

FAKULTÄT FÜR PHYSIK
UNIVERSITÄT BIELEFELD

Theoretische Physik

Theorie III: Statistische Mechanik

Dozent: Prof. Dr. Peter Reimann

WS 2004/05

Stand: Oktober 2005

**Theorie III:
Statistische Mechanik**

Prof. Dr. Peter Reimann

**Theorie III:
Statistische Mechanik**
Theoretische Physik
Vorlesungsmitschrift

Dozent: Prof. Dr. Peter Reimann.

WS 2004/05

Fakultät für Physik,
Universität Bielefeld,
Germany.

<http://www.physik.uni-bielefeld.de>

<http://www.uni-bielefeld.de>

Skript: Dr. Benjamin Jurke, mail@benjaminjurke.net.

Letzte Änderung: 2. Dezember 2011.

<http://benjaminjurke.net>

Schriftbild: Modern Times 11 pt *Satzsystem:* L^AT_EX 2_ε mit A_MS-L^AT_EX, METAFONT, X_Y-pic

Enthält Literaturangaben und einen Index.

Copyright © 2005 - 2011 Prof. Dr. Peter Reimann, Dr. Benjamin Jurke.

Die Verteilung dieses Dokuments in elektronischer oder gedruckter Form ist gestattet, solange sein Inhalt einschließlich Autoren- und Copyright-Angabe unverändert bleibt und die Verteilung kostenlos erfolgt, abgesehen von einer Gebühr für den Datenträger, den Kopiervorgang, etc.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| I. Skriptum | 7 |
| 1. Einleitung | 8 |
| 1.1. Kollektive Phänomene | 8 |
| 1.2. Voraussetzungen der statistischen Mechanik | 8 |
| 1.3. Zugänge zur Beschreibung kollektiver Phänomene | 9 |
| 2. Vorbereitung und Repitition | 10 |
| 2.1. Wahrscheinlichkeitstheorie | 10 |
| 2.1.1. Zufallsvariablen, Wahrscheinlichkeiten und Erwartungswerte | 10 |
| 2.1.2. Fouriertransformation, Momente und Kumulanten | 12 |
| 2.1.3. Mehrdimensionale Verteilungen | 13 |
| 2.1.4. Identische Verteilungen und zentraler Grenzwertsatz | 15 |
| 2.1.5. Stochastische Prozesse | 16 |
| 2.2. Klassische Mechanik | 16 |
| 2.2.1. Zustände, Phasenraum und Dynamik | 16 |
| 2.2.2. Identische und ununterscheidbare Teilchen | 18 |
| 2.2.3. Bewegungskonstanten und Symmetrien | 19 |
| 2.2.4. Das Noether-Theorem | 20 |
| 2.2.5. Die Liouville-Gleichung | 20 |
| 2.3. Quantenmechanik | 22 |
| 2.3.1. Reine Zustände | 22 |
| 2.3.2. Die Dynamik im Schrödinger-Bild | 24 |
| 2.3.3. Gemischte Zustände | 26 |
| 2.3.4. Identische und ununterscheidbare Teilchen | 27 |
| 3. Grundlegende Konzepte | 29 |
| 3.1. Allgemeiner Rahmen | 29 |
| 3.1.1. Definition eines Systems | 29 |
| 3.1.2. Zwangsbedingungen und Hemmungen | 30 |
| 3.2. Makroskopische Beschreibung | 31 |
| 3.2.1. Der Zustand | 31 |
| 3.2.2. Thermodynamisches Gleichgewicht | 31 |
| 3.2.3. Prozesse | 32 |
| 3.2.4. Reversible und irreversible Prozesse | 33 |
| 3.3. Das erste Fundamentalpostulat der statistischen Mechanik | 35 |
| 3.3.1. Anfangsbedingungen eines Systems | 35 |
| 3.3.2. Mikrokanonische Verteilung | 36 |
| 3.3.3. Diskussion der Ergebnisse, erster Teil | 37 |
| 3.3.4. Mikroreversibilität und thermodynamisches Gleichgewicht | 38 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 3.3.5. | Diskussion der Ergebnisse, zweiter Teil | 39 |
| 3.3.6. | Ergodenhypothese | 41 |
| 3.3.7. | Übertragung auf Quantensysteme | 42 |
| 3.3.8. | Zugängliche Zustände und das Integrationsmaß | 43 |
| 3.3.9. | Diskussion der Ergebnisse, dritter Teil | 45 |
| 3.4. | Das zweite Fundamentalpostulat der statistischen Mechanik | 46 |
| 3.4.1. | Mikroskopische Basis der Irreversibilität | 46 |
| 3.4.2. | Das Problem der Irreversibilität | 48 |
| 3.4.3. | Das H-Theorem als Superpostulat | 48 |
| 3.5. | Erster Hauptsatz der Thermodynamik | 50 |
| 3.6. | Schwache Kopplung | 51 |
| 3.6.1. | Extensive und intensive Zustandsvariablen | 52 |
| 3.6.2. | Homogene Systeme | 52 |
| 3.6.3. | Fluktuationen innerer Variablen | 53 |
| 4. | Mikrokanonischer Formalismus | 55 |
| 4.1. | Entropie | 55 |
| 4.2. | Beispiel: Das klassische ideale Gas | 56 |
| 4.3. | Allgemeine Eigenschaften von Zustandssumme und Entropie | 58 |
| 4.4. | Temperatur | 61 |
| 4.5. | Energie als Zustandsfunktion | 62 |
| 4.6. | Der erste Hauptsatz der Thermodynamik für reversible Prozesse | 62 |
| 4.6.1. | Das chemische Potential | 63 |
| 4.6.2. | Arbeits- und Kraftkoordinaten | 64 |
| 4.7. | Thermodynamische Potentiale und Zustandsgleichungen | 65 |
| 4.8. | Maxwell-Verteilung, Äquipartition und Virialsatz | 66 |
| 4.9. | Extremalitätseigenschaften | 69 |
| 4.10. | Extensivität der Entropie | 69 |
| 5. | Thermodynamik | 71 |
| 5.1. | Gleichgewichtsbedingungen | 71 |
| 5.2. | Stabilitätsbedingungen | 73 |
| 5.3. | Wechsel der Variablen: Legendre-Transformationen | 74 |
| 5.4. | Thermodynamische Potentiale | 76 |
| 5.4.1. | Innere Energie | 76 |
| 5.4.2. | Freie Energie | 76 |
| 5.4.3. | Enthalpie | 77 |
| 5.4.4. | Gibbs-Potential | 77 |
| 5.4.5. | Großkanonisches Potential | 78 |
| 5.5. | Maxwell-Relation und Antwortkoeffizienten | 79 |
| 5.6. | Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik | 82 |
| 5.6.1. | Kreisprozesse | 82 |
| 5.6.2. | Erste Formulierung des zweiten Hauptsatzes (Kelvin, Planck) | 83 |
| 5.6.3. | Carnot-Prozesse | 83 |
| 5.6.4. | Wirkungsgrad | 84 |
| 5.6.5. | Zweite Formulierung des zweiten Hauptsatzes (Clausius) | 84 |
| 5.6.6. | Mathematische Form des zweiten Hauptsatzes | 85 |
| 5.7. | Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik (Nernstsches Theorem) | 85 |

| | |
|--|------------|
| 6. Kanonischer Formalismus | 88 |
| 6.1. Herleitung | 88 |
| 6.2. Anwendungen, Beispiele und Folgerungen | 92 |
| 6.2.1. Entropie | 92 |
| 6.2.2. Quantenteilchen mit vernachlässigbarer Wechselwirkung | 92 |
| 6.2.3. Allgemeines klassisches System | 94 |
| 6.2.4. Quantenmechanische eindimensionale Oszillatoren | 95 |
| 6.2.5. Klassisches ideales Gas | 95 |
| 6.2.6. Klassisches ideales Gas im Schwerfeld | 96 |
| 6.2.7. Weitere Beispiele | 97 |
| 6.3. Das klassische Fluktuations-Dissipations-Theorem | 97 |
| 7. Großkanonischer Formalismus | 99 |
| 7.1. Herleitung | 99 |
| 7.1.1. Quantenmechanische Modellierung | 100 |
| 7.1.2. Elimination des Bades | 101 |
| 7.1.3. Teilchenzahl-Darstellung | 103 |
| 7.1.4. Klassischer großkanonischer Formalismus | 104 |
| 7.2. Ununterscheidbare Quantenteilchen mit vernachlässigbarer Wechselwirkung | 105 |
| 7.2.1. Der Zustandsraum | 105 |
| 7.2.2. Vorteile des großkanonischen Formalismus | 106 |
| 7.2.3. Herleitung des Quantengases für Fermionen und Bosonen | 107 |
| 7.2.4. Praktisches Vorgehen | 108 |
| 7.2.5. Hohe Temperaturen bzw. klassischer Grenzfall | 109 |
| 7.2.6. Tiefe Temperaturen | 109 |
| II. Anhang | 111 |
| A. Übungsaufgaben | 112 |
| A.1. Übung 7 - Die Stirling-Formel | 112 |
| A.2. Übung 9 - Master-Gleichung, H-Theorem und detailliertes Gleichgewicht | 113 |
| Index | 117 |

Teil I.
Skriptum

1. Einleitung

In diesem ersten Kapitel wollen wir einen Überblick über die Gegenstände und Methoden der statistischen Mechanik zeigen.

1.1. Kollektive Phänomene

Viele Bereiche der Physik handeln von kollektiven Phänomenen, beispielsweise die Beschreibung der Wärmekapazität, das Ausdehnungsverhalten bei Erwärmung, die verschiedenen Phasen bzw. Aggregatzustände von Materie (fest, flüssig, gasförmig, plasmaförmig, etc.) und die Übergänge zwischen diesen, magnetische Eigenschaften (ferromagnetisch, paramagnetisch, supraleitend, etc.), Hohlraumstrahlung und unzählige weitere Aspekte. Aber auch chemische Effekte auf Molekül-Skala und soziale bzw. ökonomische Phänomene, wie der Verkehr, Netzwerke oder die Dynamik des Aktienmarkts, lassen sich prinzipiell mit den Methoden der statistischen Physik kollektiver Phänomene beschreiben.

Die statistische Mechanik ist also eine Theorie mit einem sehr breiten Gültigkeitsbereich. In dieser Vorlesung wird allerdings nur eine kleine Anzahl solcher Anwendungsbeispiele konkret behandelt, vielmehr liegt das Hauptgewicht auf den allgemeinen Grundkonzepten.

1.2. Voraussetzungen der statistischen Mechanik

Die wohl wichtigste Voraussetzung für die Anwendung der Statistik ist, ein System mit vielen Freiheitsgraden vorliegen zu haben. So lassen sich beispielsweise makroskopische Körper sehr gut statistisch beschreiben, da sie aus großen Mengen identischer mikroskopischer Teilchen bestehen. Eine typische Größenordnung ist etwa durch die Avogadro-Konstante bzw. Loschmidt-Zahl gegeben:

$$N_A \approx 6.0221367 \cdot 10^{23} \frac{\text{Atome, Moleküle oder Bestandteile}}{\text{Mol eines chemischen Reinstoffes}} .$$

Sehr grob beschrieben, definiert man $\varepsilon := (\#\text{Freiheitsgrade})^{-1}$ als „Kleinheitsparameter“ des betrachteten Systems, nach dem man dann entwickeln kann. Das Verhalten des Systems für $\varepsilon \rightarrow \infty$, also beliebig viele Freiheitsgrade, wird der thermodynamische Limes genannt. Die Abweichungen für kleine - aber noch endliche - ε sind die „zufälligen“ thermodynamischen Fluktuationen.

