierung eine Wellenfunktion, die identisch Null ist.)

Für den Normierungsfaktor  $\mathcal{N}$  ergibt sich

$$\mathcal{N} = \frac{1}{\sqrt{N! n_1! n_2! \dots}}.$$

Für Fermionen reduziert sich der Normierungsfaktor aufgrund von  $0! = 1! = 1$  auf

$$\mathcal{N} = \frac{1}{\sqrt{N!}}.$$

## 4.1 Die Bose-Einstein-Verteilung

Wir berechnen nun die großkanonische Zustandssumme für ein ideales Bosonengas. Wir können eine  $N$ -Teilchenzustand durch die Angabe der Besetzungszahlen

$$\vec{n} = (n_1, n_2, \dots)$$

spezifizieren, wobei

$$N = \sum_i n_i$$

gilt. Für die Energie dieses  $N$ -Teilchenzustandes gilt

$$E_{\vec{n}} = \sum_i n_i E_i.$$

Für die großkanonische Zustandssumme erhält man

$$\mathcal{Z} = \text{Tr} \left\{ \exp \left[ -\beta (\hat{H} - \mu \hat{N}) \right] \right\} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\vec{n} \\ \sum_i n_i = N}} \exp \left[ -\beta (E_{\vec{n}} - \mu N) \right].$$

Für die großkanonische Zustandssumme können wir anstelle von erst über alle  $N$  und dann über alle  $\vec{n}$  mit der Einschränkung  $\sum_i n_i = N$  zu summieren einfach über alle Besetzungszahlen  $\vec{n}$  ohne Einschränkung summieren,

$$\mathcal{Z} = \sum_{\vec{n}} \exp \left[ -\beta \left( E_{\vec{n}} - \mu \sum_{i=1}^{\infty} n_i \right) \right],$$

dies entspricht lediglich einer Umsortierung der Summanden. Wir erhalten also

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{\vec{n}} \exp \left[ -\beta \left( E_{\vec{n}} - \mu \sum_{i=1}^{\infty} n_i \right) \right] = \sum_{\vec{n}} \exp \left[ -\beta \left( \sum_{i=1}^{\infty} n_i E_i - \mu \sum_{i=1}^{\infty} n_i \right) \right] \\ &= \sum_{\vec{n}} \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^{\infty} n_i (E_i - \mu) \right] = \sum_{\vec{n}} \prod_{i=1}^{\infty} \exp \left[ -\beta n_i (E_i - \mu) \right] \\ &= \prod_{i=1}^{\infty} \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp \left[ -\beta n_i (E_i - \mu) \right] = \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_i - \mu)}}. \end{aligned}$$

Hierbei haben wir die Formel für die geometrische Reihe angewandt. Damit die geometrische Reihe konvergiert, muß gelten

$$E_i > \mu, \quad \forall i.$$

Ist  $E_1$  der kleinste Energieeigenwert, so muß für Bosonen also gelten

$$\mu < E_1.$$

Wir fassen zusammen: Die großkanonische Zustandssumme eines idealen Bosonengases ist gegeben durch

$$\mathcal{Z} = \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_i - \mu)}}.$$

Das großkanonische Potential ergibt sich zu

$$\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z} = k_B T \sum_{i=1}^{\infty} \ln \left( 1 - e^{-\frac{1}{k_B T}(E_i - \mu)} \right).$$

Aus dem großkanonische Potential läßt sich die mittlere Teilchenzahl  $\bar{N}$  bestimmen:

$$\bar{N} = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{1}{k_B T}(E_i - \mu)}}{1 - e^{-\frac{1}{k_B T}(E_i - \mu)}} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T}(E_i - \mu)} - 1}$$

Wir setzen

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T}(E_i - \mu)} - 1}.$$

$\bar{n}_i$  gibt die mittlere Besetzungszahl des Zustandes  $|\psi_i\rangle$  an:

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &= \text{Tr}(\hat{n}_i \hat{\rho}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{Tr}(\hat{n}_i e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\vec{n}} n_i e^{-\beta \sum_j n_j (E_j - \mu)} \\ &= -\frac{1}{\beta \mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial (E_i - \mu)} \left( \sum_{\vec{n}} e^{-\beta \sum_j n_j (E_j - \mu)} \right) = -\frac{1}{\beta \mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial (E_i - \mu)} \mathcal{Z} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial (E_i - \mu)} \ln \mathcal{Z}. \end{aligned}$$

Setzen wir nun den Ausdruck für  $\mathcal{Z}$  ein, so erhalten wir

$$\langle n_i \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial (E_i - \mu)} \ln \mathcal{Z} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial (E_i - \mu)} \sum_{j=1}^{\infty} \ln \left( 1 - e^{-\beta(E_j - \mu)} \right) = \frac{e^{-\beta(E_i - \mu)}}{1 - e^{-\beta(E_i - \mu)}} = \bar{n}_i.$$

Wir bezeichnen

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T}(E_i - \mu)} - 1}$$

als die **Bose-Einstein-Verteilungsfunktion**.

Wir betrachten das ideale Bosonengas im thermodynamischen Grenzfall und ersetzen die Summation durch eine Integration. Für das großkanonische Potential erhalten wir im nicht-relativistischen Fall

$$\Omega = \frac{g k_B T V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \ln \left( 1 - e^{-\frac{1}{k_B T} \left( \frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right) = \frac{g k_B T V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} dp p^2 \ln \left( 1 - e^{-\frac{1}{k_B T} \left( \frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right).$$

Wir setzen  $x = p^2/(2mk_B T)$  und erhalten

$$\Omega = \frac{g\sqrt{2}(k_B T)^{\frac{5}{2}} m^{\frac{3}{2}} V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \ln(1 - ze^{-x}).$$

Hierbei haben wir auch

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

gesetzt. Die Größe  $z$  wird als **Fugazität** bezeichnet. Führen wir nun die **thermische Wellenlänge**

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$$

ein, so können wir schreiben

$$\Omega = \frac{2gk_B TV}{\sqrt{\pi}\lambda^3} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \ln(1 - ze^{-x}).$$

Wir betrachten nun typische Integrale, die im Rahmen des thermodynamischen Grenzfalles auftreten. Wir beginnen mit der Definition der Riemannschen Zeta-Funktion:

$$\zeta(v) = \frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^\infty dx \frac{x^{v-1}}{e^x - 1}$$

Für  $\text{Re}(v) > 1$  hat man die folgende Reihendarstellung:

$$\zeta(v) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^v}.$$

$\Gamma(v)$  ist die Eulersche Gamma-Funktion. Für  $\text{Re}(v) > 0$  ist sie definiert durch

$$\Gamma(v) = \int_0^\infty e^{-t} t^{v-1} dt.$$

Die so definierte Funktion kann auf  $\mathbb{C}$  analytisch fortgesetzt werden. Die Eulersche Gamma-Funktion erfüllt die Funktionalgleichung

$$\Gamma(v+1) = v \Gamma(v)$$

und hat für  $v = 1$  den Wert  $\Gamma(1) = 1$ . Somit folgt für  $n \in \mathbb{N}$

$$\Gamma(n+1) = n!.$$



Wir werden auch die Werte der Eulerschen Gamma-Funktion für halbzahlige Argumente benötigen. Diese lassen sich mit Hilfe der Funktionalgleichung und  $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$  berechnen. So ist

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}, \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}.$$

Wir führen die folgenden Verallgemeinerungen der Riemannschen Zeta-Funktion ein

$$g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x - 1} = \sum_{j=1}^\infty \frac{z^j}{j^\nu},$$

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x + 1} = \sum_{j=1}^\infty (-1)^{j+1} \frac{z^j}{j^\nu}.$$

$g_\nu(z)$  tritt in Zusammenhang mit Bosonen auf,  $f_\nu(z)$  tritt in Zusammenhang mit Fermionen auf. Aus der Definition folgt unmittelbar die Relation

$$f_\nu(z) = -g_\nu(-z).$$

Kehren wir zum großkanonischen Potential des idealen Bosonengases zurück, so erhalten wir nach einer partiellen Integration und mit  $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$

$$\Omega = -\frac{4gk_BTV}{3\sqrt{\pi}\lambda^3} \int_0^\infty dx \frac{x^{\frac{3}{2}}}{z^{-1}e^x - 1} = -\frac{gk_BTV}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$$

Auch die anderen thermodynamischen Größen findet man im thermodynamischen Grenzfall analog. Für nicht-relativistische Teilchen haben wir die Substitution

$$\sum_i \rightarrow \frac{2gV}{\sqrt{\pi}\lambda^3} \int_0^\infty dx \sqrt{x}, \quad x = \frac{p^2}{2mk_B T}.$$

Für die mittlere Teilchenzahl ergibt sich

$$\bar{N} = \frac{2gV}{\sqrt{\pi}\lambda^3} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{z^{-1}e^x - 1} = \frac{gV}{\lambda^3} g_{3/2}(z).$$

Für die Entropie finden wir

$$S = \frac{gk_B V}{\lambda^3} \left[ \frac{5}{2} g_{5/2}(z) - \frac{\mu}{k_B T} g_{3/2}(z) \right].$$

Die innere Energie ergibt sich dann zu

$$\bar{U} = \Omega + TS + \mu\bar{N} = \frac{3}{2} \frac{gk_B TV}{\lambda^3} g_{5/2}(z).$$

Vergleichen wir die innere Energie und das großkanonische Potential und nutzen aus, daß  $\Omega = -pV$  ist, so finden wir

$$pV = \frac{2}{3}\bar{U},$$

die gleiche Relation wie beim klassischen idealen Gas.

## 4.2 Die Fermi-Dirac-Verteilung

Die Berechnung der großkanonische Zustandssumme für ein ideales Fermionengas vollzieht sich analog zu der Berechnung für ein ideales Bosonengas, wobei für ein Fermionengas zu beachten ist, daß die Besetzungszahlen  $n_i$  nur die Werte 0 und 1 annehmen können. Wir haben also

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \text{Tr} \{ \exp [ -\beta (\hat{H} - \mu \hat{N}) ] \} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\vec{n} \\ \sum_i n_i = N}} \exp [ -\beta (E_{\vec{n}} - \mu N) ] \\ &= \sum_{\vec{n}} \exp \left[ -\beta \left( E_{\vec{n}} - \mu \sum_{i=1}^{\infty} n_i \right) \right] = \sum_{\vec{n}} \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^{\infty} n_i (E_i - \mu) \right] \\ &= \sum_{\vec{n}} \prod_{i=1}^{\infty} \exp [ -\beta n_i (E_i - \mu) ] = \prod_{i=1}^{\infty} \sum_{n_i=0}^1 \exp [ -\beta n_i (E_i - \mu) ] \\ &= \prod_{i=1}^{\infty} \left( 1 + e^{-\beta(E_i - \mu)} \right). \end{aligned}$$

Das großkanonische Potential ergibt sich zu

$$\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -k_B T \sum_{i=1}^{\infty} \ln \left( 1 + e^{-\frac{1}{k_B T} (E_i - \mu)} \right).$$

Auch hier erhalten wir aus dem großkanonische Potential die mittlere Teilchenzahl  $\bar{N}$ :

$$\bar{N} = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{1}{k_B T} (E_i - \mu)}}{1 + e^{-\frac{1}{k_B T} (E_i - \mu)}} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T} (E_i - \mu)} + 1}$$

Wir setzen nun

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T} (E_i - \mu)} + 1}.$$

$\bar{n}_i$  gibt wieder die mittlere Besetzungszahl des Zustandes  $|\psi_i\rangle$  an:

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &= \text{Tr} (\hat{n}_i \hat{\rho}) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial (E_i - \mu)} \ln \mathcal{Z} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial (E_i - \mu)} \sum_{j=1}^{\infty} \ln \left( 1 + e^{-\beta(E_j - \mu)} \right) \\ &= \frac{e^{-\beta(E_i - \mu)}}{1 + e^{-\beta(E_i - \mu)}} = \bar{n}_i. \end{aligned}$$

Wir bezeichnen

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T}(E_i - \mu)} + 1}$$

als die **Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion**.

Wir betrachten auch hier wieder den thermodynamischen Grenzfall für nicht-relativistische Teilchen und finden für das großkanonische Potential

$$\begin{aligned} \Omega &= -k_B T \sum_{i=1}^{\infty} \ln \left( 1 + e^{-\frac{1}{k_B T}(E_i - \mu)} \right) = -\frac{2gk_B TV}{\sqrt{\pi}\lambda^3} \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} \ln(1 + ze^{-x}) \\ &= -\frac{4gk_B TV}{3\sqrt{\pi}\lambda^3} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\frac{3}{2}}}{z^{-1}e^x + 1} = -\frac{gk_B TV}{\lambda^3} f_{5/2}(z). \end{aligned}$$

Es tritt also anstelle der Funktion  $g_{5/2}$ , die wir im Falle eines Bosonengases erhalten haben, bei einem Fermionengas die Funktion  $f_{5/2}$  auf. Auch die übrigen thermodynamischen Größen berechnen sich analog:

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \frac{gV}{\lambda^3} f_{3/2}(z), \\ S &= \frac{gk_B V}{\lambda^3} \left[ \frac{5}{2} f_{5/2}(z) - \frac{\mu}{k_B T} f_{3/2}(z) \right], \\ \bar{U} &= \frac{3}{2} \frac{gk_B TV}{\lambda^3} f_{5/2}(z). \end{aligned}$$

Auch hier findet man wieder den Zusammenhang

$$pV = \frac{2}{3} \bar{U}.$$

### 4.3 Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Wir wollen nun den klassischen Limes betrachten. Hierunter verstehen wir den Fall, in dem die thermische Wellenlänge  $\lambda$  wesentlich kleiner als der mittlere Teilchenabstand  $l$ :

$$\lambda \ll l.$$

Zur Erinnerung: Die thermische Wellenlänge ist definiert durch

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

den mittleren Teilchenabstand können wir aus der Anzahl der Teilchen  $\bar{N}$  und dem Volumen  $V$  leicht zu

$$l = \left( \frac{V}{\bar{N}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

bestimmen. Wir betrachten also den Fall

$$\delta = \frac{\lambda^3}{g(V/\bar{N})} = \frac{h^3}{g(2\pi mk_B)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{\bar{N}}{V}\right) \frac{1}{T^{\frac{3}{2}}} \ll 1.$$

Hier haben wir noch den Entartungsfaktor  $g$  eingefügt. Der klassische Grenzfall tritt also für große Temperaturen  $T$  oder eine kleine Dichte  $\bar{N}/V$  auf. Wir zeigen zunächst eine Hilfsaussage, nämlich daß in diesem Grenzfall auch die Fugazität

$$z = e^{\beta\mu} \ll 1$$

klein ist. Es ist

$$\delta = \frac{\lambda^3}{gV} \bar{N} = \begin{cases} g_{3/2}(z) & \text{für Bosonen,} \\ f_{3/2}(z) & \text{für Fermionen.} \end{cases}$$

Die Funktionen  $g_{3/2}(z)$  bzw.  $f_{3/2}(z)$  können wir in eine Taylorreihe entwickeln und finden

$$\delta = \sum_{j=1}^{\infty} (\pm 1)^{j+1} \frac{z^j}{j^{\frac{3}{2}}} = z \pm \frac{z^2}{2^{\frac{3}{2}}} + O(z^3).$$

Diese Gleichung können wir iterativ nach  $z$  auflösen und erhalten

$$z = \delta \mp \frac{\delta^2}{2^{\frac{3}{2}}} + O(\delta^3).$$

Wir sehen also, daß ein kleines  $\delta$  auch eine kleine Fugazität  $z$  impliziert.