In der Praxis lässt sich die statistische Mechanik oft schon für 100 oder sogar nur 10 Teilchen erstaunlich gut anwenden. Solche System werden mesoskopische Systeme (zwischen mikroskopisch und makroskopisch) genannt, wie etwa Makro- oder Biomoleküle, Vielelektronen-Atome oder Schwerionen-Kernreaktionen.

In anderen Fällen ist dagegen eine sehr große Teilchenzahl tatsächlich notwendig, z.B. für sogenannte kritische Phänomene bei Phasenübergängen. Allgemeine theoretische Aussagen, wie etwa Abschätzungen dazu, sind aber oft schwierig.

Oft ist ein System - welches dann genauer als „Supersystem“ bezeichnet wird - ganz natürlich in ein Wärmebad mit sehr vielen Freiheitsgraden und das eigentlich interessierende Teilchensystem aufteilbar, welches im Extremfall auf einem einzigen kollektiven Freiheitsgrad bestehen kann (z.B. Brownsches Teilchen, chemische Reaktionskoordinaten, etc.). Analoges erhält man für Teilchenreservoirs oder noch allgemeiner für Typen von Umgebungen. Durch diesen „Kunstgriff“ wird der Anwendungsbereich der statistischen Mechanik nochmals wesentlich erweitert.

Eine weitere fundamentale Voraussetzung ist, dass sich die betrachteten Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Das Gegenteil hiervon sind sogenannte irreversible Prozesse, wie eine Relaxion ins thermodynamische Gleichgewicht oder die Störung des thermodynamischen Gleichgewichts durch Umgebungseinflüsse, usw. Die genaue Definition erfolgt später.

Für Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht erlaubt die statistische Mechanik extrem allgemeine Aussagen, d.h. sie ist weitgehend unabhängig von jeglichen mikroskopischen Details. Ein zentrales neues Konzept dabei ist die sogenannte Entropie - ein Maß für die „Unordnung“ bzw. den Informationsgehalt eines Systems.

Eines der Konzepte lässt sich durch die Onsager-Theorie des linearen Antwortverhaltens über mehrere „Tricks“ auch auf System nahe am thermodynamischen Gleichgewicht anwenden. Wesentlich komplizierter und vielfältiger verhalten sich Systeme fern vom thermodynamischen Gleichgewicht. In dieser Vorlesung werden wir fast ausschließlich System im besagten thermodynamischen Gleichgewicht betrachten.

1.3. Zugänge zur Beschreibung kollektiver Phänomene

Im Wesentlichen gibt es zwei mögliche Zugänge zur Beschreibung kollektiver Phänomene im thermodynamischen Gleichgewicht:

1. Thermodynamik: Dies ist eine relativ formale (axiomatisch aufgebaute), rein makroskopische Theorie, basierend auf nicht weiter begründeten Postulaten, beispielsweise den bekannten Hauptsätzen der Thermodynamik.¹
2. Statistische Mechanik: Die Herleitung der makroskopischen Phänomene (und damit auch der Thermodynamik) erfolgt hier aus der mikroskopischen Beschreibung von Atomen, Molekülen, Elektronen, usw. mittels der klassischen Mechanik und Quantenmechanik. Obwohl man diese mikroskopischen physikalischen Gesetze vollständig - zumindest für unsere Zwecke - kennt und beschreiben kann, sind die makroskopischen Konsequenzen zum Teil hochgradig nicht-trivial: Das Zusammenspiel vieler „einfacher“ Bestandteile ergibt oft ein sehr komplexes kollektives Verhalten.

Im Allgemeinen wird in der modernen Wissenschaft eine mikroskopische Erklärung (sogenannte „first principles“) der Natur als „fundamentaler“ empfunden, als eine makroskopische Beschreibung, die sogenannte Phänomenologie. Beispielsweise ist die benötigte Anzahl fundamentaler Prinzipien im Mikroskopischen in der Regel viel kleiner, und in diesem Sinn die Beschreibung einheitlicher.

Während die Thermodynamik nur im thermodynamischen Limes gültig ist, erlaubt es die statistische Mechanik zusätzlich auch Aussage über die schon erwähnten „zufälligen“ thermodynamischen Fluktuationen in endlichen Systemen zu treffen. Daher werden wir im weiteren Verlauf den letzten Zugang wählen.

¹Für weitere Informationen siehe H. Callen, Thermodynamics.

2. Vorbereitung und Repetition

Die Basis der statistischen Mechanik bildet die Wahrscheinlichkeitstheorie, die klassische Mechanik und die Quantenmechanik, die wir nun relativ kurz wiederholen werden.

2.1. Wahrscheinlichkeitstheorie

Die Theorie der Wahrscheinlichkeiten, also die Statistik, ist der zentrale Pfeiler, auf dem die statistische Mechanik ruht. Wir werden zuerst die Grundbegriffe wie Zufallsvariablen und Erwartungswerte definieren, um schließlich den zentralen Grenzwertsatz zu betrachten.

2.1.1. Zufallsvariablen, Wahrscheinlichkeiten und Erwartungswerte

Betrachte eine **Zufallsvariable** X mit einem Wertebereich in \mathbb{R} . Per Definition wird diese vollständig durch eine **Wahrscheinlichkeitsdichte** $\rho(x)$ charakterisiert, sodass $\rho(x) dx$ die Wahrscheinlichkeit ist, dass X einen Wert im „Intervall“ $[x, x + dx]$ annimmt. Notwendige und hinreichende Bedingungen, dass die Funktion $\rho(x)$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte definiert, sind:

1. Die Wahrscheinlichkeit ist stets positiv: $\rho(x) \geq 0$ für alle x ,
2. Irgendein Zustand wird immer angenommen: $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) dx = 1$.

Beispiel: 1. Eine kontinuierliche Gaussverteilung mit der Zufallsvariable $X \in \mathbb{R}$ ist durch die Gauss-Kurve

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b^2}} \exp\left(-\frac{(x-a)^2}{2b^2}\right)$$

gegeben, welche die beiden Parameter a und b hat.

2. Durch Münzenwerfen mit $X \in \{-1, +1\}$ ist eine diskrete Zufallsverteilung definiert, die mit Hilfe der Dirac'schen Delta-Funktion als Funktion

$$\rho(x) = \frac{1}{2}\delta(x-1) + \frac{1}{2}\delta(x+1)$$

dargestellt werden kann.

Eine beliebige Funktion $Y = F(X)$ einer Zufallsvariable X mit Werten in \mathbb{R} ist selbst wieder eine Zufallsvariable. Man nennt

$$\langle Y \rangle = \langle F(X) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} F(x)\rho(x) dx$$

den **Erwartungswert von** $F(X)$, sofern das Integral existiert. Aus der Linearität des Integrals folgen sofort die beiden Eigenschaften

$$\langle \lambda F(X) \rangle = \lambda \langle F(X) \rangle \quad \text{und} \quad \langle F_1(X) + F_2(X) \rangle = \langle F_1(X) \rangle + \langle F_2(X) \rangle ,$$

somit ist der Erwartungswert also ein lineares Funktional.

Für spezielle - in der Regel besonders wichtige - Funktionen $Y = F(X)$ hat der Erwartungswert eigene Namen:

1. Für $F(X) = X^n$ mit $n \in \mathbb{N}$ ist $\langle X^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^n \rho(x) dx$ das **n -te Moment** von $\rho(x)$,
2. $\langle X \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \rho(x) dx$, also das erste Moment, ist der **Mittelwert** von $\rho(x)$.
3. Die Zufallsvariable $F(X) = X - \langle X \rangle$ heisst **Fluktuation oder Schwankung** von X , sie wird zuweilen auch mit δX bezeichnet, klarerweise ist $\langle F(X) \rangle = 0$, wie sofort aus der Linearität des Erwartungswertintegrals folgt. Der Erwartungswert der Schwankungsquadratrate $F^2(X)$, also

$$\sigma^2 = \Delta X^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2,$$

heisst **Varianz**, d.h. $\sigma := \sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\Delta X^2}$ charakterisiert die „typische“ Abweichung vom Mittelwert und heisst **Streuung oder Standardabweichung**.

Beispiel: 1. Bei der zuvor schon betrachteten Gaussverteilung mit der Funktion

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b^2}} \exp\left(-\frac{(x-a)^2}{2b^2}\right)$$

ist $\langle X \rangle = a$ und $\sigma^2 = \Delta X^2 = b^2$. Den Spezialfall $a = 0$ und $b = 1$ nennt man auch Normalverteilung, für den die Funktion die einfache Form $\rho_N(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2}$ annimmt.

2. Bei der Punktverteilung $\rho(x) = \delta(x-a)$ ist $\langle X \rangle = a$ und $\sigma^2 = \Delta X^2 = 0$. Die Zufallsvariable X nimmt also immer (mit der Wahrscheinlichkeit Eins) den Wert a an. Derartige deterministische Ergebnisse sind Spezialfälle von zufälligen Ereignissen.
3. Die sogenannte Cauchy-Lorentz-Verteilung ist durch die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(x) = \frac{b}{\pi} \frac{1}{(x-a)^2 + b^2}$$

gegeben, hier gilt $\langle X \rangle = a$ und $\sigma^2 = \Delta X^2 = \infty$.

Oftmals beschränkt man sich auf die Größen $\langle X \rangle$ und ΔX zur Charakterisierung einer Zufallsvariable. Dafür gibt es einige gute - da praktische - aber nicht zwingende Gründe:

- Es ist eine allgemeine Konvention, sodass man leicht verschiedene Messungen vergleichen kann.
- Die Interpretation von $\langle X \rangle$ („Zentrum“ der Verteilung, typischer Wert) und ΔX („Breite“ der Verteilung) sind in der Tat zwei sehr anschauliche bzw. suggestive Größen.
- Der Erwartungswert $\langle X \rangle$ minimiert die Funktion $F(Y) = \langle (X - Y)^2 \rangle$, wie man leicht nachrechnet.

Prinzipiell aber spricht nichts dagegen, beispielweise den Erwartungswert

$$\langle |X - \langle X \rangle|^\alpha \rangle^{\frac{1}{\alpha}}$$

mit $\alpha > 0$ und $\alpha \neq 2$ statt $\Delta X = \sqrt{\langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle}$ als typische Breite zu betrachten. Ebenso könnte man z.B. das Maximum von $\rho(x)$, also den wahrscheinlichsten Wert von X , oder dasjenige x mit $\int_{-\infty}^x \rho(x') dx' = \frac{1}{2}$, den sogenannten Median, statt $\langle X \rangle$ als typischen Wert betrachten.

In jedem Fall aber ist $\rho(x)$ allgemein nicht vollständig durch Angabe der beiden Zahlen $\langle X \rangle$ und ΔX charakterisiert. Nur mit der Zusatzinformation, z.B. dass $\rho(x)$ gauss-verteilt ist, reichen $\langle X \rangle$ und ΔX aus.