Wir betrachten nun die Verteilungsfunktionen der Bose-Einstein- und der Fermi-Dirac-Statistik:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} \mp 1}.$$

Wir wollen annehmen, daß die Energieeigenwerte nicht negativ sind. Im klassischen Grenzfall gilt

$$z = e^{\beta\mu} \ll 1,$$

bzw. äquivalent hierzu

$$z^{-1} = e^{-\beta\mu} \gg 1.$$

Da auch  $e^{\beta E_i} \geq 1$  ist, gehen im klassischen Grenzfall sowohl die Bose-Einstein- als auch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion über in

$$\bar{n}_i = e^{-\beta(E_i - \mu)}.$$

Wir können diese Verteilungsfunktion aus einer Zustandssumme herleiten, die wir als die Zustandssumme eines (hypothetischen) Maxwell-Boltzmann-Gases betrachten. Wir betrachten

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\vec{n} \\ \sum_i n_i = N}} \frac{1}{N!} \binom{N}{n_1 \ n_2 \ \dots \ n_j \ \dots} \exp[-\beta(E_{\vec{n}} - \mu N)].$$

Ohne den Faktor  $1/(N!)$  wäre dies die Zustandssumme eines Systems von unterscheidbaren Teilchen, von denen sich  $n_1$  im Zustand  $E_1$ ,  $n_2$  im Zustand  $E_2$ , ... befinden. In der Quantenmechanik wird ein Zustand ununterscheidbarer Teilchen mit den Besetzungszahlen  $(n_1, n_2, \dots)$  genau einmal gezählt. In der klassischen Physik (und für unterscheidbare Teilchen) würde man einen solchen Zustand mit der Multiplizität

$$\binom{N}{n_1 \ n_2 \ \dots \ n_j \ \dots}$$

zählen. Wir interessieren uns allerdings für ununterscheidbarer Teilchen. Wir werden allerdings sehen, daß der zusätzliche Faktor  $1/(N!)$  notwendig ist, um den Grenzwert der Bose-Einstein- und der Fermi-Dirac-Verteilung zu reproduzieren. Wir werten die Zustandssumme aus:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{\vec{n}} \frac{1}{n_1! n_2! \dots} \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^{\infty} n_i (E_i - \mu) \right] = \sum_{\vec{n}} \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{n_i!} \exp[-\beta n_i (E_i - \mu)] \\ &= \prod_{i=1}^{\infty} \sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{1}{n_i!} \exp[-\beta n_i (E_i - \mu)] = \prod_{i=1}^{\infty} \exp \left( e^{-\beta(E_i - \mu)} \right). \end{aligned}$$

Das großkanonische Potential ergibt sich zu

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z} = -\frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta(E_i - \mu)}.$$

Für die mittlere Teilchenzahl  $\bar{N}$  findet man

$$\bar{N} = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta(E_i - \mu)},$$

und für die mittlere Besetzungszahl  $\bar{n}_i$

$$\bar{n}_i = e^{-\beta(E_i - \mu)}.$$

Diese Verteilungsfunktion wird als die **Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktion** bezeichnet. Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung ist der Grenzwert der Bose-Einstein- und der Fermi-Dirac-Verteilung im Limes

$$e^{\beta\mu} \ll 1.$$

In diesem Limes können wir nun die Formel für die statistische Definition der Entropie in der klassischen Physik

$$S = -k_B \int d^{3N} q d^{3N} p \rho(\vec{q}, \vec{p}) \ln(C_N \rho(\vec{q}, \vec{p})).$$

aus der entsprechenden Formel für die Quantenmechanik

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

herleiten. Wir führen diese Herleitung für ein ideales Quantengas ohne Spinfreiheitsgrade in einem Würfel der Kantenlänge  $L$  durch. Da die Teilchen keinen Spin haben ( $S = 0$ ) handelt es sich um Bosonen, die korrekterweise durch die Bose-Einstein-Statistik beschrieben werden. Der Dichte-Operator ist somit

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z_{BE}} \exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})].$$

Für die Entropie ergibt sich

$$\begin{aligned} S &= -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -\frac{k_B}{Z_{BE}} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} [-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N}) - \ln Z_{BE}] \right\} \\ &= -\frac{k_B}{Z_{BE}} \beta \frac{\partial}{\partial \beta} Z_{BE} + k_B \ln Z_{BE} = k_B \left( 1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_{BE}. \end{aligned}$$

Im Grenzfall  $e^{\beta\mu} \ll 1$  können wir  $Z_{BE}$  durch  $Z_{MB}$  ersetzen und erhalten

$$S \approx k_B \left( 1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_{MB}.$$

Wir definieren nun einen Operator  $\hat{B}$ , der angewandt auf einen Zustand mit den Besetzungszahlen  $(n_1, n_2, \dots)$  den Eigenwert

$$\frac{1}{N!} \begin{pmatrix} N \\ n_1 & n_2 & \dots & n_j & \dots \end{pmatrix} = \frac{1}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots}$$

liefert. Mit Hilfe dieses Operators läßt sich die großkanonische Zustandssumme der Maxwell-Boltzmann-Verteilung als

$$Z_{MB} = \text{Tr} \hat{B} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}$$

schreiben. Der Dichteoperator ist wie bisher

$$\hat{\rho}_{MB} = \frac{1}{Z_{MB}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}$$

und Mittelwerte werden für die Maxwell-Boltzmann-Verteilung durch die Formel

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr}(\hat{B} \hat{\rho}_{MB} \hat{O})$$

berechnet. Wir bestimmen nun

$$\begin{aligned} -k_B \text{Tr}(\hat{B} \hat{\rho}_{MB} \ln \hat{\rho}_{MB}) &= -\frac{k_B}{Z_{MB}} \text{Tr} \left\{ \hat{B} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} [-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N}) - \ln Z_{MB}] \right\} \\ &= k_B \left( 1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_{MB} \approx S. \end{aligned}$$

Somit ergibt sich

$$S \approx -k_B \text{Tr}(\hat{B} \hat{\rho}_{MB} \ln \hat{\rho}_{MB}) = -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\vec{n} \\ \sum_i n_i = N}} \frac{1}{N!} \binom{N}{n_1 \ n_2 \ \dots \ n_j \ \dots} p(\vec{n}) \ln p(\vec{n}).$$

Anstelle über die Besetzungszahlen  $(n_1, n_2, \dots, n_N)$  können wir auch über die Impulseigenzustände  $(v_1, \dots, v_{3N})$  summieren. Hierbei wird der Energieeigenzustand mit den Besetzungszahlen  $(n_1, n_2, \dots, n_N)$  genau um einen Faktor

$$\binom{N}{n_1 \ n_2 \ \dots \ n_N}$$

zu oft gezählt, wir müssen also durch diesen Faktor teilen und erhalten

$$S \approx -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\vec{v}} \frac{1}{N!} p(\vec{v}) \ln p(\vec{v}).$$

Wir nähern nun die Summe durch ein Integral und erhalten

$$\begin{aligned} S &\approx -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N} q \ d^{3N} p}{h^{3N}} p(\vec{q}, \vec{p}) \ln p(\vec{q}, \vec{p}) \\ &= -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N} q \ d^{3N} p \frac{p(\vec{q}, \vec{p})}{N! h^{3N}} \ln \left( N! h^{3N} \frac{p(\vec{q}, \vec{p})}{N! h^{3N}} \right). \end{aligned}$$

Hierbei bezeichnet  $p(\vec{q}, \vec{p})$  eine Wahrscheinlichkeit, während  $\vec{q}$  und  $\vec{p}$  die Koordinaten und die Impulse bezeichnen. Führen wir nun die Notation

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{p(\vec{q}, \vec{p})}{N! h^{3N}}, \quad C_N = N! h^{3N},$$

so ergibt sich die gewünschte Formel

$$S \approx -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N} q \ d^{3N} p \rho(\vec{q}, \vec{p}) \ln (C_N \rho(\vec{q}, \vec{p})).$$

Betrachten wir nun noch den thermodynamischen Limes der Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$\begin{aligned} \Omega &= -\frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta(E_i - \mu)} = -\frac{2zgV}{\sqrt{\pi}\beta\lambda^3} \underbrace{\int_0^{\infty} dx \sqrt{x} e^{-x}}_{\frac{1}{2}\sqrt{\pi}} = -\frac{zgV}{\beta\lambda^3}, \\ \bar{N} &= \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta(E_i - \mu)} = \frac{zgV}{\lambda^3}. \end{aligned}$$

Wir haben also

$$\Omega = -\frac{gk_BTV}{\lambda^3} \begin{cases} g_{5/2}(z) \\ f_{5/2}(z) \\ z \end{cases} \quad \bar{N} = \frac{gV}{\lambda^3} \begin{cases} g_{3/2}(z) & \text{Bose-Einstein} \\ f_{3/2}(z) & \text{Fermi-Dirac} \\ z & \text{Maxwell-Boltzmann} \end{cases}$$

Nun ist  $\Omega = -pV$  und mit  $\delta = \lambda^3/g \cdot (\bar{N}/V)$  findet man in einer Entwicklung in  $\delta$

$$pV = \bar{N}k_B T \begin{cases} 1 - 2^{-\frac{5}{2}}\delta + O(\delta^2) & \text{Bose-Einstein} \\ 1 + 2^{-\frac{5}{2}}\delta + O(\delta^2) & \text{Fermi-Dirac} \\ 1 & \text{Maxwell-Boltzmann} \end{cases}$$

Die Terme  $\mp 2^{-\frac{5}{2}}\delta\bar{N}k_B T$  in der Zustandsgleichung werden als Quantenkorrekturen oder Austauschkorrekturen bezeichnet. Sie haben ihren Ursprung in der Symmetrisierung bzw. Antisymmetrisierung der Wellenfunktion. Die Quantenkorrekturen sind proportional zu  $\hbar^3$ . Die Symmetrisierung führt im Vergleich zum klassischem idealen Gas zu einer Druckverminderung, die Antisymmetrisierung führt im Vergleich zum klassischem idealen Gas zu einer Druckerhöhung.

Bemerkung: Wir haben nun also die Zustandsgleichung des idealen Gases mit Hilfe der statistischen Physik hergeleitet. Als Näherung haben wir den thermodynamischen Limes verwendet, so daß wir die Summation durch ein Integral ersetzen konnten. Betrachten wir darüberhinaus den klassischen Grenzfall (hohe Temperaturen bzw. geringe Dichte), so erhalten wir die Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases  $pV = \bar{N}k_B T$ . Für ideale Quantengase haben wir außerdem die ersten Korrekturen zu dieser Näherung erhalten.

#### 4.4 Die Planck-Verteilung

Wir wollen nun einen wichtigen Spezialfall der Bose-Einstein-Verteilung diskutieren und betrachten ein Photonengas. Photonen sind Bosonen mit Spin 1, sie haben allerdings nur zwei Spinzustände, so daß der Entartungsfaktor  $g = 2$  ist. Der dritte Spinzustand ist aufgrund der Eichinvarianz des elektromagnetischen Feldes verboten. Photonen sind relativistische Teilchen mit Ruhemasse Null. Zwischen Energie und Impuls gilt die Beziehung

$$E = \hbar\omega = c|\vec{p}|.$$

Der Fall  $\vec{p} = \vec{0}$  ist ausgeschlossen: Photonen bewegen sich mit  $|\vec{v}| = c$  und haben daher kein Ruhesystem. Es gilt daher  $E > 0$ .

Weiter gilt für Photonen, daß ihr chemisches Potential gleich Null ist.

Wir betrachten ein Photonengas in einem Würfel der Kantenlänge  $L$ . Für die großkanonische Zustandssumme finden wir

$$\mathcal{Z} = \left[ \prod_{\vec{v} \neq \vec{0}} \frac{1}{1 - e^{-\beta E_{\vec{v}}}} \right]^2, \quad E_{\vec{v}} = \frac{2\pi\hbar c}{L} |\vec{v}|,$$



wobei die Potenz 2 von den zwei Spinzuständen kommt. Für das großkanonische Potential ergibt sich

$$\Omega = -k_B T \ln Z = 2k_B T \sum_{\vec{v} \neq \vec{0}} \ln \left( 1 - e^{-\beta E_{\vec{v}}} \right).$$

Wir ersetzen die Summation durch eine Integration

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{2Vk_B T}{h^3} \int d^3 p \ln \left( 1 - e^{-\beta E_{\vec{p}}} \right) = \frac{8\pi V k_B T}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln \left( 1 - e^{-\frac{cp}{k_B T}} \right) \\ &= \frac{8\pi V (k_B T)^4}{h^3 c^3} \int_0^\infty dx x^2 \ln \left( 1 - e^{-x} \right) = \frac{V (k_B T)^4}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty dx x^2 \ln \left( 1 - e^{-x} \right) \end{aligned}$$

Das Integral berechnet sich wie folgt

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx x^2 \ln \left( 1 - e^{-x} \right) &= \frac{1}{3} \int_0^\infty dx \left( \frac{d}{dx} x^3 \right) \ln \left( 1 - e^{-x} \right) = -\frac{1}{3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ &= -\frac{1}{3} \Gamma(4) \zeta(4) = -2 \zeta(4) = -\frac{\pi^4}{45}. \end{aligned}$$

Somit erhalten wir

$$\Omega = -\frac{V (k_B T)^4 \pi^2}{(\hbar c)^3} \frac{\pi^2}{45} = -\frac{4\sigma}{3c} V T^4, \quad \sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2}$$

$\sigma$  bezeichnet man als die Stefan-Boltzmann-Konstante. Für die Entropie erhalten wir

$$S = -\left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sigma}{3c} V T^3.$$

Die innere Energie ergibt sich zu (chemisches Potential  $\mu = 0$ )

$$U = \Omega + TS = \frac{4\sigma}{c} V T^4.$$

Für den Druck erhalten wir

$$p = -\left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_T = \frac{4\sigma}{3c} T^4.$$

Betrachten wir nun die Ergebnisse für den Druck und die innere Energie, so finden wir die Beziehung

$$pV = \frac{1}{3} U.$$

Zum Vergleich: Für ein ideales Gas hat man die Beziehung

$$pV = \frac{2}{3}U.$$

Die Beziehung  $pV = U/3$  ist für das frühe Universum, in dem es von Strahlung dominiert wurde, von Bedeutung.