2.1.2. Fouriertransformation, Momente und Kumulanten

Wir führen noch eine weitere wichtige Zufallsfunktion ein:

4. Für $F(X) = e^{-ikX}$, also eigentlich $F_1(X) + iF_2(X)$, heisst

$$\chi(k) = \langle e^{-ikX} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} \rho(x) dx$$

die **charakteristische Funktion** oder (**Momenten-**)**erzeugende Funktion** von $\rho(x)$.

Dies ist nichts anderes als die Fouriertransformierte von $\rho(x)$, die zuweilen auch mit anderem Exponentenvorzeichen als $\langle e^{+ikX} \rangle$ definiert ist. Aus der Definition von $\chi(k)$, der Reihendarstellung $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$ sowie der Linearität des Erwartungswerts folgt

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

und damit können wir das n -te Moment durch entsprechendes Ableiten als

$$\langle X^n \rangle = i^n \left. \frac{d^n \chi(k)}{dk^n} \right|_{k=0}$$

ausdrücken. Falls alle Momente existieren, so „generiert“ die charakteristische Funktion also die Momente. Analog werden sogenannte **Kumulanten** durch den Logarithmus der charakteristischen Funktion $\ln \chi(k)$ generiert:

$$C^{(n)} := i^n \left. \frac{d^n}{dk^n} \ln \chi(k) \right|_{k=0} = i^n \left. \frac{d^n}{dk^n} \ln \langle e^{-ikX} \rangle \right|_{k=0}.$$

Für die ersten drei Kumulanten $C^{(0)}$ bis $C^{(2)}$ gilt speziell

$$\begin{aligned} C^{(0)} &= \ln \langle e^{-ikX} \rangle \Big|_{k=0} = 0 \\ C^{(1)} &= i \left. \frac{\langle -iX e^{-ikX} \rangle}{\langle e^{-ikX} \rangle} \right|_{k=0} = \langle X \rangle \\ C^{(2)} &= i^2 \left. \frac{\langle (-iX)^2 e^{-ikX} \rangle - \langle -iX e^{-ikX} \rangle^2}{\langle e^{-ikX} \rangle^2} \right|_{k=0} = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = \Delta X^2 = \sigma^2 \end{aligned}$$

Allgemein findet man die Kumulanten durch $C^{(n)} = \langle X^n \rangle + \text{Polynom}(\langle X^{n-1} \rangle, \dots, \langle X \rangle)$. Falls alle Kumulanten einer charakteristischen Funktion existieren, so gilt

$$\ln \chi(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{k^n}{n!} \left. \frac{d^n}{dk^n} \ln \chi(\tilde{k}) \right|_{\tilde{k}=0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} C^{(n)}$$

und somit folgt für die eigentliche χ -Funktion

$$\chi(k) = \exp \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} C^{(n)} \right) = \exp \left(-ik \langle X \rangle - \frac{k^2}{2} \sigma^2 + \dots \right).$$

Durch eine inverse Fourier-Rücktransformation erhält man wieder eine Verteilung

$$\rho(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{+ikx} \chi(k) dk$$

und wir sehen somit, dass die charakteristische Funktion $\chi(k)$ und die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x)$ durch Angabe aller Momente $\langle X^n \rangle$ oder aller Kumulanten $C^{(n)}$ eindeutig festgelegt sind.

2.1.3. Mehrdimensionale Verteilungen

Da mit X auch $Y = F(X)$ wieder eine Zufallsvariable ist, kann man nun nach deren Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_F(Y)$ fragen. Gemeint ist damit die Wahrscheinlichkeit $\rho_F(y) dy$, dass $Y = F(X)$ in $[y, y + dy]$ anzutreffen ist. Folglich gilt

$$\rho_F(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(F(x) - y) \rho(x) dx = \langle \delta(F(X) - Y) \rangle,$$

was konsistent mit den Bedingungen auf Seite 10 ist:

1. Positive Wahrscheinlichkeit: $\rho_F(y) \geq 0$,
2. Gesamtwahrscheinlichkeit: $\int_{-\infty}^{\infty} \rho_F(y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) \cdot \overbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \delta(F(x) - y) dy}^1 dx = 1$.
3. $\langle F(X) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} y \rho_F(y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} y \delta(F(x) - y) dy dx = \int_{-\infty}^{\infty} F(x) \rho(x) dx$.

Für eine N -dimensionale Zufallsvariable $X = (X_1, \dots, X_N)$ mit einem Wertebereich in \mathbb{R}^N ist alles komplett analog. Hier ist durch $\rho(X) dx_1 \cdots dx_N$ beschrieben, mit welcher Wahrscheinlichkeit X_1 in $[x_1, x_1 + dx_1]$ liegt, gleichzeitig X_2 in $[x_2, x_2 + dx_2]$ liegt, usw. bis zu X_N in $[x_N, x_N + dx_N]$. Dies ist die sogenannte gemeinsame oder Verbund-Wahrscheinlichkeit. Genau wie die eindimensionalen Wahrscheinlichkeiten, muss auch hier stets $\rho(\vec{x}) \geq 0$ für alle \vec{x} und außerdem $\int_{\mathbb{R}^N} \rho(\vec{x}) d^N \vec{x} = 1$ gelten.

Beispiel: Simultanes Werfen zweier Münzen führt zu einer Verteilung der Form

$$\rho(x_1, x_2) = \left(\frac{1}{2} \delta(x_1 - 1) + \frac{1}{2} \delta(x_1 + 1) \right) \cdot \left(\frac{1}{2} \delta(x_2 - 1) + \frac{1}{2} \delta(x_2 + 1) \right).$$

Genau wie im Eindimensionalen gilt auch im Mehrdimensionalen für eine Zufallsvariable $Y = F(X)$ mit Werten in \mathbb{R} für den typischen Wert $\langle \vec{Y} \rangle = \langle F(\vec{X}) \rangle = \int F(\vec{x}) \rho(\vec{x}) d^N \vec{x}$. Und ebenso gibt $\rho_F(y) dy$ die Wahrscheinlichkeit an, dass sich $\vec{Y} = F(\vec{X})$ im Rechteck $[\vec{y}, \vec{y} + d\vec{y}]$ befindet, also gilt für die neue Verteilung

$$\rho_F(\vec{y}) = \int_{\mathbb{R}^N} \delta(F(\vec{x}) - \vec{y}) \rho(\vec{x}) d^N \vec{x} = \langle \delta(F(\vec{x}) - \vec{y}) \rangle.$$

Auch hier trägt der Erwartungswert für spezielle Funktionen bzw. Zufallsvariablen $\vec{Y} = F(\vec{X})$ Eigennamen:

1. Für $F_{ij}(\vec{X}) = X_i X_j$ mit $i, j \in \{1, \dots, N\}$ heisst $\langle X_i X_j \rangle$ die **Korrelation** der Zufallsvariablen X_i und X_j , genauer für $i = j$ **Autokorrelation** und $i \neq j$ **Kreuzkorrelation**.
2. Für $F(\vec{X}) = (X_i - \langle X_j \rangle)(X_j - \langle X_i \rangle)$ mit $i, j \in \{1, \dots, N\}$ heißt

$$K_{ij} = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle = \langle X_i X_j \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle$$

die **Kovarianz** der Zufallsvariablen X_i und X_j . Ist $K_{ij} = 0$, also $\langle X_i X_j \rangle = \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle$, dann heißen X_i und X_j unkorreliert.

Wir definieren, dass zwei Zufallsvariablen X_1 und X_2 **unabhängig** heißen, falls die Wahrscheinlichkeitsdichte von der Form

$$\rho(x_1, x_2) = \rho_1(x_1) \rho_2(x_2)$$

2. Vorbereitung und Repetition

ist, wie etwa im obigen Münzwurfbeispiel.

Betrachten wir nun die Zufallsvariable $Y = F(\vec{X}) = X_1 + X_2$ mit der zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_{1+2}(y) = \rho_F(y)$. Es folgt, dass

$$\rho_{1+2}(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x_1 + x_2 - y) \rho_1(x_1) \rho_2(x_2) dx_1 dx_2$$

gilt und nach voriger Definition unabhängig ist. Nach Integration über x_2 und Umbenennung $x_1 \rightarrow x$ erhalten wir dann die Gleichung

$$\rho_{1+2}(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_1(x) \rho_2(y - x) dx ,$$

die der Faltung von ρ_1 und ρ_2 entspricht. Die zugehörige charakteristische Funktion, also Fouriertransformierte, ist

$$\begin{aligned} \chi_{1+2}(k) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iky} \rho_{1+2}(y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} \rho_1(x) dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik(y-x)} \rho_2(y-x) dy \\ &= \chi_1(k) \cdot \chi_2(k) . \end{aligned}$$

Durch die Kumulantendarstellung der Funktion $\ln \chi(k)$ folgt damit

$$\ln \chi_{1+2}(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} C_{1+2}^{(n)} = \ln \chi_1(k) + \ln \chi_2(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} (C_1^{(n)} + C_2^{(n)}) ,$$

und für beliebige k gilt durch Koeffizientenvergleich somit $C_{1+2}^{(n)} = C_1^{(n)} + C_2^{(n)}$ für alle n . Für unabhängige Zufallsvariablen sind Kumulanten also additiv, eine sehr nützliche Eigenschaft. Speziell für $n = 1$ und $n = 2$ folgt damit

$$\langle Y \rangle = \langle X_1 \rangle + \langle X_2 \rangle \quad \text{und} \quad \Delta Y^2 = \Delta X_1^2 + \Delta X_2^2 .$$

Nun seien X_1 und X_2 zwei beliebige Zufallsvariablen, die nicht notwendigerweise unabhängig sind. Dann gilt

$$\begin{aligned} \Delta Y^2 &= \left\langle (X_1 + X_2 - \langle X_1 + X_2 \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle \left((X_1 - \langle X_1 \rangle)^2 + (X_2 - \langle X_2 \rangle)^2 \right) \right\rangle \\ &= \left\langle (X_1 - \langle X_1 \rangle)^2 \right\rangle + 2 \left\langle (X_1 - \langle X_1 \rangle)(X_2 - \langle X_2 \rangle) \right\rangle + \left\langle (X_2 - \langle X_2 \rangle)^2 \right\rangle \\ &= \Delta X_1^2 + 2K_{12} + \Delta X_2^2 . \end{aligned}$$

Falls X_1 und X_2 unabhängig sind, so lässt sich ρ - wie oben gezeigt - als Produkt schreiben, und folglich sind X_1 und X_2 auch unkorreliert. Sind umgekehrt X_1 und X_2 unkorreliert, dann ist $K_{12} = 0$, die Gleichung vereinfacht sich zu $\Delta Y^2 = \Delta X_1^2 + \Delta X_2^2$ und für $n = 2$ ist

$$C_{1+2}^{(n)} = C_1^{(n)} + C_2^{(n)}$$

erfüllt. Für $n = 0$ oder $n = 1$ ist dies alles trivialerweise sowieso erfüllt, im Allgemeinen aber nicht mehr für $n \geq 3$, d.h. im Allgemeinen sind X_1 und X_2 dann nicht unabhängig. Es gilt also:

$$X_1 \text{ und } X_2 \text{ unabhängig} \implies X_1 \text{ und } X_2 \text{ unkorreliert} .$$

Das die Kovarianz $K_{12} \neq 0$ ist stellt einen üblichen Indikator dafür dar, dass X_1 und X_2 „irgendwie“ korreliert bzw. nicht unabhängig sind, aber weder eine einzige noch eine vollständige Charakterisierung ihrer gegenseitigen Abhängigkeit voneinander - analog für $\langle X \rangle$ und ΔX oben.

Dies alles lässt sich zudem wieder ganz analog auf N unabhängige Zufallsvariablen X_1, \dots, X_N mit der **Produkt-Wahrscheinlichkeitsverteilung**

$$\rho(\vec{x}) = \prod_{i=1}^N \rho_i(x_i)$$

übertragen. Für $Y = \sum_{i=1}^N X_i$ sind die Kumulanten additiv und

$$\langle Y \rangle = \sum_{i=1}^N \langle X_i \rangle \quad \text{sowie} \quad \Delta Y = \sqrt{\sum_{i=1}^N \Delta X_i^2}$$

gelten analog zur Fehlerfortpflanzung.

2.1.4. Identische Verteilungen und zentraler Grenzwertsatz

Sind insbesondere alle Zufallsvariablen X_i identisch verteilt, so ist der Index i unnötig, und es gilt direkt

$$\langle Y \rangle = N \langle X \rangle \quad \text{bzw.} \quad \Delta Y = \sqrt{N} \Delta X ,$$

für die relativen Schwankungen folgt also

$$\frac{\Delta Y}{\langle Y \rangle} = \frac{\Delta X}{\langle X \rangle} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 .$$

Beispiel: Betrachte N nicht miteinander wechselwirkende identische Teilchen mit den Energien X_i , modelliert als unabhängige, identisch verteilte Zufallsvariablen, und die Gesamtenergie $E = \sum_i X_i$, dann gilt

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{\Delta X}{\langle X \rangle} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 ,$$

wir erhalten also wieder den *thermodynamischen Limes*, d.h. in makroskopischen Systemen ($N \gg 1$) sind die zufälligen thermodynamischen Fluktuationen der Gesamtenergie E um $\langle E \rangle$ relativ gesehen winzig klein.

Man beachte aber, dass zwar sowohl $\langle Y \rangle$ als auch die „absolute Breite“ ΔY mit N wachsen, ΔY aber viel langsamer - nur die **relative Breite** $\frac{\Delta Y}{\langle Y \rangle}$ wird klein. Deswegen zeigt für $N \rightarrow \infty$ wegen $\langle Y \rangle = N \langle X \rangle \rightarrow \infty$ und $\Delta Y = \sqrt{N} \cdot \Delta X \rightarrow \infty$ auch die Verteilung $\rho(y)$ kein sinnvolles Grenzverhalten.

Die naheliegende Idee lautet: Statt $Y = \sum_i X_i$ könnte man eine „renormierte“ und „zentrierte“ Zufallsvariable

$$Z = \frac{Y - \langle Y \rangle}{\Delta Y}$$

betrachten, denn damit folgt dann $\langle Z \rangle = 0$ und $\Delta Z = 1$ für beliebiges N . Die Frage ist nun, ob dann auch die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(z)$ bzw. alle höheren Momente für $N \rightarrow \infty$ konvergieren und vor allem wogegen.

Satz 1 (Zentraler Grenzwertsatz): Seien X_1, \dots, X_N unabhängige, identisch verteilte Zufallsvariablen mit endlichen identischen Mittelwerten $\langle X \rangle$ und Varianzen σ^2 . Dann strebt die Verteilung der Zufallsvariablen

$$Z = \frac{\sum_{i=1}^N X_i - N\langle X \rangle}{\sqrt{N}\sigma}$$

für große N gegen eine Gauss-Normalverteilung der Form

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

Dieser Satz gilt oft auch noch unter gewissen, wesentlich schwächeren Bedingungen, als der Unabhängigkeit und identischen Verteilung der Zufallsvariablen, aber die Endlichkeit der ersten zwei Momente ist unabdingbar. Dieser Satz liefert zudem eine mathematische Erklärung für die allgegenwärtige Gaussverteilung in der Natur, die vollständig durch Mittelwert und Varianz charakterisiert ist.

Im obigen Beispiel waren die N Teilchen nicht-wechselwirkend. Die Energie E ist für große N somit Gauss-verteilt, obwohl die einzelnen X_i ganz anders verteilt sein können.

Der wichtigste Fall aber, in dem der zentrale Grenzwertsatz nicht gilt, sind die Phasenübergänge an kritischen Punkten.

2.1.5. Stochastische Prozesse

Wenn die Zufallsvariablen zusätzlich noch von der Zeit t , Parametern oder Indexmengen abhängen, spricht man von einem stochastischen Prozess (Zufallsprozess).

Wir bezeichnen dies dann mit X_t oder $x(t)$, dies sind im allgemeinen Vektoren, d.h. $x(t)$ ist für jedes feste t eine Zufallsvariable, die durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x, t)$ und zusätzlich durch die „Übergangswahrscheinlichkeiten“ für verschiedene t bzw. die „Evolutionsgleichung“ für $\rho(x, t)$ charakterisiert ist.

Im Allgemeinen sind derartige Vorgänge sehr kompliziert, da sie nicht-lokal in der Zeit, usw. sind - wir werden folglich nur einige einfache Spezialfälle betrachten.

Oftmals strebt $\rho(x, t)$ für $t \rightarrow \infty$ gegen ein stationäres, also zeitunabhängiges, Langzeitverhalten, d.h. man hat es wieder mit den im Vorfeld behandelten, „gewöhnlichen“, zeitunabhängigen Wahrscheinlichkeitsdichten zu tun.

2.2. Klassische Mechanik

Die statistische Mechanik liefert - wie eingangs schon erwähnt - eine mikroskopische Begründung makroskopischer Phänomene, entweder mittels der klassischen Mechanik oder der Quantenmechanik. Wir wenden uns daher hier einer kurzen Repetition der klassischen, nicht-relativistischen Hamiltonschen Mechanik zu.

2.2.1. Zustände, Phasenraum und Dynamik

Der **Zustand eines Systems** mit f **Freiheitsgraden** entspricht in der Hamiltonschen Mechanik einem Punkt bzw. Vektor $\phi = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) = (\vec{q}, \vec{p})$ im $2f$ -dimensionalen **Phasenraum** bzw. **Zustandsraum** Γ .

Beispiel: Betrachte N Teilchen ohne innere Freiheitsgrade in kartesischen Koordinaten, so haben wir $f = 3N$ und folglich $\Gamma = \mathbb{R}^{6N}$. Geben wir die Ortskoordinaten des n -ten Teilchens durch $\vec{x}_n = (q_{3n-2}, q_{3n-1}, q_{3n})$ und die Impulse durch $\vec{p}_n = (p_{3n-2}, p_{3n-1}, p_{3n})$ an, so ist der Zustand folglich durch $\phi = (\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ spezifiziert.

Observablen entsprechen - ähnlich der Quantenmechanik - einer **Phasenraumfunktion** $A : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$. In Anlehnung an das obige Beispiel haben wir allgemein zwei „Typen“ von Observablen:

1. Mikroskopische Observablen, wie \vec{x}_n (Ort), \vec{p}_n (Impuls), $\varepsilon_n = \frac{\vec{p}_n^2}{2m_n}$ (Kinetische Energie), $\vec{l}_n = \vec{x}_n \times \vec{p}_n$ (Drehimpuls), $U_{nm}(\vec{x}_n - \vec{x}_m)$ (Paarwechselwirkungen), $W_n(\vec{x}_n, t)$ (Umgebungseinflüsse), etc.
2. Makroskopische Observablen, wie $\vec{P} = \sum_n \vec{p}_n$ (Gesamtimpuls), $\vec{L} = \sum_n \vec{l}_n$ (Gesamtdrehimpuls), $T = E_{\text{kin}} = \sum_n \varepsilon_n$ (Kinetische Gesamtenergie), $E_{\text{Ww}} = \frac{1}{2} \sum_{n,m} U_{nm}(\vec{x}_n - \vec{x}_m)$ (Wechselwirkungsenergie), $V = E_{\text{pot}} = E_{\text{Ww}} + \sum_n W_n(\vec{x}_n, t)$ (Potentielle Energie), $E = T + V = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$ (Gesamtenergie), etc.

Im Allgemeinen sind Observablen explizit zeitabhängig, für die Phasenraumfunktionen gilt also $A = A(\phi, t)$, wie etwa für V und E in der obigen Auflistung.

Die Dynamik des Systems entspricht dem **Phasenfluß** $\gamma_{t,t_0} : \Gamma \rightarrow \Gamma$ mit $\phi_0 \mapsto \gamma_{t,t_0}(\phi_0)$, wobei die Zusammensetzungsregel $\gamma_{t,t_1} \circ \gamma_{t_1,t_0} = \gamma_{t,t_0}$ gilt. Daraus folgt dann auch sofort $\gamma_{t,t} = 1$ und $\gamma_{t_0,t} = \gamma_{t,t_0}^{-1}$. Einzelne Trajektorien sind durch $\phi(t) = \gamma_{t,t_0}(\phi_0)$ gegeben, wobei (ϕ_0, t_0) den Anfangsbedingungen entspricht. Infinitesimal gilt $\phi(t + dt) = \phi(t) + \dot{\phi} dt$.

Die **Phasengeschwindigkeit** $\dot{\phi} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{p}_f)$ ist durch die **Hamilton-Gleichungen** bzw. **kanonischen Gleichungen**

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \text{und} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad \Longleftrightarrow \quad \dot{\phi} = \left(\frac{\partial H}{\partial \vec{q}}, -\frac{\partial H}{\partial \vec{p}} \right) \quad (2.1)$$

für $i = 1, \dots, f$ gegeben. Wir nennen $H = H(\phi, t)$ die **Hamiltonfunktion**, es gilt also $\dot{\phi} = \dot{\phi}(\phi, t)$.

Die explizite Form von H und zugehörige Phasenräume Γ für konkrete System wurden explizit in der Mechanikvorlesung behandelt. Ab jetzt beschränken wir uns nur noch auf den einfachsten und wichtigsten Fall

$$H = E = T + V ,$$

später werden wir auch noch einige magnetische Systeme betrachten.

Obwohl H und damit die Hamilton-Gleichungen bekannt sind, ist deren Lösung zu den eigentlich gesuchten **Bewegungsgleichungen** im Allgemeinen sehr schwierig. Wir haben also die Wahl zwischen einer eher selten möglichen analytisch exakten Lösung oder einer einer approximativen numerischen Lösung. Der Phasenfluß γ_{t,t_0} ist dabei nur ein rein formales Objekt, im Gegensatz zu einer expliziten Lösung.

Mit zunehmender Anzahl der Freiheitsgrade f wird es im allgemeinen immer schwieriger exakte Lösungen oder numerische Approximationen zu finden - zusätzliche Konzepte der statistischen Mechanik sind also nötig, insbesondere da wir eingangs als Ziel erklärt haben, möglichst allgemeine Aussagen weitgehend unabhängig von den mikroskopischen Details (also von H) für große f im thermodynamischen Gleichgewicht tätigen zu können.