Wir leiten noch das Plancksche Strahlungsgesetz her. Aus der mittleren Besetzungszahl

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{E_i}{k_B T}} - 1}$$

folgt für die besetzten Zustände in  $d^3 p$

$$\bar{n}_i \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} d^3 p$$

und mit  $d^3 p = 4\pi p^2 dp$  und  $p = \hbar\omega/c$  für die besetzten Zustände in  $d\omega$

$$\bar{n}_i \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}.$$

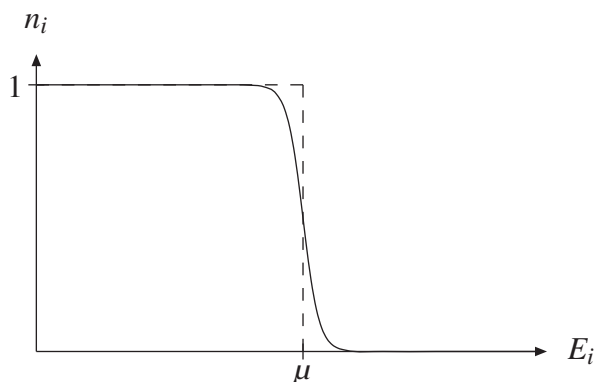
Die spektrale Energiedichte  $u(\omega)$  ist durch Energie pro Volumen- und Frequenzeinheit definiert. Man erhält sie aus dem obigen Ausdruck durch Multiplikation mit  $\hbar\omega/V/d\omega$ :

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}.$$

Dies ist das **Plancksche Strahlungsgesetz**.

## 4.5 Die Fermi-Fläche

Wir diskutieren nun das Verhalten der idealen Quantengase bei tiefen Temperaturen. Fermionen und Bosonen zeigen bei tiefen Temperaturen ein stark unterschiedliches Verhalten. Wir beginnen mit der Diskussion des Tieftemperaturverhaltens von Fermionen. Es läßt sich zeigen, daß für tiefe Temperaturen das chemische Potential von Fermionen positiv ist. Wir betrachten für tiefe Temperaturen die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion  $n_i$  als Funktion der Energie  $E_i$ :



Die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion geht im Grenzfalle  $T \rightarrow 0$  über in eine Stufenfunktion

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T}(E_i - \mu)} + 1} = \theta\left(\frac{\mu - E_i}{\mu}\right).$$

Es sind also nur die Energieniveaus mit  $E_i < \mu$  besetzt. Wir bezeichnen die Grenzenergie als **Fermi-Energie**

$$E_F = \mu.$$

Betrachten wir nicht-relativistische Teilchen, so gilt die Energie-Impuls-Beziehung

$$E = \frac{|\vec{p}|^2}{2m},$$

und wir definieren im nicht-relativistischen Falle den **Fermi-Impuls** durch

$$p_F = \sqrt{2mE_F}.$$

Ebenso definiert man die **Fermi-Temperatur** durch

$$T_F = \frac{E_F}{k_B}.$$

Unter der **Fermi-Fläche** versteht man im Impulsraum alle Punkte  $\vec{p}$ , so daß

$$|\vec{p}| = p_F.$$

Wir wollen diese Größen noch mit Teilchenzahl und Volumen in Beziehung setzen. Wir haben

$$\bar{N} = g \sum_{|\vec{p}| \leq p_F} 1 = g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \theta\left(\frac{p_F - |\vec{p}|}{p_F}\right) = \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} dp p^2 = \frac{4\pi g V p_F^3}{3(2\pi\hbar)^3} = \frac{g V p_F^3}{6\pi^2 \hbar^3},$$

und somit ist

$$p_F = \hbar \left( \frac{6\pi^2 \bar{N}}{g V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

und

$$E_F = \mu = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2 \bar{N}}{g V} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

Für das großkanonische Potential gilt

$$\begin{aligned} \Omega &= -\frac{g k_B T V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) = -\frac{4g k_B T V}{3\sqrt{\pi} \lambda^3} \int_0^\infty dx \frac{x^{\frac{3}{2}}}{z^{-1} e^x + 1} = -\frac{4g V}{3\sqrt{\pi} \lambda^3 (k_B T)^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty dE E^{\frac{3}{2}} n(E) \\ &= -\bar{N} E_F^{-\frac{3}{2}} \int_0^\infty dE E^{\frac{3}{2}} n(E), \end{aligned}$$

wobei

$$n(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}.$$

Für kleine Temperaturen erhalten wir in führender Ordnung

$$\Omega = -\bar{N}E_F^{-\frac{3}{2}} \int_0^{E_F} dE E^{\frac{3}{2}} = -\frac{2}{5}\bar{N}E_F.$$

Die führende Ordnung für kleine Temperaturen ist der Term für  $T = 0$ . Wir berechnen noch den ersten Korrekturterm: Für kleine Temperaturen können wir für ein Integral der Form

$$I = \int_0^{\infty} dE f(E)n(E)$$

die folgende Näherung machen ( $E_F = \mu$ ):

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{E_F} dE f(E) + \int_0^{\infty} dE f(E) \left[ n(E) - \theta\left(\frac{\mu-E}{k_B T}\right) \right] \\ &\approx \int_0^{E_F} dE f(E) + \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E) \left[ n(E) - \theta\left(\frac{\mu-E}{k_B T}\right) \right]. \end{aligned}$$

Wir setzen nun

$$y = \frac{E-\mu}{k_B T}$$

und entwickeln  $f(E)$  um  $E = \mu$ :

$$f(E) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(\mu) (E-\mu)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(\mu) (y k_B T)^n.$$

Die Funktion

$$\frac{1}{e^y + 1} - \theta(-y)$$

ist antisymmetrisch bezüglich  $y \leftrightarrow (-y)$ . Daher tragen von der Taylorentwicklung von  $f(E)$  nur die ungeraden Terme bei. Wir erhalten

$$I \approx \int_0^{E_F} dE f(E) + 2 \sum_{n=1,3,\dots}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(\mu) (k_B T)^{n+1} \int_0^{\infty} dy \frac{y^n}{e^y + 1}.$$

Es ist

$$\int_0^{\infty} dy \frac{y}{e^y + 1} = \frac{\pi^2}{12}$$

und somit erhalten wir für  $\Omega$  indem wir in der Taylorentwicklung nur den Term  $n = 1$  mitnehmen

$$\begin{aligned} \Omega &= -\bar{N}E_F^{-\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} dE E^{\frac{3}{2}} n(E) \\ &\approx -\bar{N}E_F^{-\frac{3}{2}} \int_0^{E_F} dE E^{\frac{3}{2}} - 2\bar{N}E_F^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{3}{2}E_F^{\frac{1}{2}}\right) (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{12} = -\frac{2}{5}\bar{N}E_F - \frac{\pi^2}{4}\bar{N}E_F \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2. \end{aligned}$$

Der Term proportional zu  $T^2$  ist der erste Korrekturterm gegenüber dem Ergebnis für  $T = 0$ .

## 4.6 Die Bose-Einstein-Kondensation

Wir betrachten nun ein Bosonengas im Tieftemperaturbereich. Wir betrachten nicht-relativistische Teilchen mit Spin Null, so daß  $g = 1$  ist. Die Energie des Grundzustands sei  $E_1 = 0$ . Die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion für den Grundzustand ist somit

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{z^{-1} - 1} = \frac{z}{1 - z}.$$

Bei der Herleitung der Bose-Einstein-Verteilung haben wir  $\mu < E_1$  und mit  $E_1 = 0$

$$z < 1$$

vorausgesetzt. Im Grenzfall  $z \rightarrow 1$  haben wir

$$\lim_{z \rightarrow 1} \bar{n}_1 = \infty.$$

Wir erwarten also, daß der Grundzustand im Grenzfall  $z \rightarrow 1$  makroskopisch besetzt wird.

Für die Fugazität gilt mit  $\mu < 0$  und  $T > 0$

$$z = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \in [0, 1].$$

Wir betrachten nun  $(T, V, \bar{N})$  als unabhängige Variablen (d.h. anstelle des chemischen Potentials  $\mu$  nehmen wir die Teilchenzahl  $\bar{N}$  als unabhängige Variable) und leiten eine Beziehung zwischen der Fugazität  $z$  und  $(T, V, \bar{N})$  her. Für  $z < 1$  ergab sich die mittlere Teilchenzahl zu

$$\bar{N} = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z).$$

Somit gilt für die Größe  $\delta = \lambda^3 \bar{N}/V$

$$\delta = g_{3/2}(z).$$

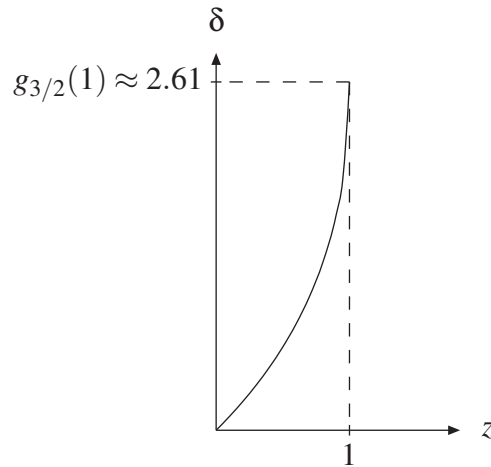
Aus der Definition der thermischen Wellenlänge erhalten wir

$$\delta = \lambda^3 \frac{\bar{N}}{V} = \frac{\bar{N}}{V} \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}}$$

und somit die Beziehung

$$g_{3/2}(z) = \frac{h^3}{(2\pi m k_B)^{3/2}} \frac{\bar{N}}{V} \frac{1}{T^{3/2}}.$$

Dies ist die gesuchte (implizite) Beziehung zwischen  $z$  und  $(T, V, \bar{N})$ . Wir wissen bereits aus dem klassischen Limes, daß  $T \rightarrow \infty$  den Wert  $z \rightarrow 0$  impliziert. Wir betrachten für  $z \in [0, 1]$  den Graph  $\delta(z) = g_{3/2}(z)$ :



Wegen

$$\delta = \lambda^3 \frac{\bar{N}}{V} = \frac{\bar{N}}{V} \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \sim T^{-3/2}$$

nimmt die Größe  $\delta$  bei einer Erniedrigung der Temperatur zu, bis der Maximalwert  $g_{3/2}(1) \approx 2.61$  erreicht wird. Der Maximalwert wird bereits bei einer endlichen Temperatur  $T_c$  erreicht, die wir als die **kritische Temperatur**  $T_c$  bezeichnen:

$$\delta_c = \frac{\bar{N}}{V} \lambda_c^3 = \frac{\bar{N}}{V} \frac{h^3}{(2\pi m k_B T_c)^{3/2}} = g_{3/2}(1).$$

Auflösen nach  $T_c$  liefert

$$T_c = \frac{2\pi \hbar^2}{m k_b} \left( \frac{1}{g_{3/2}(1)} \frac{\bar{N}}{V} \right)^{2/3}.$$

Wir betrachten nun den Fall  $z \rightarrow 1$ . In diesem Fall müssen wir bei der Ersetzung der Summe aller Zustände durch ein Integral sorgfältiger sein. Wir behandeln den Grundzustand separat. Für die mittlere Teilchenzahl schreiben wir

$$\bar{N} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta E_i} - 1} = \frac{z}{1-z} + \sum_{i=2}^{\infty} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta E_i} - 1}.$$

Im zweiten Term können wir wie gewohnt die Summe durch ein Integral ersetzen.

$$\sum_{i=2}^{\infty} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta E_i} - 1} = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z),$$

daß Integral um  $\vec{p} = 0$  liefert im thermodynamischen Limes einen verschwindenden Beitrag zur Teilchendichte  $\bar{N}/V$ . Dies sieht man wie folgt

$$\frac{2}{\sqrt{\pi} \lambda^3} \int_0^{\frac{\lambda^2}{L^2}} dx \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi} \lambda^3} \int_0^{\frac{\lambda^2}{L^2}} \frac{dx}{\sqrt{x}} = \frac{4}{\sqrt{\pi} \lambda^2} \frac{1}{L}.$$

Wir erhalten also

$$\bar{N} = \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z),$$

und mit Hilfe der Definition der kritischen Temperatur

$$\bar{N} = \frac{z}{1-z} + \bar{N} \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)}.$$

Für  $T > T_c$  ist  $z < 1$  und der erste Term ist endlich und kann gegenüber  $\bar{N}$  vernachlässigt werden und die Formel reduziert sich auf den bereits bekannten Ausdruck  $\bar{N} = g_{3/2}(z) V / \lambda^3$ . Insbesondere ist

$$\lim_{\bar{N} \rightarrow \infty} \frac{\bar{n}_1}{\bar{N}} = 0$$

Für  $T < T_c$  ist

$$z = 1 - O\left(\frac{1}{\bar{N}}\right),$$

und wir können im zweiten Term  $g_{3/2}(z)$  durch  $g_{3/2}(1)$  nähern. Wir finden also für die Besetzungszahl des Grundzustandes

$$\bar{n}_1 = \frac{z}{1-z} = \bar{N} \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right), \quad T < T_c$$

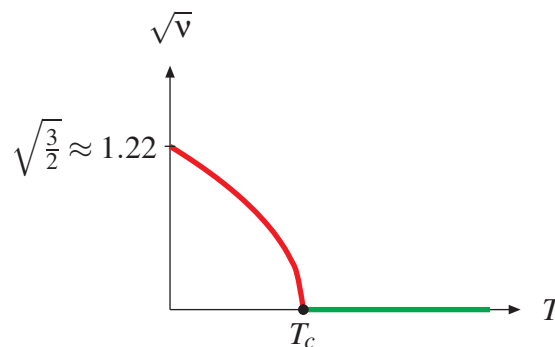
Wir führen noch den **Ordnungsparameter**

$$\sqrt{v} = \sqrt{\frac{\bar{n}_1}{\bar{N}}}$$

ein. In der Umgebung der kritischen Temperatur  $T_c$  gilt dann

$$\sqrt{v} = \begin{cases} 0 & T > T_c, \\ \sqrt{\frac{3}{2}} \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)^{\frac{1}{2}} & T < T_c. \end{cases}$$