Zunächst müssen wir einige Bedingungen formulieren. Grundlegende Voraussetzungen an den Hamilton-Operator H für die statistische Mechanik im thermodynamischen Gleichgewicht sind:

1. Die Hamilton-Funktion $H = H(\phi)$ darf nicht explizit zeitabhängig sein, da sonst kein thermodynamisches Gleichgewicht möglich ist (darauf gehen wir später genauer ein). Für den Rest dieses Abschnitts sei dies aber noch nicht vorausgesetzt.
2. Es existiert ein **Grundzustand**, d.h. es gilt $E_0 = \min_{\phi \in \Gamma} H(\phi) > -\infty$. Diese Bedingung kann noch ein wenig (aber nur unwesentlich) abgeschwächt werden, ansonsten aber ist sie für die gesamte Theorie unabdingbar, wenn auch nicht für alle Teilaspekte. In jedem „vernünftigen“ Modell aber ist diese Bedingung mittels unwesentlicher Modifikationen erfüllbar.

2.2.2. Identische und ununterscheidbare Teilchen

Wir wollen nun die allgemeinen Konzepte in Anlehnung an obige Beispiele mit N Teilchen in kartesischen Koordinaten illustrieren, in denen sich der Unterschied zwischen **identischen Teilchen** und **ununterscheidbaren Teilchen** herausstellen soll.

1. Identische Teilchen, hier sind alle intrinsischen Eigenschaften wie Masse, Ladung, Form, etc. und somit auch die Paarwechselwirkungen und Umgebungseinflüsse gleich, d.h. es gilt $m_n = m$, $U_{nm}(\vec{x}_n - \vec{x}_m) = U(\vec{x}_n - \vec{x}_m)$, $W_n(\vec{x}_n, t) = W(\vec{x}_n, t)$. Somit folgt die die Hamiltonfunktion

$$H(\phi, t) = \sum_{n=1}^N \frac{\vec{p}_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N U(\vec{x}_n - \vec{x}_m) + \sum_{n=1}^N W(\vec{x}_n, t) .$$

Die Teilchen sind insofern ununterscheidbar, dass bei Vertauschung die Gleichheit

$$\begin{aligned} & H(\underbrace{\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_m, \dots, \vec{x}_n, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_m, \dots, \vec{p}_n, \dots, \vec{p}_N}_{\phi}, t) \\ &= H(\underbrace{\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n, \dots, \vec{x}_m, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n, \dots, \vec{p}_m, \dots, \vec{p}_N}_{\phi(n \leftrightarrow m)}, t) \end{aligned}$$

für alle $n, m \in \{1, \dots, N\}$ und $\phi \in \Gamma$ sowie t gilt.

Obwohl Teilchen in diesem Sinne „auswechselbar“ sind, kann man sie natürlich anhand ihrer Trajektorien $\vec{x}_n(t)$ im Rahmen der klassischen Mechanik verfolgen („markieren“) und so auseinander halten („unterscheiden“). Im Rahmen der Quantenmechanik ist dies prinzipiell aber nicht mehr möglich. Daher machen wir dieses Konzept zur einer Forderung bzw. Modifikation des Zustandsbegriffs: Auch im Rahmen der klassischen statistischen Mechanik sollen für ununterscheidbare Teilchen ϕ und $\phi(n \leftrightarrow m)$ tatsächlich äquivalent sein, d.h. ein und denselben Mikrozustand repräsentieren.

Völlig analog behandeln wir Systeme mit mehreren Sorten identischer ununterscheidbarer Teilchen.

2. Teilchenkettens mit „Nächster-Nachbar-Wechselwirkung“, wie etwa eine Kette von Kugeln, die jeweils durch Federn mit den beiden Nachbarn links und rechts verbunden sind. Die Hamiltonfunktion ist hier

$$H(\phi) = \sum_{n=1}^N \frac{\vec{p}_n^2}{2m} + \sum_{n=1}^{N-1} U(\vec{x}_n - \vec{x}_{n+1}) + W_1(\vec{x}_1) + W_N(\vec{x}_N) .$$

Die Teilchen sind nun zwar ebenfalls identisch, aber unterscheidbar - anschaulich beschrieben sind sie anhand ihrer „Ruhepositionen“ unterscheidbar. Rein formal ist hier die Vertauschbarkeit $H(\phi) = H(\phi(n \longleftrightarrow m))$ nicht erfüllt.

Wir erhalten also zwischen den Begriffen „ununterscheidbar“ und „identisch“ (die gerne auch mal miteinander vertauscht werden) die Implikation

$$\text{ununterscheidbar} \implies \text{identisch} .$$

Identische Teilchen, die z.B. durch eine undurchdringliche Wand separiert sind, lassen sich anhand ihrer von ϕ_0 aus prinzipiell erreichbaren Bereiche im Zustandsraum Γ unterscheiden, dies ist die sogenannte **Ergodizitätskomponente** von ϕ_0 - prinzipiell eine Analogie zur oben erwähnten „Ruheposition“ bei der Kugelkette. Man darf die Wand dabei aber nicht durch Potentialwände endlicher Höhe modellieren, sonst wären die Teilchen ununterscheidbar. Vielmehr muss $H(\phi) = \infty$ im gesamten prinzipiell erreichbaren **Phasenraumbereich** gelten, z.B. durch ein Potential mit $V(\phi) = \infty$ wenn $H = T + V$ ist.

Für die Dynamik ist dies belanglos, aber für die korrekte Identifizierung ununterscheidbarer Teilchen entscheidend. Für nicht-identische Teilchen erscheint es an dieser Stelle ebenfalls belanglos, später werden wir aber sehen, dass dies nicht der Fall ist.

Beispiel: Die in der klassischen Mechanik äußerst nützlichen Zwangsbedingungen (z.B. Wände, Schienen) sind in der statistischen Mechanik ein sehr subtiles und problematisches Konzept.

2.2.3. Bewegungskonstanten und Symmetrien

Für die zeitliche Ableitung von klassischen Observablen, also den Phasenraumfunktionen der Form $A = A(\phi, t)$, gilt unter Verwendung der Hamilton-Gleichungen (2.1)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A &= \frac{d}{dt} A(\phi(t), t) = \sum_{i=1}^{2f} \frac{\partial A}{\partial \phi_i} \dot{\phi}_i + \frac{\partial A}{\partial t} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \frac{\partial A}{\partial t} \\ &= \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) + \frac{\partial A}{\partial t} . \end{aligned}$$

Durch die sogenannten **Poisson-Klammern** (den „Kommutatoren der klassischen Mechanik“)

$$\{A, B\} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial B}{\partial q_i} \frac{\partial A}{\partial p_i} \right)$$

folgt somit einfach kurz die Gleichung

$$\frac{d}{dt} A = \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t} .$$

Diese beschreibt die zeitliche Änderung der Observable A entlang einer beliebigen, aber festen Trajektorie $\phi(t)$, d.h. des Messwertes während eines realen Messvorgangs. Zuweilen werden die Poisson-Klammern auch mit umgekehrtem Vorzeichen definiert.

Somit folgt: Eine nicht explizit zeitabhängige Phasenraumfunktion $A(\phi)$ ist eine **Erhaltungsgröße** bzw. **Bewegungskonstante** genau dann, wenn $\{A, H\} = 0$ gilt.

Beispiel: Falls die Hamilton-Funktion H zeitunabhängig ist, dann folgt wegen $\{H, H\} = 0$ die Erhaltung der Gesamtenergie $E = H$.

2.2.4. Das Noether-Theorem

Jede **kontinuierliche Symmetrie** eines Systems impliziert eine Erhaltungsgröße und auch umgekehrt. Eine kontinuierliche Symmetrie entspricht einer Forminvarianz von $H(\phi, t)$ unter einer Transformation $\psi \rightarrow \psi'(\psi)$, die sich aus **infinitesimalen Teiltransformationen** zusammensetzen lässt.

Beispiel: 1. Die Invarianz unter einer Zeittranslation ist genau dann gegeben, wenn die Energie $E = H$ eine Erhaltungsgröße ist.

2. Invarianz unter räumlicher Translation (diese kann etwa durch Wände verletzt sein) ist genau dann gegeben, wenn der Impuls \vec{P} komponentenweise eine Erhaltungsgröße ist.

3. Eine Invarianz unter Rotationen (durch Wände verletzbar, ausser kugel- oder zylinderförmige) liefert den Drehimpuls \vec{J} als Erhaltungsgröße.

Bemerkung: 1. Falls $\{A_i\}_{i=1,\dots,K}$ Bewegungskonstanten sind, dann ist auch eine beliebige Funktion $f(A_1, \dots, A_K)$ wieder eine Bewegungskonstante. Diese sind aber nicht unabhängig von $\{A_i\}_{i=1,\dots,K}$, enthalten also nichts wirklich Neues, ebenso die zugehörige Symmetrie.

2. Nichtkontinuierliche Symmetrien, beispielsweise die Invarianz unter einer Zeit- oder Raum-inversion und oder Vertauschung ununterscheidbarer Teilchen, implizieren keine Erhaltungsgrößen.

3. Für typische Vielteilchensystem der statistischen Mechanik (mit Wänden) gilt suggestiv: Die Zeittranslation ist die einzig kontinuierliche Symmetrie, d.h. neben der Energie gibt es hier keine unabhängige Bewegungskonstante (dazu ist aber kein strenger Beweis bekannt).

2.2.5. Die Liouville-Gleichung

Eine einzelne Trajektorie $\phi(t) = \gamma_{t,t_0}(\phi_0)$ ist äquivalent zu

$$\rho(\phi, t) = \delta(\phi - \gamma_{t,t_0}(\phi_0)) = \delta(\phi - \phi(t)) ,$$

enthält also die gleichen Informationen. Man beachte die folgenden Bemerkungen:

1. Der **deterministische Prozess** $\phi(t)$ ist ein Spezialfall eines statistischen Prozesses (vergleiche das Ende des vorigen Abschnitts), charakterisiert durch eine Punktverteilung mittels δ -Funktionen für jeden festen Zeitpunkt t .

2. Die Variable bzw. das Funktionalargument $\phi = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ und die Funktion bzw. Trajektorie $\phi(t) = \gamma_{t,t_0}(\phi_0)$ haben nichts miteinander zu tun, das gleiche Symbol ist rein zufällig.

Für die zeitliche partielle Ableitung der Wahrscheinlichkeitsverteilung folgt nun

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\phi, t) = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \delta(\phi - \phi(t)) \right) (-\dot{q}_i(t)) + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial}{\partial p_i} \delta(\phi - \phi(t)) \right) (-\dot{p}_i(t))$$

Mit den Hamilton-Gleichungen können wir dies in

$$\sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \delta(\phi - \phi(t)) \right) \underbrace{\left(-\frac{\partial H(\phi(t), t)}{\partial p_i} \right)}_{F_i(\phi(t), t)} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial}{\partial p_i} \delta(\phi - \phi(t)) \right) \frac{\partial H(\phi(t), t)}{\partial q_i}$$

umschreiben, wobei wir die Ableitung von $H(\phi(t), t)$ nach p_i als $F_i(\phi(t), t)$ definieren. Nun ist $\delta(\phi - \phi(t)) \neq 0$ nur falls $\phi = \phi(t)$ gilt, ebenso gilt dies für die partielle Ableitung nach q_i , d.h. man darf $F_i(\phi(t), t)$ durch $F_i(\phi, t)$ ersetzen. Somit folgt

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\phi, t) = \sum_{i=1}^f \frac{\partial}{\partial q_i} \delta(\phi - \phi(t)) \left(-\frac{\partial H(\phi, t)}{\partial p_i} \right) + \sum_{i=1}^f \frac{\partial}{\partial p_i} \delta(\phi - \phi(t)) \frac{\partial H(\phi, t)}{\partial q_i}$$

beziehungsweise in Kurzform ausgedrückt die **Liouville-Formel**

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -\{\rho, H\} = \hat{L} \rho .$$

Dies ist eine lineare partielle Differentialgleichung erster Ordnung, und der lineare Operator $\hat{L} : \rho \mapsto -\{\rho, H\}$ heißt **Liouville-Operator**.

Für eine Einzeltrajektorie (einen sogenannten reinen Zustand) ist die Liouville-Gleichung äquivalent zur Hamilton-Gleichung, d.h. zum einer (im Allgemeinen) nichtlinearen gewöhnlichen Differentialgleichung, dies nennt man die „Methode des Charakteristikums“. Falls H nicht explizit zeitabhängig ist, so erhält man die formale Lösung durch

$$\begin{aligned} \rho(\phi, t) &= e^{(t-t_0)\hat{L}} \rho_0(\phi) = e^{(t-t_0)\hat{L}} \rho(\phi, t_0) \\ &= \rho_0(\phi) + (t-t_0) \{H(\phi), \rho_0(\phi)\} + \frac{(t-t_0)^2}{2} \{H(\phi), \{H(\phi), \rho_0(\phi)\}\} + \dots , \end{aligned}$$

äquivalent zu γ_{t,t_0} . Falls H explizit zeitabhängig ist, so kommt ein zusätzlicher **Zeitumordnungsoperator** ähnlich wie in der Quantenmechanik hinzu, die explizite Lösung ist aber dann genauso schwierig, wie für die Hamilton-Gleichungen selbst.

Die Linearität der Liouville-Gleichung erlaubt aber (im Gegensatz zur Hamilton-Gleichung) die Verallgemeinerung für beliebige lineare **Superpositionen** reiner Zustände, sogenannte gemischte Zustände.

Die Anfangsverteilung $\rho(t, t_0) = \rho_0(\phi)$, also die Wahrscheinlichkeitsdichte, ist im Allgemeinen nicht mehr punktverteilt und auch nicht mehr deterministisch, sondern eine „echte“ Zufallsverteilung. Ein „echter“ stochastischer Prozess (siehe Ende des letzten Abschnitts) mit

$$\rho(\phi, t) = \int \rho_0(\phi_0) \delta(\phi - \gamma_{t,t_0}(\phi_0)) d\phi_0$$

führt also auf die Liouville-Gleichung, die linear ist und für beliebige ϕ_0 gilt.

Die Funktion $\rho(\phi, t)$ heisst **statistische Dichte, Phasenraumdichte, statistische Gesamtheit, statistisches Ensemble** oder **Schar**. Sie beschreibt identische (da stets das gleiche H betrachtet wird) unabhängige (also wegen der linearen Superpositionierbarkeit nicht wechselwirkende) Systeme, mit im Allgemeinen nicht exakt bekannten bzw. reproduzierbaren Anfangsbedingungen ϕ_0 . Ein reiner Zustand ist hier ein Spezialfall mit $\rho_0(\phi) = \delta(\phi - \phi_0)$. Zusätzlich müssen ununterscheidbare (Mikro-)Zustände die gleiche Wahrscheinlichkeit haben.

Der Erwartungswert einer Observablen $A(\phi, t)$, wobei $\phi(t)$ einen stochastischen Prozess (wie zu Ende des letzten Abschnitts) beschreibt, ist

$$\langle A(t) \rangle = \int A(\phi, t) \rho(\phi, t) d\phi .$$

Beispiel: 1. Die Schwankung $\Delta A(t)$ der Observable $A(\phi, t)$ folgt mittels der Hilfsobservablen $\tilde{A}(\phi, t) = (A(\phi, t) - \langle A(t) \rangle)^2$.

2. Vorbereitung und Repitition

2. Die vollständige Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_A(a, t)$ von $A(\phi, t)$ folgt mittels der Hilfsobservablen $\hat{A}_a(\phi, t) = \delta(A(\phi, t) - a)$, diese ist ein Projektor.

3. Die zeitliche Korrelation zwischen $A(\phi, t)$ und $B(\phi, t)$ erhält man durch die Hilfsobservable

$$K_{A,B,\Delta t}(\phi, t) = A(\phi, t)B(\gamma_{t+\Delta t}(\phi), t + \Delta t) .$$

Die beide Observablen A und B sind genau dann unkorreliert, wenn $\langle K_{A,B,\Delta t}(\phi, t) \rangle = \langle A(t) \rangle \langle B(t + \Delta t) \rangle$ gilt.

Ist nun ρ eine Phasenraumfunktion, so gilt für die zeitliche Ableitung

$$\frac{d}{dt}\rho = \frac{d}{dt}\rho(\phi(t), t) = \{\rho, H\} + \frac{\partial \rho}{\partial t} ,$$

wobei $\rho(\phi(t), t)$ die mitbewegte Phasenraumdichte ist. Für beliebige, aber feste, Trajektorien $\rho(\phi, t)$ bzw. $\rho_0(\phi)$ gilt nach dem **Satz von Liouville**

$$\frac{d\rho(\phi(t), t)}{dt} = 0 .$$

Die Dichte ρ ist in der Umgebung eines jeden mitbewegten Phasenraumpunktes zeitlich konstant, ein statistische Ensemble strömt durch den Phasenraum wie eine inkompressible Flüssigkeit.

2.3. Quantenmechanik

In diesem Kapitel sollen einige Grundlagen der Quantenmechanik wiederholt werden, wobei spezielle Analogien zur klassischen Mechanik aufgezeigt werden.

2.3.1. Reine Zustände

Unter einem **reinen Zustand** versteht man einen normierten Vektor $|\psi\rangle$ im N -Teilchen **Hilbertraum** \mathcal{H} , der die maximal mögliche Information über das System enthält. In der klassischen Mechanik steckt die gesamte Information in einem Punkt bzw. Vektor ϕ des Phasenraums Γ , in der Quantenmechanik ist dies durch die Unschärferelation prinzipiell nicht möglich.

Eine Menge von Vektoren $\{|\psi\rangle\} \subset \mathcal{H}$ heisst **vollständiges Orthonormalsystem** oder auch **Orthonormalbasis**, falls gilt:

1. $\langle \mu | \nu \rangle = \delta_{\mu\nu}$: die Vektoren sind orthonormiert,
2. $\sum_{\nu} P_{|\nu\rangle} = \text{Id}$: das System der Vektoren ist vollständig.

Dabei sind die **Projektoren** $\hat{P}_{|\nu\rangle}$ durch $|\nu\rangle\langle\nu|$ und $\hat{P}_{|\nu\rangle}^2 = \hat{P}_{|\nu\rangle}$ definiert. Die darstellungsfreien Vektoren $|\psi\rangle$ lassen sich nun in einer beliebigen Orthonormalbasis in Komponenten gemäss

$$|\psi\rangle = \sum_{\nu} \hat{P}_{|\nu\rangle} |\psi\rangle = \sum_{\nu} |\nu\rangle\langle\nu|\psi\rangle = \sum_{\nu} \psi_{\nu} |\nu\rangle$$

darstellen, wobei $\psi_{\nu} = \langle\nu|\psi\rangle$ der Projektionswert von $|\psi\rangle$ auf die entsprechende Komponente ist.

Observablen entsprechen in der Quantenmechanik **linearen Operatoren** $\hat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$, welche **selbstadjungiert**, also insbesondere **hermitesch** sind, d.h. es gilt $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$. Dann gilt für alle $\phi, \psi \in \mathcal{H}$

$$(\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle) = \langle \phi | (\hat{A}^\dagger | \psi \rangle) =: \langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle .$$

Beispiele solcher Operatoren sind etwa die Projektionsoperatoren mit $\hat{P}_{|\nu\rangle}^\dagger = \hat{P}_{|\nu\rangle}$.

Im Allgemeinen gilt nun $\hat{A} = \hat{A}(t)$, d.h. Observablen sind explizit zeitabhängig, z.B. wenn sich die Messgeräte mit der Zeit selbst verändern. Die quantenmechanischen Observablen sind mit den klassischen Phasenraumfunktionen $A : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ vergleichbar. Auch **darstellungsfreie Observablen** \hat{A} lassen sich in beliebigen Orthonormalbasen $\{|\nu\rangle\}$ durch

$$\hat{A} = \sum_{\nu, \mu} |\nu\rangle A_{\nu\mu} \langle \mu|$$

mit den Matrixelementen $A_{\nu\mu} = \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle$ darstellen.

Eigenwertprobleme der Form $\hat{A}|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle$ haben in der Quantenmechanik eine besondere Bedeutung. Jeder hermitesche Operator A zerlegt den Hilbertraum \mathcal{H} in orthogonale Eigenräume mit reellen Eigenwerten a_n . Die zugehörigen Eigenvektoren $|\psi_n\rangle$ bilden (nach Normierung und Orthonormalisierung innerhalb mehrdimensionaler Eigenräume zu entarteten Eigenzuständen) eine Orthonormalbasis.

Ein selbstadjungierter Operator \hat{A} lässt sich stets in einer **Spektral- oder Eigendarstellung** bezüglich einer Orthonormalbasis $\{|\psi_n\rangle\}$ von Eigenvektoren von A zu Eigenwerten a_n angeben:

$$\hat{A} = \sum_n \hat{A}|\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \sum_n a_n \hat{P}_{|\psi_n\rangle}$$

Sei nun $\{|\nu\rangle\}$ eine beliebige Orthonormalbasis, so erklärt man die **Spur** $\text{Sp}(\hat{A})$ eines Operators \hat{A} durch

$$\text{Sp}(\hat{A}) := \sum_\nu \langle \nu | \hat{A} | \nu \rangle = \sum_{\nu, \mu} a_n \langle \nu | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \nu \rangle = \sum_n a_n \sum_\nu \langle \nu | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \nu \rangle = \sum_n a_n .$$

Die Spur ist dabei unabhängig von der gewählten Orthonormalbasis und linear, d.h. es gilt

$$\text{Sp}(\hat{A} + \hat{B}) = \text{Sp}(\hat{A}) + \text{Sp}(\hat{B}) \quad \text{und} \quad \text{Sp}(c\hat{A}) = c \cdot \text{Sp}(\hat{A}) .$$

Für die Spur eines Projektors gilt beispielsweise

$$\text{Sp}(\hat{P}_{|\nu\rangle}) = \sum_\nu \langle \nu | \psi \rangle \langle \psi | \nu \rangle = 1 .$$