Wir sehen also, daß der Ordnungsparameter oberhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  gleich Null ist, während er unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  ungleich Null ist. Dieses Phänomen tritt bei einem **Phasenübergang** auf. Wir betrachten noch den Graphen des Ordnungsparameters als Funktion von  $T$ :



Bemerkung: Die obige Diskussion bezieht sich auf drei Raumdimensionen. Das Auftreten eines Phasenüberganges ist von der Anzahl der Raumdimensionen abhängig. Für die Bose-Einstein-Kondensation tritt ein Phasenübergang für  $D \geq 3$  auf. Für  $D \in \{1, 2\}$  tritt kein Phasenübergang auf. Dies sieht man wie folgt: Wir wiederholen die Herleitung nun allgemein in  $D$  Raumdimensionen. Die Hilfsgröße  $\delta$  ist nun gegeben durch

$$\delta = \frac{1}{g} \frac{\bar{N}}{V} \lambda^D,$$

wobei  $V$  nun das  $D$ -dimensionale Volumen bezeichnet. Wie zuvor ist die thermische Wellenlänge durch

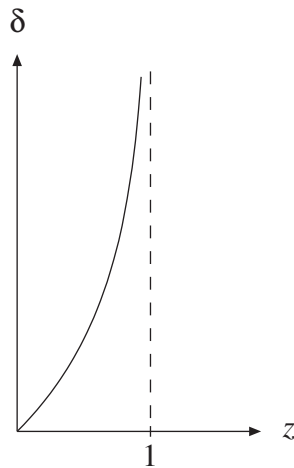
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

gegeben. Die Größe  $\delta$  ist dimensionslos. Wiederholt man die Rechnung, so findet man in  $D$  Raumdimensionen

$$\delta = g_{D/2}(z).$$

Betrachten wir nun  $D = 2$  und hier den Graphen für die Funktion  $g_1(z)$  im Intervall  $z \in [0, 1]$ :





Die Funktion  $\delta = g_1(z)$  divergiert für  $z \rightarrow 1$ . Da für  $D = 2$  und  $g = 1$  sich aus der Definition von  $\delta$  der Zusammenhang

$$\delta = \frac{\bar{N}}{V} \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}}$$

ergibt, wird der Wert  $z = 1$  nur im Grenzfall  $T = 0$  erreicht. Es gibt also keine von Null verschiedene kritische Temperatur  $T_c$ , bei der bereits  $z = 1$  erreicht wird. Daher tritt kein Phasenübergang auf. Die Argumentation für  $D = 1$  verläuft analog.

## 5 Phasenübergänge

Wir betrachten nun die Physik der Phasenübergänge. Wir haben bereits im letzten Abschnitt durch die Bose-Einstein-Kondensation einen Phasenübergang kennengelernt.

In Abhängigkeit von einem oder mehreren Kontrollparametern liegt ein System in einer oder mehreren verschiedenen Phasen vor. Als **Kontrollparameter** werden wir oft, aber nicht ausschließlich, die Temperatur  $T$  betrachten. Verwenden wir die Temperatur als Kontrollparameter, so bezeichnen wir den Wert, an dem der Phasenübergang stattfindet mit  $T_c$  (kritische Temperatur). Oft ist es möglich, Observablen anzugeben, die die einzelnen Phasen des Systems unterscheiden können. Solche Observablen werden als **Ordnungsparameter** bezeichnet. Beispiele hierfür sind die Magnetisierung oder die bereits oben erwähnte Besetzung des Grundzustandes im idealen Bosongas.

Die Phasenübergänge werden nach Ehrenfest wie folgt klassifiziert: Wir betrachten ein thermodynamisches Potential und dessen Ableitungen. Bei einem **Phasenübergang  $n$ -ter Ordnung** ist mindestens eine der  $n$ -ten Ableitungen des thermodynamischen Potentials nicht stetig und alle niedrigeren Ableitungen stetig. Die nicht-stetige Ableitung kann im betrachteten Punkte entweder eine Diskontinuität oder eine Singularität haben.

Bei einem Phasenübergang erster Ordnung ist also eine der ersten Ableitungen nicht stetig. Phasenübergänge zweiter und höherer Ordnung werden auch als **kontinuierliche Phasenübergänge** oder **kritische Punkte** bezeichnet. Die Unterteilung in Phasenübergänge erster Ordnung und kontinuierliche Phasenübergänge ist die moderne Klassifizierung. In Phasenübergängen erster Ordnung ist der Ordnungsparameter am kritischen Punkt nicht stetig und spring üblicherweise von Null auf einen endlichen Wert. In kontinuierlichen Phasenübergängen ist der Ordnungsparameter am kritischen Punkt stetig (aber nicht notwendigerweise differenzierbar), wobei er in der einen Phase identisch Null ist und in der anderen Phase vom kritischen Punkt weg ansteigt.

Phasenübergänge treten in Systemen mit einer **unendlichen Anzahl an Freiheitsgraden** auf. Beispielsweise betrachtet man im thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  und  $N/V = \text{const}$  Systeme mit unendlich vielen Freiheitsgraden. Phasenübergänge treten nicht in Systemen mit einer endlichen Anzahl an Freiheitsgraden auf. Bei diesen Systemen ist die Zustandssumme immer eine analytische Funktion der Parameter. Die Nicht-Analytizität ergibt sich durch den Grenzwert  $N \rightarrow \infty$ .

Ein Phasenübergang kann mit der **Brechung der Symmetrie des Systems** oder mit der **Brechung der Ergodizität** verbunden sein.

Die **Gibbsche Phasenregel**: Wie bereits erwähnt kann ein System in Abhängigkeit der Kontrollparameter sich in einer oder mehreren Phasen befinden. Betrachten wir ein System, in dem nur ein Paar mechanischer Variablen vorliegt, also beispielsweise  $(Y, X) = (-p, V)$ . Weiter wollen wir annehmen, daß nur eine Teilchensorte vorliegt. Wir können also die Temperatur  $T$ , den Druck  $p$  und die Teilchenzahl  $N$  als unabhängige Variablen nehmen. Das chemische Potential

$\mu$  ist dann eine Funktion dieser Variablen. Da das chemische Potential eine intensive Größe ist, kann es nur von den intensiven Variablen  $T$  und  $p$ , aber nicht von der extensiven Variablen  $N$  abhängen:

$$\mu = \mu(T, p).$$

Nehmen wir zunächst an, daß im System für gegebene Werte der Temperatur  $T$  und des Druckes  $p$  zwei Phasen koexistieren. Die beiden Phasen müssen sich im Gleichgewicht befinden. Nun wissen wir aber bereits, daß für zwei Teilsysteme, die sich im Gleichgewicht befinden, alle intensiven Variablen gleich sind. Neben der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  müssen insbesondere die chemischen Potentiale  $\mu^{(1)}$  und  $\mu^{(2)}$  der beiden Phasen gleich sein. Da die chemischen Potentiale nur Funktionen der intensiven Variablen  $T$  und  $p$  sind, haben wir also

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

Diese Gleichung definiert eine Funktion

$$p = p(T),$$

so daß die zwei Phasen im  $p$ - $T$ -Diagramm entlang der Linie  $p = p(T)$  koexistieren können. Bei drei Phasen muß für die chemischen Potentiale gelten

$$\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p) = \mu^{(3)}(T, p).$$

Dies definiert einen Punkt im  $p$ - $T$ -Diagramm. (Die Gleichungen definieren zwei Kurven, und die Lösung ist der Schnittpunkt der beiden Kurven.) Würden vier Phasen vorliegen, so hätten wir das Gleichungssystem

$$\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p) = \mu^{(3)}(T, p) = \mu^{(4)}(T, p).$$

Im Allgemeinen hat dieses Gleichungssystem keine Lösung für  $p$  und  $T$ . Die Gleichungen definieren drei Kurven. Im einfachsten Fall, in dem die drei Kurven drei Geraden entsprechen ist es offensichtlich, daß sich drei Geraden im Allgemeinen nicht in einem Punkt schneiden. Wir folgern also, daß vier Phasen im Allgemeinen nicht gleichzeitig koexistieren können.

Dies läßt sich auch auf mehrere Teilchensorten verallgemeinern. Wir betrachten ein System mit  $l$  verschiedenen Teilchensorten. Die chemischen Potentiale  $\mu_j^{(i)}$  der einzelnen Teilchensorten  $j$  in der Phase  $(i)$  können nun neben der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  auch von den relativen Anteilen

$$\eta_j^{(i)} = \frac{N_j^{(i)}}{N^{(i)}}, \quad N^{(i)} = \sum_j N_j^{(i)},$$

der einzelnen Teilchensorten abhängen. Die Verhältnisse  $\eta_j^{(i)}$  sind intensive Größen. Da sich die relativen Anteile der Teilchensorten pro Phase zu Eins addieren, haben wir also pro Phase

$(l - 1)$  zusätzliche Variablen. Nehmen wir an, daß im System  $r$  Phasen koexistieren. Für jede Teilchensorte muß das chemische Potential in allen Phasen gleich sein:

$$\mu_1^{(1)}(T, p, \eta_1^{(1)}, \dots, \eta_{l-1}^{(1)}) = \mu_1^{(2)}(T, p, \eta_1^{(2)}, \dots, \eta_{l-1}^{(2)}) = \dots = \mu_1^{(r)}(T, p, \eta_1^{(r)}, \dots, \eta_{l-1}^{(r)}),$$

...                      ...

$$\mu_l^{(1)}(T, p, \eta_1^{(1)}, \dots, \eta_{l-1}^{(1)}) = \mu_l^{(2)}(T, p, \eta_1^{(2)}, \dots, \eta_{l-1}^{(2)}) = \dots = \mu_l^{(r)}(T, p, \eta_1^{(r)}, \dots, \eta_{l-1}^{(r)}).$$

Dies sind  $l(r - 1)$  Gleichungen für  $2 + r(l - 1)$  Unbekannte. Um eine Lösung zu erhalten, soll das Gleichungssystem nicht überbestimmt sein. Wir fordern also, daß die Anzahl der Gleichungen kleiner oder gleich der Anzahl der Unbekannten ist:

$$l(r - 1) \leq 2 + r(l - 1).$$

Aufgelöst ergibt dies

$$r \leq 2 + l,$$

d.h. die Anzahl  $r$  der Phasen, die koexistieren können ist maximal  $(2 + l)$ .

Betrachten wir nun ein System mit den unabhängigen Variablen  $T$ ,  $\vec{Y}$  und  $\vec{N}$ . Das relevante thermodynamische Potential ist in diesem Fall die Gibbsche freie Enthalpie  $G(T, \vec{Y}, \vec{N})$ . An einem Phasenübergang, der bei einem bestimmten Wert der Parameter  $T$ ,  $\vec{Y}$ ,  $\vec{N}$  auftritt, ist die Gibbsche freie Enthalpie stetig. Nun ist

$$G = \sum_j \mu_j N_j.$$

Wir haben bereits gesehen, daß auch die chemischen Potentiale  $\mu_j$  am Phasenübergang stetig sind. Somit sind auch die partiellen Ableitungen

$$\left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, \vec{Y}, N_{j \neq i}} = \mu_i$$

am Phasenübergang stetig. Keine Aussage kann allerdings über die partiellen Ableitungen

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\vec{Y}, \vec{N}} = -S, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial Y_i} \right)_{T, Y_{j \neq i}, \vec{N}} = -X_i,$$

gemacht werden.

## 5.1 Phasenübergänge erster Ordnung

Wir betrachten wieder ein System mit den unabhängigen Variablen  $T$ ,  $\vec{Y}$  und  $\vec{N}$ . Bei einem Phasenübergang erster Ordnung ist mindestens eine der partiellen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\vec{Y},\vec{N}} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial Y_i}\right)_{T,Y_{j \neq i},\vec{N}} = -X_i,$$

nicht stetig. Betrachten wir den Fall, daß  $\partial G/\partial T$  nicht stetig ist. In diesem Fall ist die Entropie in den beiden Phasen unterschiedlich:

$$\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)} = \left(\frac{\partial G^{(1)}}{\partial T}\right)_{\vec{Y},\vec{N}} - \left(\frac{\partial G^{(2)}}{\partial T}\right)_{\vec{Y},\vec{N}} \neq 0.$$

Somit gilt auch für die Enthalpie  $H$ , die mit der Gibbschen freien Enthalpie  $G$  mittels  $H = G + TS$  zusammenhängt:

$$\Delta H = H^{(2)} - H^{(1)} = T \Delta S \neq 0.$$

$\Delta H$  wird als **latente Wärme** bezeichnet.

Betrachten wir nun ein System mit einem Paar mechanischer Variablen  $(Y, X) = (-p, V)$  und bei konstanter Teilchenzahl. Die Gibbsche freie Enthalpie ist bei einem Phasenübergang stetig. Somit gilt entlang der Koexistenzkurve zweier Phasen

$$dG^{(1)} = dG^{(2)}.$$

Nun ist

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

und bei konstanter Teilchenzahl folgt somit

$$-S^{(1)}dT + V^{(1)}dp = -S^{(2)}dT + V^{(2)}dp,$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{koexistenz}} = \frac{S^{(2)} - S^{(1)}}{V^{(2)} - V^{(1)}} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}.$$

Diese Gleichung wird als **Clausius-Clapeyron-Gleichung** bezeichnet.

## 5.2 Kontinuierliche Phasenübergänge

Wir betrachten nun kontinuierliche Phasenübergänge. Als Standardfall nehmen wir die Temperatur  $T$  als Kontrollparameter und betrachten die Annäherung an einen kritischen Punkt bei der Temperatur  $T_c$ . Wir setzen

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c}.$$

Es zeigt sich, daß sich viele physikalisch relevante Größen in der Umgebung von  $\tau = 0$  durch Potenzgesetze beschreiben lassen, wobei unterschiedliche Potenzen bei Annäherung an den kritischen Punkt von oben und unten zugelassen sind. Um dies exakter fassen zu können definieren wir den **kritischen Exponenten**  $\lambda$  einer Funktion  $f(\tau)$  durch

$$\lambda = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{d \ln f(\tau)}{d \ln \tau}.$$

Gilt für eine Funktion  $f(\tau)$  in der Umgebung von  $\tau = 0$

$$f(\tau) = c_1 \tau^{\lambda_1} + c_2 \tau^{\lambda_2} + c_3 \tau^{\lambda_3} + \dots, \quad \lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3 < \dots,$$

wobei die  $\lambda_i$  nicht notwendigerweise ganze Zahlen sein müssen, so ist

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{d \ln f(\tau)}{d \ln \tau} &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{d}{d \ln \tau} \ln \left( c_1 e^{\lambda_1 \ln \tau} + c_2 e^{\lambda_2 \ln \tau} + \dots \right) \\ &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{c_1 \lambda_1 e^{\lambda_1 \ln \tau} + c_2 \lambda_2 e^{\lambda_2 \ln \tau} + \dots}{c_1 e^{\lambda_1 \ln \tau} + c_2 e^{\lambda_2 \ln \tau} + \dots} = \lambda_1. \end{aligned}$$

Ist der kritische Exponent positiv, so geht die Funktion bei Annäherung an  $T_c$  gegen Null, ist der kritische Exponent negativ, so divergiert die Funktion bei Annäherung an  $T_c$ . Der Fall eines kritischen Exponentens gleich Null muß gesondert behandelt werden. Offensichtlich ist der kritische Exponent einer Funktion

$$f(\tau) = c_0 + c_1 \tau + O(\tau^2), \quad c_0 \neq 0,$$

gleich Null:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{d}{d \ln \tau} \ln \left( c_0 + c_1 e^{\ln \tau} + \dots \right) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{c_1 e^{\ln \tau} + \dots}{c_0 + c_1 e^{\ln \tau} + \dots} = 0.$$

Andererseits hat auch eine Funktion der Form

$$g(\tau) = c \ln(\tau)$$

einen kritischen Exponenten Null:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{d}{d \ln \tau} \ln(c \ln(\tau)) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{c}{c \ln(\tau)} = 0.$$

Der kritische Exponent Null unterscheidet also nicht zwischen den Fällen, in denen einerseits die Funktion gegen einen konstanten Wert strebt und andererseits logarithmisch divergiert.