Beliebige Funktionen $f(\hat{A})$ einer quantenmechanischen Observable \hat{A} sind über Potenzreihen $f(x) = \sum_k f_k x^k$ definiert, also

$$f(\hat{A}) = \sum_k f_k \hat{A}^k ,$$

in der Eigendarstellung gilt dann

$$f(\hat{A}) = \sum_k f_k \hat{A}^k \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \sum_n |\psi_n\rangle \underbrace{\sum_k f_k a_n^k}_{f(a_n)} \langle \psi_n| = \sum_n |\psi_n\rangle f(a_n) \langle \psi_n| ,$$

sodass für die Spur von Observablen-Funktionen $f(\hat{A})$ einfach folgt:

$$\text{Sp}(f(\hat{A})) = \sum_n f(a_n) .$$

Man betrachten nun den **Messprozess** genauer. Bei einer Einzelmessung der Observablen \hat{A} an einem System im Zustand $|\psi\rangle$ wird einer der Eigenwerte a_n gefunden, und zwar mit der Wahrscheinlichkeit

$$|\langle\psi_n|\psi\rangle|^2 = \langle\psi|\hat{P}_{|\psi_n}\rangle|\psi\rangle .$$

Bei **Entartung** ist einfach über die zugehörigen n zu summieren. Man prüft weiter leicht nach, dass es sich bei dieser Definition tatsächlich um eine Wahrscheinlichkeitsverteilung handelt:

$$\sum_n |\langle\psi_n|\psi\rangle|^2 = \sum_n \langle\psi|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\psi\rangle = 1 .$$

Selbst für einen reinen Zustand $|\psi\rangle$ ist im Allgemeinen nur eine probabilistische Voraussage möglich - ganz im Gegensatz zur klassischen Mechanik. Es lässt sich jedoch der Erwartungswert einer Observablen bei häufiger Wiederholung eines idealisierten, exakt identischen Experiments durch

$$\langle\hat{A}\rangle_\psi = \sum_n a_n \langle\psi_n|\psi\rangle\langle\psi|\psi_n\rangle = \left\langle\psi\left|\sum_n a_n\right|\psi_n\right\rangle \langle\psi_n|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$$

erklären. Andererseits gilt aber auch

$$\text{Sp}(\hat{P}_{|\psi}\hat{A}) = \sum_n \langle\psi_n|\psi\rangle\langle\psi|\hat{A}|\psi_n\rangle = \langle\hat{A}\rangle_\psi$$

für die Spur des auf ψ projizierten Operators A , also folgt

$$\langle\hat{A}\rangle_\psi = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \text{Sp}(\hat{P}_{|\psi}\hat{A}) .$$

2.3.2. Die Dynamik im Schrödinger-Bild

Die **zeitliche Entwicklung** von Zuständen ist gegeben durch eine lineare unitäre Abbildung

$$\hat{U}_{t,t_0} : \mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H} \quad |\psi(t_0)\rangle \mapsto |\psi(t)\rangle = \hat{U}_{t,t_0}|\psi(t_0)\rangle ,$$

was klassisch mit dem Phasenfluss γ vergleichbar ist. Infinitesimal gilt die **Schrödingergleichung**

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

wobei $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$ der quantenmechanische Hamiltonoperator ist, der im Allgemeinen zeitabhängig ist. Weiter gilt für die Konstante

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \text{mit} \quad h \approx 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} ,$$

dies ist das Plancksche Wirkungsquantum. Klassische Analogien hierzu finden sich in den Hamilton-Gleichungen bzw. der Hamiltonfunktion. Im einfachsten Fall eines Systems von N Teilchen ohne Spins und Magnetfeld hat der Hamiltonoperator die Form

$$\hat{H}(t) = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{P}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{m,n} U_{mn}(\hat{X}_n - \hat{X}_m) + \sum_{n=1}^N W_n(\hat{X}_n, t),$$

wobei jedoch hier \hat{X}_n und \hat{P}_n Einteilchen-Operatoren sind. Diese gehen in der Ortsdarstellung (mit der Einteilchen-Orthonormalbasis $\{|x_n\rangle\}$) über in

- $x_n \rightarrow$ „normale“ räumliche Vektoren,
- $p_n \rightarrow i\hbar\partial_n$ Matricelemente,
- $|\psi(t)\rangle \rightarrow \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t) = \langle \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N | \psi(t) \rangle$.

Analog zur klassischen Mechanik ist die exakte Lösung der Schrödingergleichung für ein allgemeines \hat{H} mit großem N nicht oder kaum mehr möglich. Völlig analog ist auch der Zeitentwicklungsoperator \hat{U} ein rein formales Objekt, es sind also zusätzliche Konzepte der statistischen Mechanik nötig. Die Voraussetzungen an \hat{H} für die statistische Mechanik im thermodynamischen Gleichgewicht sind dabei wieder:

1. \hat{H} darf nicht explizit zeitabhängig sein, es liegt also auf der Hand, dass später die Energiedarstellung (die Orthonormalbasis der Energieeigenvektoren von \hat{H}) von zentraler Bedeutung sein wird, was insbesondere auch daran liegt, dass man es häufig mit Funktionen von \hat{H} zu tun hat. Die Eigenvektoren schreibt man hier

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

was zu $f(\hat{H}) = \sum_n f(E_n)|n\rangle\langle n|$ führt.

2. Es existiert (wie im Klassischen) eine **Grundzustandsenergie** $E_0 > -\infty$.

Für eine beliebige Observable $\hat{A} = \hat{A}(t)$ erhält man nun für die zeitliche Veränderung des Erwartungswerts

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t)} &= \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle \\ &= \frac{\partial \langle \psi(t) |}{\partial t} \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \hat{A}(t) \frac{\partial | \psi(t) \rangle}{\partial t} + \langle \psi(t) | \frac{\partial \hat{A}(t)}{\partial t} | \psi(t) \rangle \end{aligned}$$

unter Verwendung der Schrödigergleichung und der Definition des quantenmechanischen **Kommutators** $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ die Beziehung

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

Dies beschreibt die zeitliche Änderung der Observablen \hat{A} entlang eines beliebigen, aber festen, Zustands $|\psi(t)\rangle$. Somit ist eine nicht explizit zeitabhängige Observable \hat{A} genau dann eine Bewegungskonstante, wenn sie durch

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0$$

mit den Hamilton-Operator \hat{H} vertauscht. Klassisch ist dies mit der Poisson-Klammer vergleichbar.

Auch in der Quantenmechanik sind solche Bewegungskonstanten wieder eng mit kontinuierlichen Symmetrien verknüpft, und im Allgemeinen gibt es auch hier keine weiteren unabhängigen Bewegungskonstanten neben \hat{H} .

2.3.3. Gemischte Zustände

Gemischte Zustände in der Quantenmechanik werden auch **statistisches Gemisch** oder **statistische Gesamtheit** genannt, die Information über den Gesamtzustand ist dabei unvollständig, d.h. das System befindet sich mit den Wahrscheinlichkeiten p_1, p_2, \dots in den (reinen) Zuständen $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$ (wobei diese Zustände weder linear unabhängig, noch orthogonal zueinander sein müssen), wobei für die Wahrscheinlichkeiten

$$0 \leq p_k \leq 1 \quad \text{und} \quad \sum_k p_k = 1$$

für alle p_k gilt. Für den Erwartungswert einer Observablen findet man somit

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_k p_k \langle \hat{A} \rangle_{\psi_k} .$$

Diese Formel entspricht einer Mittelung über quantenmechanische und statistische Wahrscheinlichkeiten bzw. Unschärfen. Man definiert nun weiter einen **statistischen Operator** oder **Dichteoperator** $\hat{\rho}$ durch

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k \hat{P}_{|\psi_k\rangle} = \sum_k p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| .$$

Verwendet man nun noch die oben dargestellten Eigenschaften der Spur, so gilt

$$\text{Sp}(\hat{\rho}\hat{A}) = \text{Sp} \left(\sum_k p_k \hat{P}_{|\psi_k\rangle} \hat{A} \right) = \sum_k p_k \text{Sp}(\hat{P}_{|\psi_k\rangle} \hat{A}) = \sum_k p_k \langle \hat{A} \rangle_{\psi_k} = \langle \hat{A} \rangle ,$$

d.h. der statistische Operator $\hat{\rho}$ charakterisiert einen gemischten Zustand vollständig. Ein reiner Zustand $|\psi\rangle$ ist dabei äquivalent zu $\hat{\rho} = \hat{P}_{|\psi\rangle}$, d.h. er ist ein Spezialfall eines gemischten Zustands. Der Dichteoperator hat nun allgemein die Eigenschaften

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger \quad \text{und} \quad \text{Sp}(\hat{\rho}) = 1 .$$

Weiter lässt sich $\hat{\rho}$ bezüglich einer beliebigen Orthonormalbasis $\{|\nu\rangle\}$ als **statistische Matrix** oder **Dichtematrix**

$$\hat{\rho} = \rho_{\nu\mu} = \langle \nu | \hat{\rho} | \mu \rangle$$

darstellen. Man beachte, dass $\hat{\rho} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ keine Wahrscheinlichkeitsdichte ist, und nichts mit einer Zufallsvariable zu tun hat. Für jedes feste \hat{A} könnte man aber $\rho_{\hat{A}}(a) := \langle \delta(\hat{A} - a) \rangle$ als Wahrscheinlichkeitsdichte einer Zufallsvariablen interpretieren. Dabei ist der Nutzen und physikalische Gehalt aber gering.

Für die Zeitentwicklung des statistischen Operators folgt analog zur Liouville-Gleichung die Liouville-Neumann-Gleichung

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

2.3.4. Identische und ununterscheidbare Teilchen

Die Definition von „identisch“ und „ununterscheidbar“ ist analog zur klassischen Mechanik, die die klassische Mechanik die Begriffe eigentlich aus der Quantenmechanik ableitet - in rein klassischen Systemen bzw. bei rein klassischer Betrachtung sind sie nutzlos. Dabei meint

1. Identisch: gleiche Masse, Ladung, Spin, ...
2. Ununterscheidbar: \hat{H} ist invariant unter Teilchenumbenennung.

Streng genommen gilt quantenmechanisch die Äquivalenz zwischen beiden Begriffen, was im starken Gegensatz zur klassischen Mechanik steht.

Praktisch ergibt sich nun, dass die Teilchen oft für alle interessanten Zeiträume „fast sicher“ auf klassische Ergodizitätskomponenten beschränkt sind, da Tunnelprozesse durch energetisch „klassisch verbotenen“ Bereiche (Wände, Potentialbarrieren,...) extrem selten sind. Eine adäquate Modellierung ist nun

$$\hat{H} = \infty \quad \text{oder} \quad V = \infty$$

außerhalb der energetisch erreichbaren Bereiche zu setzen.

Beispiel: Für zwei Boxen, die durch eine Potentialbarriere getrennt sind, sind die Teilchen aus Box 1 dann und nur dann von identischen Teilchen aus Box 2 unterscheidbar, wenn $V = \infty$ gilt.

Tunneleffekte sind im selben Sinne wie Transfer von Wärme oder mechanischer Energie im Rahmen einer identischen Modellierung auf gewissen Zeitskalen. Somit hat man, genau wie in der klassischen Mechanik, dass aus ununterscheidbar stets identisch folgt, aber nicht umgekehrt.