Empirisch zeigt sich, daß das Verhalten unterschiedlicher Systeme wie z.B. Gas-Flüssigkeiten-gemische und ferromagnetische Materialien in der Nähe eines kritischen Punktes durch gleiche kritische Exponenten beschrieben wird. Dieses Phänomen wird als **Universalität** bezeichnet. Die

kritischen Exponenten hängen also nicht von den genauen Einzelheiten eines Systems ab, sondern nur von wenigen Eigenschaften wie Raumdimension, Symmetrie des Ordnungsparameters, Zahl der Komponenten, Reichweite der Wechselwirkung, etc..

Desweiteren findet man empirisch, daß in der Nähe eines kritischen Punktes diese Systeme ein **Skalenverhalten** zeigen: Dieser Begriff soll erklärt werden. Betrachten wir zunächst eine Funktion  $f(x)$  einer Variablen  $x$ . Wir bezeichnen diese Funktion als **homogen** vom Grad  $p$ , falls gilt

$$f(\lambda x) = \lambda^p f(x), \quad \forall x, \quad \lambda \neq 0.$$

Man sieht sofort, daß in diesem Fall  $f(x)$  eine Potenzfunktion ist

$$f(x) = x^p f(1).$$

Wir können die Bedingung an die Homogenität auch wie folgt schreiben:

$$f\left(\lambda^{\frac{1}{p}} x\right) = \lambda f(x).$$

Wir verallgemeinern diese Bedingung nun auf Funktionen zweier Variablen und bezeichnen eine Funktion  $f(x,y)$  als eine **verallgemeinerte homogene Funktion vom Grad  $(p,q)$** , falls gilt

$$f\left(\lambda^{\frac{1}{p}} x, \lambda^{\frac{1}{q}} y\right) = \lambda f(x,y).$$

In diesem Fall gilt

$$f(x,y) = y^q f\left(\frac{x}{y^{\frac{q}{p}}}, 1\right),$$

und wir sagen, daß  $f$  ein Skalenverhalten zeigt: Neben dem Vorfaktor  $y^q$  hängt  $f$  nur vom Verhältniss

$$\frac{x}{y^{\frac{q}{p}}}$$

ab.

Physikalisch interpretiert man das Skalenverhalten wie folgt: In der Nähe eines kritischen Punktes werden mikroskopische Längenskalen wie z.B. der Gitterabstand irrelevant. Die einzige relevante Längenskala ist die Korrelationslänge von Fluktuationen, welche bei Annäherung an den kritischen Punkt anwächst und gegen Unendlich strebt. Die Korrelationslänge von Fluktuationen gibt die Ausdehnung von Gebieten an, in denen der Ordnungsparameter den gleichen Wert hat. Ein Beispiel hierfür sind die Weißschen Bezirke in Ferromagneten. Das System kann hierbei durch eine effektive Wechselwirkung zwischen den einzelnen Gebieten beschrieben werden, die mikroskopischen Wechselwirkungen innerhalb der einzelnen Gebiete können vernachlässigt

werden. Die Korrelationslänge divergiert bei Annäherung an den kritischen Punkt. Als kritischen Exponenten der Korrelationslänge verwendet man üblicherweise die Schreibweise

$$l_{\text{corr}} = c|\tau|^{-\nu}.$$

Am kritischen Punkt ist die Korrelationslänge unendlich. Es existiert daher für das System keine ausgezeichnete Längenskala mehr. Dies impliziert die Skaleninvarianz des Systems und erklärt damit auch das Skalenverhalten.

## 5.3 Ginzburg-Landau-Theorie

### 5.3.1 Molekularfeldnäherung

Wir betrachten nun ein einfaches Modell für einen Phasenübergang zweiter Ordnung. In diesem Zusammenhang wollen wir auch die Brechung der Symmetrie eines Systems betrachten. Sei  $\phi$  ein thermodynamisches Potential (z.B. die freie Energie oder die Gibbsche freie Enthalpie). Wir wollen annehmen, daß der Ordnungsparameter durch einen Vektor  $\vec{\eta}$  gegeben ist, dies kann zum Beispiel die Magnetisierung sein. Das thermodynamische Potential ist eine skalare Größe und kann daher nur vom Betragsquadrat  $\vec{\eta}^2 = |\vec{\eta}|^2$ , aber nicht von der Richtung des Vektors  $\vec{\eta}$  abhängen. In der Nähe des kritischen Punktes ist der Ordnungsparameter identisch Null in der einen Phase und klein in der anderen Phase. Wir können daher das thermodynamische Potential in der Größe  $|\vec{\eta}|^2$  entwickeln:

$$\phi(T, |\vec{\eta}|) = \phi_0(T) + \alpha_2(T) |\vec{\eta}|^2 + \alpha_4(T) |\vec{\eta}|^4 + \dots$$

Betrachten wir nun also ein Modell, in dem das thermodynamische Potential durch die ersten drei Terme gegeben ist:

$$\phi(T, |\vec{\eta}|) = \phi_0(T) + \alpha_2(T) |\vec{\eta}|^2 + \alpha_4(T) |\vec{\eta}|^4.$$

Da das thermodynamische Potential ein absolutes Minimum haben soll, fordern wir

$$\alpha_4(T) > 0.$$

Für ein Extremum muß gelten

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \phi}{\partial |\vec{\eta}|} \right)_T &= 0, \\ 2\alpha_2 |\vec{\eta}| + 4\alpha_4 |\vec{\eta}|^3 &= 0, \\ |\vec{\eta}| \left( \alpha_2 + 2\alpha_4 |\vec{\eta}|^2 \right) &= 0, \end{aligned}$$

also entweder

$$|\vec{\eta}| = 0 \quad \text{oder} \quad |\vec{\eta}| = \sqrt{\frac{-\alpha_2}{2\alpha_4}}.$$

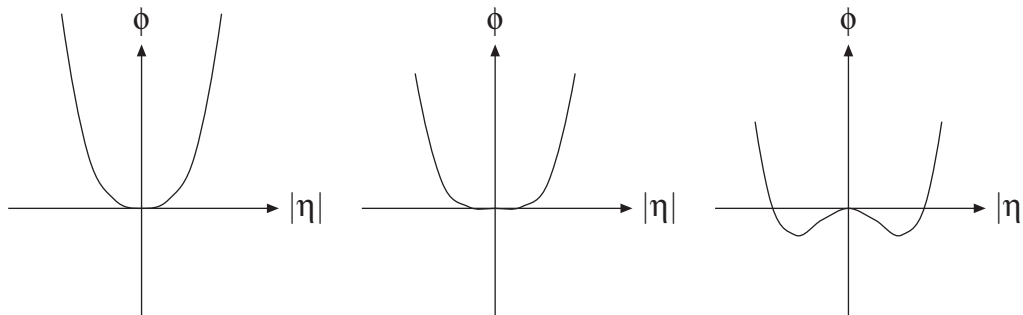


Ein Minimum liegt vor, falls

$$\left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial |\vec{\eta}|^2} \right)_T > 0,$$

$$2\alpha_2 + 12\alpha_4 |\vec{\eta}|^2 > 0.$$

Wir fordern nun, daß für  $T > T_c$  das Minimum durch  $|\vec{\eta}| = 0$  gegeben ist. Dies impliziert  $\alpha_2(T) > 0$  für  $T > T_c$ . Andererseits verlangen wir auch, daß das Minimum für  $T < T_c$  durch  $|\vec{\eta}| = \sqrt{(-\alpha_2)/(2\alpha_4)}$  gegeben ist. Dies impliziert  $\alpha_2(T) < 0$  für  $T < T_c$ . Die Fälle  $\alpha_2 > 0$ ,  $\alpha_2 = 0$  und  $\alpha_2 < 0$  sind in der folgenden Abbildung skizziert:



Für  $\alpha_2 < 0$  erhalten wir im Minimum einen von Null verschiedenen Wert für  $|\vec{\eta}|$ . Dies wird als **spontane Symmetriebrechung** bezeichnet.

Entwickeln wir  $\alpha_2(T)$  um  $T = T_c$  in eine Taylorreihe, so finden wir, daß diese Taylorreihe mit dem linearen Term beginnen muß:

$$\alpha_2(T) = \alpha_{21} \cdot (T - T_c) + O\left((T - T_c)^2\right), \quad \alpha_{21} > 0.$$

Wir haben  $\alpha_4(T) > 0$  vorausgesetzt. Entwickeln wir auch diese Funktion um  $T = T_c$  und behalten nur den führenden Term, so ergibt sich

$$\alpha_4(T) = \alpha_{40} + O(T - T_c), \quad \alpha_{40} > 0.$$

Für das thermodynamische Potential ergibt sich also im Minimum

$$\Phi(T, |\vec{\eta}_{\min}|) = \begin{cases} \phi_0(T), & T > T_c \\ \phi_0(T) - \frac{\alpha_{21}^2}{4\alpha_{40}} (T - T_c)^2 + O\left((T - T_c)^3\right), & T < T_c \end{cases}$$

Wir betrachten nun die zweite Ableitung des thermodynamischen Potentials bezüglich der Temperatur. Handelt es sich bei dem thermodynamischen Potential um die freie Energie  $F$  bzw. die Gibbsche freie Enthalpie  $G$ , so ist die zweite Ableitung bezüglich der Temperatur proportional zur Wärmekapazität bei konstantem Volumen bzw. bei konstantem Druck. Für

$$C(T) = -T \frac{\partial^2 \phi}{\partial T^2}$$

erhalten wir

$$\lim_{T \rightarrow T_c - 0} C(T) - \lim_{T \rightarrow T_c + 0} C(T) = \frac{\alpha_{21}^2}{2\alpha_{40}} T_c.$$

Die Wärmekapazität macht also einen Sprung um den Betrag  $\alpha_{21}^2 T_c / (2\alpha_{40})$ .

Bemerkung: In der obigen Diskussion wurde ein einziger Ordnungsparameter  $\vec{\eta}$  für das gesamte physikalische System verwendet. Diese Näherung wird als **Molekularfeldnäherung** oder **mean-field approximation** bezeichnet. Betrachten wir die Magnetisierung als Ordnungsparameter, so bedeutet die Molekularfeldnäherung daß ein einzelner Spin nur den gemittelten Spin aller anderen Spins "sieht". Korrelationen zwischen Bezirken gleichausgerichteter Spins gehen hierbei verloren.

### 5.3.2 Das Ginzburg-Landau-Funktional

Wir wollen das obige Beispiel nun etwas genauer behandeln und ersetzen den globalen Ordnungsparameter  $\vec{\eta}$  durch einen ortsabhängigen Vector  $\vec{\eta}(\vec{x})$ . Hierbei sei  $\vec{\eta}$  ein  $n$ -dimensionaler Vektor und  $\vec{x}$  ein  $D$ -dimensionaler Vektor. Die Hauptanwendung wird  $D \in \{1, 2, 3\}$  sein, und wir behandeln diese Fälle simultan. Bemerkung: Es wird nicht vorausgesetzt, daß  $n$  (Dimension von  $\vec{\eta}$ ) gleich  $D$  ist (Dimension von  $\vec{x}$ ).

Wir stellen uns vor, daß man  $\vec{\eta}(\vec{x})$  durch Mittelung in der Umgebung des Punktes  $\vec{x}$  erhält. In der Fourierdarstellung hat  $\vec{\eta}(\vec{x})$  also nur langwellige Komponenten, aber keine kurzwelligen Komponenten. Dies bedeutet auch, daß die räumlichen Ableitungen  $\partial_i \vec{\eta}(\vec{x}) = \frac{\partial}{\partial x_i} \vec{\eta}(\vec{x})$  klein sind (wobei  $1 \leq i \leq D$ ). Wir können also eine gleichzeitige Entwicklung in  $\vec{\eta}$  und dessen Ableitungen betrachten. Wir betrachten nun die Situation, daß die Energie des Systems gegeben ist durch

$$H[\vec{\eta}(\vec{x})] = \int d^D x \left[ \alpha_2(T) |\vec{\eta}(\vec{x})|^2 + \alpha_4(T) |\vec{\eta}(\vec{x})|^4 + c(T) \sum_{i=1}^D \sum_{j=1}^n (\partial_i \eta_j(\vec{x})) (\partial_i \eta_j(\vec{x})) \right].$$

Hierbei haben wir einen (irrelevanten) konstanten Term weggelassen und nur einen Term quadratisch in den Ableitungen betrachtet. Ein Term linear in den Ableitungen kann nicht auftreten, ohne eine Richtung auszuzeichnen. Die Energie ist eine Funktion der Temperatur  $T$  und ein Funktional des Ordnungsparameters  $\vec{\eta}(\vec{x})$ . Die obige Gleichung wird als **Ginzburg-Landau-Funktional** bezeichnet.

Wir wollen das Problem noch etwas vereinfachen und setzen wie zuvor

$$\begin{aligned} \alpha_2(T) &= \alpha_{21} \cdot (T - T_c) + O\left((T - T_c)^2\right), & \alpha_{21} > 0, \\ \alpha_4(T) &= \alpha_{40} + O(T - T_c), & \alpha_{40} > 0, \end{aligned}$$

und

$$c(T) = c_0 + O(T - T_c). \quad c_0 > 0,$$

Wir erhalten also

$$H[\vec{\eta}(\vec{x})] = \int d^D x \left[ \alpha_{21} (T - T_c) |\vec{\eta}(\vec{x})|^2 + \alpha_{40} |\vec{\eta}(\vec{x})|^4 + c_0 \sum_{i=1}^D \sum_{j=1}^n (\partial_i \eta_j(\vec{x})) (\partial_i \eta_j(\vec{x})) \right].$$

Wir suchen nun eine Lösung für  $T > T_c$ . Wir machen den Ansatz

$$\vec{\eta}(\vec{x}) = \vec{\eta}_0 + \delta\vec{\eta}(\vec{x}),$$

wobei  $\vec{\eta}_0$  ortsunabhängig ist und der Molekularfeldnäherung entspricht. Die Fluktuationen werden durch  $\delta\vec{\eta}(\vec{x})$  beschrieben. Wir betrachten  $\delta\vec{\eta}(\vec{x})$  als einen Korrekturterm gegenüber  $\vec{\eta}_0$ .

Wir bestimmen zunächst  $\vec{\eta}_0$  aus der Bedingung, daß  $H$  minimal sein soll, d.h. daß die Terme linear in  $\delta\vec{\eta}(\vec{x})$  verschwinden. Dies führt auf

$$0 = \int d^D x [2\alpha_{21} (T - T_c) + 4\alpha_{40} \vec{\eta}_0^2] \vec{\eta}_0 \cdot \delta\vec{\eta}(\vec{x})$$

Wegen  $\alpha_{21} > 0$  und  $\alpha_{40} > 0$  ist für  $T > T_c$  der Ausdruck in Klammern stets größer Null und es folgt für  $T > T_c$

$$\vec{\eta}_0 = \vec{0}.$$

Für  $T > T_c$  ergibt sich somit

$$H = \int d^D x \left[ \alpha_{21} (T - T_c) |\delta\vec{\eta}(\vec{x})|^2 + \alpha_{40} |\delta\vec{\eta}(\vec{x})|^4 + c_0 \sum_{i=1}^D \sum_{j=1}^n (\partial_i \delta\eta_j(\vec{x})) (\partial_i \delta\eta_j(\vec{x})) \right].$$

Wir diskutieren nun den Effekt der Fluktuationen  $\delta\vec{\eta}(\vec{x})$ . Hierzu machen wir eine weitere Näherung und vernachlässigen den Term proportional zu  $\alpha_{40}$ . Diese Näherung wird als Gaußsche Näherung bezeichnet. Wir erhalten also

$$H = \int d^D x \left[ \alpha_{21} (T - T_c) |\delta\vec{\eta}(\vec{x})|^2 + c_0 \sum_{i=1}^D \sum_{j=1}^n (\partial_i \delta\eta_j(\vec{x})) (\partial_i \delta\eta_j(\vec{x})) \right].$$

Die Energie ist somit quadratisch in den Fluktuationen  $\delta\vec{\eta}(\vec{x})$ . Für  $\delta\vec{\eta}(\vec{x})$  verwenden wir die Fourierdarstellung

$$\delta\vec{\eta}(\vec{x}) = \int \frac{d^D k}{(2\pi)^D} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \vec{\eta}(\vec{k}).$$

Da  $\delta\vec{\eta}(\vec{x})$  reell sein soll, gilt

$$\vec{\eta}(-\vec{k}) = \vec{\eta}(\vec{k})^*.$$

Wir erhalten also

$$\begin{aligned}
H &= \int d^D x \left[ \alpha_{21} (T - T_c) |\delta \vec{\eta}(\vec{x})|^2 + c_0 \sum_{i=1}^D \sum_{j=1}^n (\partial_i \delta \eta_j(\vec{x})) (\partial_i \delta \eta_j(\vec{x})) \right] \\
&= \int d^D x \int \frac{d^D k_1}{(2\pi)^D} \int \frac{d^D k_2}{(2\pi)^D} e^{-i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{x}} \left[ \alpha_{21} (T - T_c) - c_0 \vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2 \right] \vec{\eta}(\vec{k}_1) \vec{\eta}(\vec{k}_2) \\
&= \int \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \left[ \alpha_{21} (T - T_c) + c_0 \vec{k}^2 \right] \left| \vec{\eta}(\vec{k}) \right|^2.
\end{aligned}$$

Wir wollen nun die kanonische Zustandssumme betrachten. Hierbei müssen wir über alle Fluktuationen summieren bzw. integrieren. Wir betrachten also ein Integral der Form

$$\int \mathcal{D} \operatorname{Re} \vec{\eta}(\vec{k}) \mathcal{D} \operatorname{Im} \vec{\eta}(\vec{k}) \exp\left(-\beta H \left[ \vec{\eta}(\vec{k}) \right]\right).$$

Dieses Integral wird als **Funktionalintegral** bezeichnet. Dies ist wie folgt zu verstehen: Für eine komplexe Variable  $z = x + iy$  gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} d \operatorname{Re} z \int_{-\infty}^{\infty} d \operatorname{Im} z e^{-\frac{1}{2} a |z|^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\frac{1}{2} a (x^2 + y^2)} = \frac{2\pi}{a}.$$

Dies läßt sich zunächst auf endlich viele Integrationen verallgemeinern:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d \operatorname{Re} z_1 \int_{-\infty}^{\infty} d \operatorname{Im} z_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d \operatorname{Re} z_n \int_{-\infty}^{\infty} d \operatorname{Im} z_n e^{-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n a_j |z_j|^2} = \prod_{j=1}^n \frac{2\pi}{a_j}.$$

In einem weiteren Schritt verallgemeinern wir dies auf unendlich viele Integrationen. Die einzelnen Integrationen indizieren wir mit  $\vec{k}$ . Wir erhalten also indem wir

$$\int \frac{d^D k}{(2\pi)^D} = \sum_{\vec{k}} \frac{\Delta \tilde{V}}{(2\pi)^D}$$

setzen

$$\begin{aligned}
\int \mathcal{D} \operatorname{Re} \vec{\eta}(\vec{k}) \mathcal{D} \operatorname{Im} \vec{\eta}(\vec{k}) \exp\left(-\beta H \left[ \vec{\eta}(\vec{k}) \right]\right) &= \prod_{\vec{k}} \left( \frac{(2\pi)^{D+1}}{2\Delta \tilde{V}} \frac{k_B T}{\left[ \alpha_{21} (T - T_c) + c_0 \vec{k}^2 \right]} \right)^n \\
&= \mathcal{N} \prod_{\vec{k}} \left( \frac{k_B T}{\left[ \alpha_{21} (T - T_c) + c_0 \vec{k}^2 \right]} \right)^n.
\end{aligned}$$

Die Potenz  $n$  kommt von den  $n$  Komponenten des Vektors  $\vec{\eta}$ . Für die kanonische Zustandssumme wollen wir über alle Fluktuationen summieren bzw. integrieren. Hierbei müssen wir aber die Bedingung

$$\vec{\eta}(-\vec{k}) = \vec{\eta}(\vec{k})^*$$

berücksichtigen. Wir sollten also jedes Paar  $(\vec{k}, -\vec{k})$  nur einmal zählen. Da sowohl  $\vec{k}$  als auch  $(-\vec{k})$  jeweils ein Gaußintegral als Faktor liefern, ist es am einfachsten, sowohl  $\vec{k}$  als auch  $(-\vec{k})$  mitzuzählen und am Ende die Wurzel zu nehmen. Wir haben also für die kanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z &= \left( \int \mathcal{D} \operatorname{Re} \vec{\eta}(\vec{k}) \mathcal{D} \operatorname{Im} \vec{\eta}(\vec{k}) \exp\left(-\beta H\left[\vec{\eta}(\vec{k})\right]\right) \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \mathcal{N}^{\frac{1}{2}} \prod_{\vec{k}} \left( \frac{k_B T}{\left[\alpha_{21}(T - T_c) + c_0 \vec{k}^2\right]} \right)^{\frac{n}{2}}. \end{aligned}$$

Die freie Energie  $F$  ist gegeben durch

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z = k_B T \frac{n}{2} \sum_{\vec{k}} \ln \left( \frac{\alpha_{21}(T - T_c) + c_0 \vec{k}^2}{k_B T} \right) - \frac{1}{2} k_B T \ln \mathcal{N} \\ &= \frac{n k_B T}{2 \Delta \tilde{V}} \int d^D k \ln \left( \frac{\alpha_{21}(T - T_c) + c_0 \vec{k}^2}{k_B T} \right) - \frac{1}{2} k_B T \ln \mathcal{N} \\ &\approx \frac{n k_B T}{2 \Delta \tilde{V}} \int d^D k \ln \left( \frac{\alpha_{21}(T - T_c) + c_0 \vec{k}^2}{k_B T} \right). \end{aligned}$$

Die Wärmekapazität (bei konstantem Volumen) ist gegeben durch

$$\begin{aligned} C(T) &= -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \\ &= -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \frac{n k_B T}{2 \Delta \tilde{V}} \int d^D k \ln \left( \frac{\alpha_{21}(T - T_c) + c_0 \vec{k}^2}{k_B T} \right) \\ &\approx \frac{n k_B T^2 \alpha_{21}^2}{2 \Delta \tilde{V}} \int d^D k \frac{1}{\left(\alpha_{21}(T - T_c) + c_0 \vec{k}^2\right)^2}. \end{aligned}$$

Hierbei haben wir nur den Term berücksichtigt, welcher für  $|T - T_c| \ll 1$  den dominanten Beitrag liefert. Wir berechnen nun das auftretende Integral. Da der Integrand nur von  $\vec{k}^2$  abhängt, ist es zweckmässig,  $D$ -dimensionale Kugelkoordinaten zu verwenden. In  $D$  Dimensionen schreiben wir

$$\begin{aligned} k_1 &= k \cos \theta_1, \\ k_2 &= k \sin \theta_1 \cos \theta_2, \\ &\dots \\ k_{D-1} &= k \sin \theta_1 \dots \sin \theta_{D-2} \cos \theta_{D-1}, \\ k_D &= k \sin \theta_1 \dots \sin \theta_{D-2} \sin \theta_{D-1}. \end{aligned}$$

Wir haben also in  $D$  Dimensionen eine radiale Variable  $k$ ,  $(D-2)$  polare Winkel  $\theta_j$  (mit  $1 \leq j \leq D-2$ ) und einen Azimutwinkel  $\theta_{D-1}$ . Für das Integralmaß ergibt sich

$$d^D k = k^{D-1} dk d\Omega_D,$$

wobei

$$d\Omega_D = \prod_{i=1}^{D-1} \sin^{D-1-i} \theta_i d\theta_i.$$

Die Integration über die Winkel ergibt

$$\int d\Omega_D = \int_0^\pi d\theta_1 \sin^{D-2} \theta_1 \dots \int_0^\pi d\theta_{D-2} \sin \theta_{D-2} \int_0^{2\pi} d\theta_{D-1} = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(\frac{D}{2})},$$

wobei  $\Gamma(x)$  die Eulersche Gammafunktion darstellt. Nach der Winkelintegration erhalten wir also

$$C(T) = \frac{nk_B T^2 \alpha_{21}^2 \pi^{D/2}}{2\Delta\tilde{V} \Gamma(\frac{D}{2})} \int_0^\infty dk \frac{k^{D-1}}{(\alpha_{21}(T-T_c) + c_0 k^2)^2}.$$

Wir substituieren nun

$$t = \frac{c_0}{\alpha_{21}(T-T_c)} k^2, \quad \text{bzw.} \quad k = \sqrt{\frac{\alpha_{21}}{c_0} (T-T_c) t}$$

und erhalten

$$C(T) = \frac{nk_B T^2 \alpha_{21}^2 \pi^{D/2}}{2\Delta\tilde{V} \Gamma(\frac{D}{2})} \frac{\alpha_{21}^{D/2-2}}{c_0^{D/2}} (T-T_c)^{D/2-2} \int_0^\infty dt \frac{t^{D/2-1}}{(1+t)^2}.$$

Nun haben wir ein Standardintegral, welches durch

$$\int_0^\infty dt \frac{t^{x-1}}{(1+t)^{x+y}} = \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)}$$

gegeben ist. Wir erhalten also

$$C(T) = \Gamma\left(2 - \frac{D}{2}\right) \frac{nk_B T^2 \pi^{D/2} \alpha_{21}^{D/2}}{2\Delta\tilde{V} c_0^{D/2}} (T-T_c)^{D/2-2}.$$

In der Nähe des kritischen Punktes gilt für  $T > T_c$  also

$$C(T) \sim (T-T_c)^{\frac{D-4}{2}}$$

und wir haben den kritischen Exponenten im Rahmen der Gaußschen Näherung zu

$$\lambda = \frac{D-4}{2}$$

bestimmt. Wir sehen, daß im Rahmen der Gaußschen Näherung für  $D < 4$  die Wärmekapazität am kritischen Punkt divergiert. Dieses Resultat unterscheidet sich qualitativ von dem Resultat, das wir im Rahmen der Molekularfeldnäherung erhalten haben. Im Rahmen der Molekularfeldnäherung wird gezeigt, daß die Wärmekapazität eine Diskontinuität, aber keine Singularität hat. Dieses unterschiedliche Verhalten ist auf unterschiedliche Näherungen zurückzuführen. Im ersten Fall wurde die Molekularfeldnäherung verwendet, im zweiten Fall wurden Fluktuationen berücksichtigt, aber die Gaußsche Näherung verwendet.

## 5.4 Die Renormierungsgruppe

Wir betrachten das Ising-Modell. Hierunter verstehen wir Spins  $S_i$ , die die Werte  $\pm 1$  annehmen können und auf einem kubischen Gitter in  $D$  Dimensionen angeordnet sind. Der Index  $i$  bezeichnet die verschiedenen Gitterplätze.

Betrachtet man beispielsweise das eindimensionale Ising-Modell, so sind die Spins entlang einer Linie angeordnet. Besteht das System aus  $N$  Spins, so wählt man üblicherweise periodische Randbedingungen:

$$S_{N+1} = S_1.$$

Periodische Randbedingungen lassen sich auch auf  $D$  Dimensionen verallgemeinern. Als Hamiltonfunktion betrachtet man

$$H = -J \sum_{i,j} S_i S_j,$$

wobei die Summe sich nur auf nächste Nachbarn beschränkt. (In einer Dimension hat ein Spin zwei nächste Nachbarn, in zwei Dimensionen hat ein Spin vier nächste Nachbarn, in drei Dimensionen sechs nächste Nachbarn und allgemein in  $D$  Dimensionen hat ein Spin  $(2D)$  nächste Nachbarn.) Die Variable  $J$  gibt die Stärke der Kopplung der benachbarten Spins an. Es bietet sich an, die Größe

$$K = \frac{J}{k_B T}$$

einzuführen. Die kanonische Zustandssumme ist somit

$$Z(N, K) = \sum_{S_i \in \{1, -1\}} e^{-\beta H} = \sum_{S_i \in \{1, -1\}} e^{K \sum_{i,j} S_i S_j}.$$

Bei  $N$  Spins summieren wir über  $2^N$  Konfigurationen, da jeder Spin die Werte  $\pm 1$  annehmen kann.

Wir betrachten nun das eindimensionale Ising-Modell genauer und schreiben die kanonische Zustandssumme etwas expliziter auf:

$$\begin{aligned} Z(N, K) &= \sum_{(S_1, S_2, \dots, S_N) \in \{1, -1\}^N} e^{K(S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_3 S_4 + \dots + S_N S_1)} \\ &= \sum_{(S_1, S_2, \dots, S_N) \in \{1, -1\}^N} e^{K(S_1 S_2 + S_2 S_3)} e^{K(S_3 S_4 + S_4 S_5)} e^{K(S_5 S_6 + S_6 S_7)} \dots \end{aligned}$$

Der Spin  $S_2$  tritt nur in der ersten Exponentialfunktion auf, der Spin  $S_4$  nur in der zweiten Exponentialfunktion und so weiter. Wir können daher die Summe über die Spins  $S_2, S_4, S_6, \dots$  ausführen und erhalten

$$Z(N, K) = \sum_{(S_1, S_3, S_5, \dots) \in \{1, -1\}^{N/2}} \left( e^{K(S_1 + S_3)} + e^{-K(S_1 + S_3)} \right) \left( e^{K(S_3 + S_5)} + e^{-K(S_3 + S_5)} \right) \dots$$

Nun suchen wir einen Wert  $K'$  und eine Funktion  $f(K)$ , so daß

$$e^{K(S_1 + S_3)} + e^{-K(S_1 + S_3)} = f(K) e^{K' S_1 S_3}.$$

Die Funktion  $f(K)$  hängt hierbei nur von  $K$ , aber nicht von  $S_1$  oder  $S_3$  ab. Man findet

$$\begin{aligned} K' &= \frac{1}{2} \ln \cosh(2K), \\ f(K) &= 2e^{K'} = 2\sqrt{\cosh(2K)}. \end{aligned}$$

Dies läßt sich leicht verifizieren: Es ist zunächst

$$\begin{aligned} f(K) e^{K' S_1 S_3} &= 2e^{K'} e^{K' S_1 S_3} = 2e^{K'(1 + S_1 S_3)} = 2[\cosh(2K)]^{\frac{1}{2}(1 + S_1 S_3)} \\ &= 2 \left[ \frac{1}{2} e^{2K} + \frac{1}{2} e^{-2K} \right]^{\frac{1}{2}(1 + S_1 S_3)} = \begin{cases} e^{2K} + e^{-2K}, & S_1 = S_3, \\ 2, & S_1 = -S_3. \end{cases} \end{aligned}$$

Andererseits gilt natürlich auch

$$e^{K(S_1 + S_3)} + e^{-K(S_1 + S_3)} = \begin{cases} e^{2K} + e^{-2K}, & S_1 = S_3, \\ 2, & S_1 = -S_3, \end{cases}$$

womit die Gleichheit gezeigt ist. Somit ergibt sich für die Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z(N, K) &= [f(K)]^{\frac{N}{2}} \sum_{(S_1, S_3, S_5, \dots) \in \{1, -1\}^{N/2}} e^{K'(S_1 S_3 + S_3 S_5 + S_5 S_7 + \dots)} \\ &= [f(K)]^{\frac{N}{2}} Z\left(\frac{N}{2}, K'\right), \end{aligned}$$

bzw.

$$Z(N, K) = e^{\frac{N}{2}(K' + \ln 2)} Z\left(\frac{N}{2}, K'\right), \quad K' = \frac{1}{2} \ln \cosh(2K).$$



Wir sehen also, daß sich die Zustandssumme für  $N$  Spins bis auf einen Vorfaktor  $e^{\frac{N}{2}(K'+\ln 2)}$  und bis auf eine Ersetzung der Variablen  $K$  durch die Variable  $K'$  durch die Zustandssumme mit  $N/2$  Spins ausdrücken läßt. Wir haben diese Beziehung hergeleitet, indem wir explizit über jeden zweiten Spin summiert haben. Dieser Vorgang, indem man über einen Teil der Freiheitsgrade summiert, wird als **Vergrößerung** bezeichnet (engl. "coarse graining").

Wir können diese Prozedur auch iterieren. Bezeichnen wir mit  $f^{(j)}$  und  $K^{(j)}$  die Werte in der  $j$ -ten Iteration, so beginnen wir mit

$$K^{(0)} = K, \quad f^{(0)} = 1.$$

Die weiteren Werte sind dann rekursiv definiert durch

$$K^{(j)} = \frac{1}{2} \ln \cosh(2K^{(j-1)}), \quad f^{(j)} = e^{\frac{N}{2^j}(K^{(j)} + \ln 2)} f^{(j-1)},$$

so daß

$$Z(N, K) = f^{(j)} Z\left(\frac{N}{2^j}, K^{(j)}\right).$$

Die obigen Gleichungen für  $K^{(j)}$  und  $f^{(j)}$  werden als **Renormierungsgruppentransformation** bezeichnet. Hierbei ist zu beachten, daß es sich strenggenommen nur um eine Halbgruppe handelt, die Transformation geht immer von einem gegebenen System zu einem vergrößerten System, aber nie zu einem verfeinerten System. Das Konzept der Renormierungsgruppe kommt ursprünglich aus der Quantenfeldtheorie und wurde von Kadanoff und Wilson auf die Statistische Physik übertragen.

Von besonderem Interesse ist, wie sich die Kopplung  $K$  unter den Renormierungstransformationen verhält. Hierbei sind insbesondere diejenigen Werte von  $K$  interessant, die unter einer Renormierungstransformation invariant bleiben. Im ein-dimensionalen Ising-Modell bedeutet dies, daß

$$K = \frac{1}{2} \ln \cosh(2K)$$

gelten muß. Diese Werte werden als **Fixpunkte** des Renormierungsflusses bezeichnet. Für das ein-dimensionale Ising-Modell sind die Fixpunkte trivial: Man findet

$$K = 0 \quad \text{und} \quad K = \infty.$$

Wir bemerken auch noch, daß ausgehend von der Zustandssumme

$$Z(N, K) = \sum_{(S_1, S_2, \dots) \in \{1, -1\}^N} e^{K \sum_{i,j} S_i S_j}$$

wir nach einer Iteration die Zustandssumme

$$\begin{aligned}
 Z(N, K) &= e^{\frac{N}{2}(K' + \ln 2)} Z\left(\frac{N}{2}, K'\right) = e^{\frac{N}{2}(K' + \ln 2)} \sum_{(S_1, S_2, \dots) \in \{1, -1\}^{N/2}} e^{K' \sum_{i,j} S_i S_j} \\
 &= \sum_{(S_1, S_2, \dots) \in \{1, -1\}^{N/2}} e^{K' \sum_{i,j} S_i S_j + G' \sum_i 1}, \quad G' = K' + \ln 2,
 \end{aligned}$$

erhalten. In anderen Worten: Die Renormierungstransformation modifiziert zum einen die Kopplung  $K$  des Terms  $\sum_{i,j} S_i S_j$  und erzeugt zum anderen einen weiteren Term  $\sum_i 1$  mit der Kopplung  $G'$ . Weitere Iterationen der Renormierungstransformation erzeugen keine weiteren neuen Terme. Man bezeichnet eine Theorie als **renormierbar**, falls eine Renormierungstransformation durch eine Redefinition von endlich vielen Kopplungen beschrieben werden kann. (Hierbei ist erlaubt, daß einige dieser Kopplungen zu Beginn gleich Null sind und durch die Renormierung auf einen von Null verschiedenen Wert gebracht werden.)

## 6 Irreversibilität

Wir haben uns bisher vorwiegend mit Gleichgewichtszuständen beschäftigt. Im Gleichgewicht sind alle Prozesse reversibel und somit die Entropie konstant (und maximal). Das Ziel der statistischen Physik ist es, aus mikroskopischen physikalischen Gesetzen makroskopische Zustandsgrößen abzuleiten. Durch die Beschränkung auf reversible Prozesse haben wir bisher allerdings noch nicht den nicht-trivialen Teil des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ( $\Delta S > 0$  für irreversible Prozesse) betrachtet. Dies wollen wir nun nachholen. Wir diskutieren die Grundlagen für die Physik von Nichtgleichgewichtsprozessen.

Unsere Leitfrage ist: Wie entstehen aus mikroskopischen zeitumkehrinvarianten physikalischen Gesetzen nicht-zeitumkehrinvariante makroskopische Prozesse wie der Übergang von einem Nichtgleichgewichtszustand in einen Gleichgewichtszustand mit  $\Delta S > 0$ . Eine andere Formulierung dieser Frage lautet wie der Zeitpfeil (engl. "arrow of time") entsteht. Eine Antwort wird uns das  $H$ -Theorem von Boltzmann geben.

Bemerkung: Nach heutigem Wissenstand sind alle fundamentalen Gesetze der Teilchenphysik CPT-invariant, also invariant unter der Kombination von Ladungskonjugation (charge conjugation C), Raumspiegelung (parity P) und Zeitumkehr (time reversal T). Weiter ist bekannt, daß die schwache Wechselwirkung die CP-Symmetrie (geringfügig) verletzt. Dies impliziert auch, daß die Zeitumkehr in der schwachen Wechselwirkung (geringfügig) verletzt ist. Um diesen Effekt geht es hier allerdings nicht. Wir beschränken uns auf fundamentale Wechselwirkungen, die die Zeitumkehrsymmetrie erhalten.

### 6.1 Die BBGKY-Hierarchie

Wir betrachten ein klassisches System von  $N$  Teilchen mit der Phasenraumdichte

$$\rho_N(\vec{q}, \vec{p}, t).$$

$\vec{q}$  und  $\vec{p}$  sind  $(3N)$ -dimensionale Vektoren. Wir schreiben

$$\vec{q} = (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N), \quad \vec{p} = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N),$$

wobei  $\vec{q}_j$  und  $\vec{p}_j$  die Orts- und Impulsvektoren des  $j$ -ten Teilchens sind.  $\vec{q}_j$  und  $\vec{p}_j$  sind Dreiervektoren. Die Phasenraumdichte  $\rho_N$  ist eine Funktion von  $(6N)$ -Variablen und enthält für die praktische Anwendung zu viel Information. Um den Informationsgehalt zu reduzieren, führen wir für  $1 \leq n \leq N$  die **reduzierten Phasenraumdichten**

$$\rho_n(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_n, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n, t) = \int d^3 q_{n+1} d^3 p_{n+1} \dots d^3 q_N d^3 p_N \rho_N(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t)$$

ein. Interessant ist vor allem die Einteilchenphasenraumdichte  $\rho_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1, t)$  und die Zweiteilchenphasenraumdichte  $\rho_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t)$ .

Für eine Hamiltonfunktion von der Form

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = T(\vec{p}) + V(\vec{q}),$$

$$T(\vec{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}, \quad V(\vec{q}) = \sum_{i < j} V(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$$

ergibt sich unter der Ausnutzung der Symmetrie

$$\rho_N(\dots, \vec{q}_i, \dots, \vec{q}_j, \dots, \vec{p}_i, \dots, \vec{p}_j, \dots, t) = \rho_N(\dots, \vec{q}_j, \dots, \vec{q}_i, \dots, \vec{p}_j, \dots, \vec{p}_i, \dots, t)$$

der Erwartungswert der kinetischen Energie und der potentiellen Energie zu

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \int d^{3N} q d^{3N} p T(\vec{p}) \rho_N(\vec{q}, \vec{p}, t) \\ &= N \int d^3 q_1 d^3 p_1 \frac{\vec{p}_1^2}{2m} \rho_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1, t), \\ \langle V \rangle &= \int d^{3N} q d^{3N} p V(\vec{q}) \rho_N(\vec{q}, \vec{p}, t) \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int d^3 q_1 d^3 q_2 d^3 p_1 d^3 p_2 V(|\vec{q}_1 - \vec{q}_2|) \rho_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t). \end{aligned}$$

Für diese Erwartungswerte ist nur die Einteilchenphasenraumdichte und die Zweiteilchenphasenraumdichte relevant. Man nennt  $T$  eine Einteilchenphasenraumfunktion und  $V$  eine Zweiteilchenphasenraumfunktion.

Die Phasenraumdichte  $\rho_N$  erfüllt die Liouville-Gleichung

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} = \{H, \rho_N\}.$$

Wir interessieren uns für die Verallgemeinerung dieser Gleichung für die reduzierten Phasenraumdichten  $\rho_j$  mit  $j < N$ .

Es sei  $O(\vec{q}, \vec{p})$  eine Funktion der  $(6N)$  Variablen  $(\vec{q}, \vec{p})$ . Aus dieser Funktion  $O$  können wir einen Operator  $\hat{O}$  konstruieren, so daß

$$\{O, f\} = \frac{1}{i} \hat{O} f$$

für alle Funktionen  $f(\vec{q}, \vec{p})$  gilt. Dies ist nichts besonders schwierig, aus der Definition der Poissonklammer

$$\{O, f\} = \sum_{k=1}^{3N} \left( \frac{\partial O}{\partial q_k} \frac{\partial f}{\partial p_k} - \frac{\partial O}{\partial p_k} \frac{\partial f}{\partial q_k} \right)$$

folgt unmittelbar

$$\hat{O} = i \sum_{k=1}^{3N} \left( \frac{\partial O}{\partial q_k} \frac{\partial}{\partial p_k} - \frac{\partial O}{\partial p_k} \frac{\partial}{\partial q_k} \right).$$

Wendet man dies auf die Hamiltonfunktion  $H(\vec{q}, \vec{p})$  an, so erhält man einen Operator, der als **Liouville-Operator**  $\hat{L}$  bezeichnet wird:

$$\hat{L} = i \sum_{k=1}^{3N} \left( \frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial}{\partial p_k} - \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial}{\partial q_k} \right).$$

Für die Phasenraumdichte gilt somit

$$i \frac{\partial \rho_N}{\partial t} = \hat{L} \rho_N.$$

Wir betrachten nun eine Hamiltonfunktion von der Form

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{j=1}^N T(\vec{p}_j) + \sum_{j < k \leq N} V(\vec{q}_j, \vec{q}_k).$$

Die erste Summe stellt eine Einteilchenphasenraumfunktion dar, die zweite Summe eine Zweiteilchenphasenraumfunktion. Wir schreiben

$$T_j = T(\vec{p}_j), \quad V_{jk} = V(\vec{q}_j, \vec{q}_k).$$

Wir bezeichnen mit  $\hat{T}_j$  und  $\hat{V}_{jk}$  die zu  $T_j$  und  $V_{jk}$  gehörigen Operatoren. Mit  $\vec{q}_j = (q_{3j-2}, q_{3j-1}, q_{3j})$  und  $\vec{p}_j = (p_{3j-2}, p_{3j-1}, p_{3j})$  ergibt sich

$$\begin{aligned} \hat{T}_j &= -i \sum_{l=1}^3 \frac{\partial T_j}{\partial p_{3(j-1)+l}} \frac{\partial}{\partial q_{3(j-1)+l}}, \\ \hat{V}_{jk} &= i \sum_{l=1}^3 \left( \frac{\partial V_{jk}}{\partial q_{3(j-1)+l}} \frac{\partial}{\partial p_{3(j-1)+l}} + \frac{\partial V_{jk}}{\partial q_{3(k-1)+l}} \frac{\partial}{\partial p_{3(k-1)+l}} \right). \end{aligned}$$

Für die zeitliche Ableitung der Phasenraumdichte  $\rho_N$  erhalten wir

$$i \frac{\partial \rho_N}{\partial t} = \left[ \sum_{j=1}^N \hat{T}_j + \sum_{j < k} \hat{V}_{jk} \right] \rho_N.$$

Um die zeitliche Ableitung der reduzierten Phasenraumdichte  $\rho_n$  zu erhalten, integrieren wir beide Seiten über  $d^3 q_{n+1} d^3 p_{n+1} \dots d^3 q_N d^3 p_N$ . Es ergibt sich

$$i \frac{\partial \rho_n}{\partial t} = \int d^3 q_{n+1} d^3 p_{n+1} \dots d^3 q_N d^3 p_N \left[ \sum_{j=1}^n \hat{T}_j + \sum_{j=n+1}^N \hat{T}_j + \sum_{j < k \leq n} \hat{V}_{jk} + \sum_{j \leq n < k} \hat{V}_{jk} + \sum_{n \leq j < k} \hat{V}_{jk} \right] \rho_N.$$

Wir nehmen an, daß die Phasenraumdichte  $\rho_N$  gegen Null geht für  $q_j \rightarrow \pm\infty$  bzw.  $p_j \rightarrow \pm\infty$ . Dann gilt

$$\begin{aligned} \int d^3 q_{n+1} d^3 p_{n+1} \dots d^3 q_N d^3 p_N \sum_{j=n+1}^N \hat{T}_j \rho_N &= 0, \\ \int d^3 q_{n+1} d^3 p_{n+1} \dots d^3 q_N d^3 p_N \sum_{n \leq j < k} \hat{V}_{jk} \rho_N &= 0, \end{aligned}$$

da in beiden Fällen der Integrand eine totale Ableitung ist. Wir setzen

$$\hat{H}_n = \sum_{j=1}^n \hat{T}_j + \sum_{j < k \leq n} \hat{V}_{jk}.$$

Somit erhalten wir

$$\begin{aligned} i\frac{\partial \rho_n}{\partial t} - \hat{H}_n \rho_n &= \int d^3 q_{n+1} d^3 p_{n+1} \dots d^3 q_N d^3 p_N \sum_{j=1}^n \sum_{k=n+1}^N \hat{V}_{jk} \rho_N \\ &= (N-n) \int d^3 q_{n+1} d^3 p_{n+1} \sum_{j=1}^n \hat{V}_{j(n+1)} \rho_{n+1}, \end{aligned}$$

wobei wir in der letzten Umformung die Symmetrie von  $\rho_N$  ausgenutzt haben. Man bezeichnet die Gleichungen

$$\left( i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}_n \right) \rho_n = (N-n) \int d^3 q_{n+1} d^3 p_{n+1} \sum_{j=1}^n \hat{V}_{j(n+1)} \rho_{n+1},$$

als die **BBGKY-Hierarchie** (für Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon). Die Gleichungen für die Einteilchenphasenraumdicke  $\rho_1$  und die Zweiteilchenphasenraumdicke  $\rho_2$  lauten

$$\begin{aligned} \left( i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}_1 \right) \rho_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1, t) &= \\ &= (N-1) \int d^3 q_2 d^3 p_2 \hat{V}_{12} \rho_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t), \\ \left( i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}_1 - \hat{T}_2 - \hat{V}_{12} \right) \rho_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t) &= \\ &= (N-2) \int d^3 q_3 d^3 p_3 (\hat{V}_{13} + \hat{V}_{23}) \rho_3(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, t). \end{aligned}$$

Allgemein involviert die Gleichung, die  $\rho_n$  auf der linken Seite enthält die Phasenraumdicke  $\rho_{n+1}$  auf der rechten Seite. Die Gleichungen der BBGKY-Hierarchie wurden ohne Näherungen hergeleitet, allerdings lassen sie sich nicht einzeln ohne Näherung lösen.

## 6.2 Die Boltzmann-Gleichung

Der Ausgangspunkt ist die Gleichung für die Einteilchenphasenraumdicke  $\rho_1$  aus der BBGKY-Hierarchie

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} \right) \rho_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1, t) = -i(N-1) \int d^3 q_2 d^3 p_2 \hat{V}_{12} \rho_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t).$$

Anstelle der Phasenraumdicke  $\rho_1$  verwenden wir die Teilchendichte

$$n_1 = N\rho_1.$$

Wir erhalten

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} \right) n_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1, t) = -iN(N-1) \int d^3 q_2 d^3 p_2 \hat{V}_{12} \rho_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t).$$

Wir betrachten nun ein System von  $N$  Teilchen und machen die folgenden Annahmen:

1. Die Wechselwirkung ist kurzreichweitig, so daß die Kollisionszeit deutlich kleiner ist als die Zeit, die benötigt wird, um die mittlere freie Weglänge zurückzulegen.
2. Die Teilchendichte ist klein, so daß nur 2-Teilchen-Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen.
3. Auf kurze Distanzen variiert die Teilchendichte nicht stark.

Unter diesen Annahmen vereinfacht sich der Term auf der rechten Seite wie folgt:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1}\right) n_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1, t) = \int d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4) [n_1(\vec{q}_1, \vec{p}_3, t) n_1(\vec{q}_1, \vec{p}_4, t) - n_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1, t) n_1(\vec{q}_1, \vec{p}_2, t)]$$

Dies ist die **Boltzmann-Gleichung**. Man nennt den Term auf der linken Seite den Flussterm, den Term auf der rechten Seite den Stoßterm. Auf der rechten Seite ist  $W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4)$  die berechenbare Übergangswahrscheinlichkeit für den Streuprozess

$$1 + 2 \rightarrow 3 + 4$$

Wir setzen voraus, daß die zugrundeliegende mikroskopische Theorie zeitumkehrinvariant ist. Dies impliziert für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4) = W(-\vec{p}_3, -\vec{p}_4; -\vec{p}_1, -\vec{p}_2).$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit besitzt weitere Symmetrieeigenschaften: Sie ist symmetrisch unter Vertauschungen

$$\begin{aligned} W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4) &= W(\vec{p}_2, \vec{p}_1; \vec{p}_3, \vec{p}_4), \\ W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4) &= W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_4, \vec{p}_3), \end{aligned}$$

und invariant unter orthogonalen Transformationen mit  $R \in O(3)$

$$W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4) = W(R\vec{p}_1, R\vec{p}_2; R\vec{p}_3, R\vec{p}_4).$$

Insbesondere gilt

$$W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4) = W(-\vec{p}_1, -\vec{p}_2; -\vec{p}_3, -\vec{p}_4).$$

Aus dieser Gleichung und der Zeitumkehrinvarianz folgt

$$W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4) = W(\vec{p}_3, \vec{p}_4; \vec{p}_1, \vec{p}_2).$$

Der Term

$$\left[ \int d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4) n_1(\vec{q}_1, \vec{p}_3, t) n_1(\vec{q}_1, \vec{p}_4, t) \right] d^3 q_1 d^3 p_1 dt$$

entspricht der Anzahl der Teilchen, die während des Zeitintervalls  $dt$  in das Phasenraumvolumen  $d^3q_1 d^3p_1$  hineingestreut werden, der Term

$$\left[ \int d^3p_2 d^3p_3 d^3p_4 W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4) n_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1, t) n_1(\vec{q}_1, \vec{p}_2, t) \right] d^3q_1 d^3p_1 dt$$

entspricht der Anzahl der Teilchen, die während des Zeitintervalls  $dt$  aus dem Phasenraumvolumen  $d^3q_1 d^3p_1$  heraus gestreut werden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit  $W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4)$  kann im Rahmen der Streutheorie berechnet werden. Hierbei gehen nur Eigenschaften der mikroskopischen Theorie ein. Insbesondere ist die Übergangswahrscheinlichkeit zeitumkehrinvariant.

Die Boltzmann-Gleichung findet Anwendung in der Kosmologie, wo sie zur Beschreibung des thermischen Ausfrierens von Neutrinos oder kalter dunkler Materie verwendet wird.

Bemerkung: Wir haben angenommen, daß die Wechselwirkung zwischen Teilchen nur durch den Stoßterm beschrieben wird. Insbesondere haben wir vorausgesetzt, daß die Teilchen sich nicht in einem externen Kraftfeld befinden. Liegt zusätzlich ein äußeres Kraftfeld  $\vec{K}$  vor, so verallgemeinert sich der Flussterm zu

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \dot{\vec{q}}_1 \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \dot{\vec{p}}_1 \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} \right) n_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1, t) = \left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} + \vec{K} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} \right) n_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1, t).$$

### 6.3 Das $H$ -Theorem von Boltzmann

Wir betrachten nun die Funktion

$$H(t) = \int d^3q_1 d^3p_1 n_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1, t) \ln(C_1 n_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1, t)).$$

Vergleichen wir diese Funktion mit der Definition der Gibbsschen Entropie für ein klassisches Gleichgewichtsensemble

$$S_{\text{Gibbs}} = -k_B \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) \ln(C_N \rho(\vec{q}, \vec{p}, t)),$$

so sehen wir die folgenden Unterschiede: Zum einen unterscheiden sich die beiden Funktionen um einen trivialen Vorfaktor ( $-k_B$ ), zum anderen (und dies ist der entscheidende Unterschied) geht in  $H$  die Teilchendichte  $n_1$  ein, während  $S$  von der Phasenraumdichte  $\rho_N$  abhängt. Es ist  $n_1 = N\rho_1$ . Der Vorfaktor  $N$  ist eine triviale Modifikation, die Verwendung der reduzierten Phasenraumdichte  $\rho_1$  anstelle der vollen Phasenraumdichte  $\rho_N$  ist der wesentliche Unterschied. Wir wissen bereits (siehe Abschnitt 3.3.3), daß

$$\frac{d}{dt} S_{\text{Gibbs}} = 0,$$

daher ist die Gibbssche Definition der Entropie nicht geeignet, Nichtgleichgewichtsprozesse zu beschreiben. Im Folgenden zeigen wir

$$\frac{d}{dt} H \leq 0,$$



das “ $\leq$ ”-Zeichen ergibt sich aufgrund des fehlenden Vorfaktors ( $-k_B$ ).

Im Folgenden schreiben wir zur Abkürzung

$$\begin{aligned} n_j &= n_1 (\vec{q}_1, \vec{p}_j, t), \\ W_{12;34} &= W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4). \end{aligned}$$

Es ist

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3 q_1 d^3 p_1 \left( \frac{\partial n_1}{\partial t} \right) [\ln(C_1 n_1) + 1].$$

Für  $\frac{\partial n_1}{\partial t}$  verwenden wir die Boltzmann-Gleichung und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= - \int d^3 q_1 d^3 p_1 \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial n_1}{\partial \vec{q}_1} [\ln(C_1 n_1) + 1] \\ &\quad + \int d^3 q_1 d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 W_{12;34} (n_3 n_4 - n_1 n_2) [\ln(C_1 n_1) + 1]. \end{aligned}$$

Für den ersten Term gilt

$$\int d^3 q_1 \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial n_1}{\partial \vec{q}_1} [\ln(C_1 n_1) + 1] = \frac{\vec{p}_1}{m} \int d^3 q_1 \frac{\partial}{\partial \vec{q}_1} [n_1 \ln(C_1 n_1)] = 0,$$

da dieser Term eine totale Ableitung ist und wir annehmen, daß die Teilchendichte im Unendlichen verschwindet. Aufgrund der symmetrischen Integration über  $\vec{p}_1$ - $\vec{p}_4$  und der Symmetrie  $W_{12;34} = W_{34;12}$  gilt

$$\begin{aligned} &\int d^3 q_1 d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 W_{12;34} (n_3 n_4 - n_1 n_2) [\ln(C_1 n_1) + 1] \\ &= \int d^3 q_1 d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 W_{12;34} (n_3 n_4 - n_1 n_2) [\ln(C_1 n_2) + 1] \\ &= - \int d^3 q_1 d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 W_{12;34} (n_3 n_4 - n_1 n_2) [\ln(C_1 n_3) + 1] \\ &= - \int d^3 q_1 d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 W_{12;34} (n_3 n_4 - n_1 n_2) [\ln(C_1 n_4) + 1]. \end{aligned}$$

Somit ergibt sich

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int d^3 q_1 d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 W_{12;34} (n_3 n_4 - n_1 n_2) \ln \left( \frac{n_1 n_2}{n_3 n_4} \right)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{12;34}$  ist nicht negativ

$$W_{12;34} \geq 0.$$

Andererseits gilt für die Funktion  $f(x, y) = (y - x) \ln \frac{x}{y}$  stets

$$(y - x) \ln \frac{x}{y} \leq 0.$$

Hieraus folgt

$$\frac{dH}{dt} \leq 0.$$

Es ist  $\frac{dH}{dt} = 0$  genau dann, falls  $n_1 n_2 = n_3 n_4$  für alle Streuprozesse ist. Diese Bedingung entspricht dem detaillierten Gleichgewicht. In diesem Fall ist das System im Gleichgewichtszustand. Ist das System im Nichtgleichgewicht gilt

$$\frac{dH}{dt} < 0.$$

Die Boltzmann-Beschreibung liefert daher ein realistisches Modell für das Zustandekommen eines Zeitpfeils, d.h. der Tendenz eines Systems von einem Nichtgleichgewichtszustand in einen Gleichgewichtszustand überzugehen. Die zugrundeliegende mikroskopische Beschreibung ist zeitumkehrinvariant. Da Wahrscheinlichkeitsdichten verwendet werden, liefert die Boltzmann-Beschreibung eine Aussage über Erwartungswerte: Nach hinreichend langer Zeit ist der Gleichgewichtszustand der wahrscheinlichste (mit einer Wahrscheinlichkeit nahe bei Eins), Nichtgleichgewichtszustände haben eine extrem kleine Wahrscheinlichkeit.