Suchen wir nun nach einem adäquaten **Hilbertraum für ununterscheidbare Teilchen** - ob identisch oder nicht sei zunächst egal. Sind die **Einteilchen-Hilberträume** \mathcal{H}_i mit $i = 1, \dots, N$ bekannt, dann ist der **N -Teilchen-Hilbertraum** gerade der **Tensorproduktraum**

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N .$$

Die Basis dieses neuen Raums lässt sich aus denen der einzelnen Räume konstruieren. Sei also die **Einteilchen-Basis** in \mathcal{H}_i gegeben durch $\{|k_i\rangle_i : k_i = 1, 2, \dots\}$, dann ist die Basis von \mathcal{H} durch

$$\{|k_1, k_2, \dots, k_N\rangle := |k_1\rangle_1 |k_2\rangle_2 \dots |k_N\rangle_N \text{ mit } k_i = 1, 2, \dots, N \text{ und } i = 1, \dots, N\}$$

definiert, wobei streng mathematisch mit $|k_i\rangle_i |k_j\rangle_j$ das (mathematische) Tensorprodukt der Elemente $|k_i\rangle_i \otimes |k_j\rangle_j$ gemeint ist.

Formulieren wir einen speziellen Hilbertraum für ununterscheidbare Teilchen. Wieder seien die Einteilchen-Hilberträume durch \mathcal{H}_i für $i = 1, \dots, N$ gegeben. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit besitzen alle diese Räume dieselbe Basis $\{|k\rangle : k = 1, 2, \dots\}$ in allen (identischen) Hilberträumen \mathcal{H}_i . Der N -Teilchen-Hilbertraum H wird nun wie folgt aufgespannt:

1. $\{|k_1, \dots, k_N\rangle_S := c_S \sum_{\pi} |k_{\pi(1)}, \dots, k_{\pi(N)}\rangle$ mit $k_i = 1, 2, \dots$ und $i = 1, \dots, N\}$ für Bosonen (Teilchen mit ganzzahligem Einteilchenspin), z.B, spinlose Teilchen, Photonen. Dann haben wir folgende Eigenschaften:
 - a) Jedes $|k_1, \dots, k_N\rangle_S$ und somit jeder Zustand $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ ist invariant (symmetrisch) unter **Vertauschungen der Teilchen**.

2. Vorbereitung und Repetition

- b) Es gibt kein Experiment, dessen Ergebnis von der Teilchennummerierung abhängt, d.h. die Teilchen sind in der Tat ununterscheidbar.
- c) Es gilt $|k_1, \dots, k_N\rangle_S = |k'_1, \dots, k'_N\rangle_S$ falls k'_1, \dots, k'_N eine Permutation von k_1, \dots, k_N ist, insbesondere bildet also die obige Definition des Raums keine Basis, da diese übervollständig ist.
- d) Wir definieren eine neue Basis aus Besetzungszahlen

$$|n_1, n_2, \dots\rangle := \left[\begin{array}{l} \text{irgendein } |k_1, \dots, k_N\rangle, \text{ wobei } n_k \text{ Teilchen} \\ \text{sich für } k = 1, 2, \dots \text{ im Zustand } k \text{ befinden} \end{array} \right],$$

d.h. n_k gibt an, wieviele der k_i gleich k sind, jedoch wird keine Aussage darüber gemacht, welches Teilchen in welchem Zustand ist. Es ist dann

$$\left\{ |n_1, n_2, \dots\rangle : n_k \in \{0, 1, \dots, N\}, \sum n_k = N \right\}$$

eine Orthonormalbasis von \mathcal{H} , man spricht von der **Besetzungszahldarstellung**.

2. $\{|k_1, \dots, k_N\rangle_A := c_A \sum_{\pi} |k_{\pi(1)} \dots k_{\pi(N)}\rangle$ mit $k_i = 1, 2, \dots$ und $i = 1, \dots, N\}$ für Fermionen (Teilchen mit halbzahligem Einteilchenspin), z.B. Elektronen oder Protonen. Äquivalent lassen sich die obigen Vektoren auch mit Hilfe der **Slater-Determinante** erklären:

$$|k_1, \dots, k_N\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} |k_1\rangle_1 & \dots & |k_1\rangle_N \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ |k_N\rangle_1 & \dots & |k_N\rangle_N \end{pmatrix}$$

- a) Jedes $|k_1, \dots, k_N\rangle_A$ und somit jeder Zustand $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ wechselt das Vorzeichen (ist antisymmetrisch) unter Vertauschung zweier Teilchen.
- b) Die Teilchen sind durch kein Experiment unterscheidbar.
- c) Es gilt $|k_1, \dots, k_N\rangle_A = 0$ falls zwei Teilchen identisch sind (**Pauli-Prinzip**).
- d) Auch hier liefert die Slater-Determinante ein übervollständiges Erzeugendensystem. Analog wie im bosonischen Fall (man ersetze einfach in der $|n_1, n_2, \dots\rangle$ -Basis S durch A) ergibt sich auch hier eine Orthonormalbasis des Hilbertraums durch

$$\left\{ |n_1, n_2, \dots\rangle : n_k \in \{0, 1, \dots, N\}, \sum n_k = N \right\}.$$

Analog verfährt man bei mehreren Sorten ununterscheidbarer Teilchen, um die gleichen Eigenschaften zu erhalten.

Fassen wir dies alles noch einmal kurz zusammen, so erhalten wir den folgenden **Übersetzungsschlüssel** zwischen der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik:

| | Klassische Mechanik | Quantenmechanik |
|-----------------|--|---|
| Reiner Zustand | $\phi \in \Gamma$ | $ \psi\rangle \in \mathcal{H}$ |
| Propagator | $\phi(t) = \gamma_{t,t_0} \phi(0)$ | $ \psi(t)\rangle = U(t, t_0) \psi(0)\rangle$ |
| Observable | reellwertige Phasenraumfunktion A | Hermitescher Operator A |
| Poisson-Klammer | $\{.,.\}$ | $\frac{1}{i\hbar} [.,.]$ |
| Erwartungswert | $\langle . \rangle = \int \rho(\phi, t) d\phi$ | $\langle . \rangle = \text{Sp}(\rho(t), \dots)$ |

3. Grundlegende Konzepte

Nach der Wiederholung der klassischen Mechanik und Quantenmechanik soll in diesem Abschnitt nun eine detaillierte Betrachtung der Konzepte der statistischen Mechanik vorgenommen werden, ohne aber die mathematischen Details der Theorie genau auszuarbeiten. Vielmehr geht es um eine heuristische Motivation der involvierten Ansätze, die dann in den weiteren Abschnitten detaillierter behandelt werden.

Das Ziel der statistischen Mechanik ist es, allgemeine Aussage unabhängig von den mikroskopischen Details eines Systems zu machen. Dies ist üblicherweise dann nötig, wenn das betrachtete physikalische System aus einer Vielzahl von Teilchen besteht, und eine analytische Lösung der zugehörigen Bewegungsgleichungen praktisch nicht mehr möglich ist. Bei makroskopischen Systemen bewegt sich die Teilchenzahl üblicherweise in Größenordnungen von $\mathcal{O}(10^{23})$ Teilchen, angelehnt an die Avogadro-Zahl N_A .

Aus diesem Grund sind neue Konzepte und Postulate notwendig, die idealerweise ein möglichst direkte Brücke zwischen der mikroskopischen und der makroskopischen Betrachtungsebene bilden. Ein Großteil dieser Postulate und Prinzipien sind dabei suggestiv und erfahrungsgemäß richtig bzw. äußerst erfolgreich für Experimente und Simulationen, leider lassen sie sich aber nicht immer streng aus der klassischen Mechanik oder Quantenmechanik herleiten. Prinzipiell hegt man aber kaum Zweifel daran, dass eine solche Herleitung prinzipiell möglich ist, da die statistische Mechanik in vielen Bereichen die Welt sehr gut beschreibt.

3.1. Allgemeiner Rahmen

3.1.1. Definition eines Systems

Zunächst definieren wir den Unterschied zwischen einem physikalischen und einem thermodynamischen System, da diese Begriffe einen wichtigen Unterschied aufweisen:

Unter einem **physikalischen System** verstehen wir einen abgegrenzten Teil der physikalischen Welt, wobei die Art des Kontaktes (also der Wechselwirkung) mit der Umgebung angegeben und bekannt ist.

Ein **thermodynamisches System** dagegen ist ein **makroskopisches** physikalisches System mit sehr vielen **mikroskopischen** Freiheitsgraden, dessen Wechselwirkung mit der **Umgebung** durch sogenannte **Transportströme** (d.h. Austausch von Energie, Teilchen, Ladung,...) beschrieben wird.

Im Rahmen der statistischen Mechanik werden wir hauptsächlich thermodynamische Systeme betrachten, da es gerade das Ziel ist, derartige Systeme mit vielen mikroskopischen Freiheitsgraden zu beschreiben. Neben den oben genannten, gibt es noch einige weitere spezielle Systeme:

Im **isolierten System** liegt keinerlei Wechselwirkung mit der Umgebung vor, während bei einem **abgeschlossenen System** nur ein Austausch von Arbeit stattfindet.

Ein **Gesamtsystem** kann dabei aus mehreren kleineren **Teilsystemen** zusammengesetzt sein, die miteinander in Wechselwirkung stehen können, aber nicht müssen.

Beispiel: 1. Zwei Systeme ohne Wechselwirkung.

2. Zwei Systeme im elektrischen Kontakt.
3. Zwei Systeme im Wärmekontakt.
4. Zwei Systeme in Kontakt durch eine semipermeable Membran.
5. Zwei Systeme im mechanischen Kontakt.
6. Zwei Systeme, die praktisch ein System bilden, sodass man nur eine virtuelle Unterteilung vorliegen hat. Die beiden System stehen dann in maximalem Kontakt zueinander.

Es ist suggestiv klar: Können zwei Systeme miteinander wechselwirken, dann können sie auch Energie austauschen. Es bleibt die Frage, inwiefern man ein System immer weiter zerlegen kann:

Man spricht von einem **irreduziblen isolierten System**, wenn sich dieses nicht mehr in voneinander isolierte Teile (d.h. Systeme ohne Wechselwirkung mit der Umgebung) zerlegen lässt.

Indem man System und Umgebung zusammenfasst, erhält man ein **isoliertes Gesamtsystem**, dass sich dann wieder in irreduzible Teile zerlegen lässt. Oftmals genügt es, nur irreduzible isolierte Systeme zu betrachten. Ausnahmen sind Prozesse, bei denen die Isolation wegfällt, oder aber bei der Zusammenfassung von System und Umgebung (die allerdings unpraktisch ist).

3.1.2. Zwangsbedingungen und Hemmungen

Kommen wir nun zu einschränkenden Elementen bzw. Parametern eines Systems. Als **Zwangsbedingung** oder **Hemmung** wird die Fixierung (in Form einer Barriere, Wand, o.ä.) eines makroskopischen Freiheitsgrads oder Parameters bezeichnet, durch die an sich denkbare Transportströme im System unterbunden werden.

Zur vereinfachten Beschreibung idealisiert man derartige Zwangsbedingungen und Hemmungen in Form von fest vorgegebenen, genau bekannten und rein makroskopischen Zwängen, ohne jegliche thermodynamischen Zufallsfluktuationen, molekulare Substrukturen, o.ä. komplizierte Details auf mikroskopischer Ebene.

Beispiel: Eine ideal starre und glatte Wand, festgeklemmte Kolben und Schieber, fest vorgegebene Energien, Volumina und Teilchenzahlen, feste Feldstärken, etc.

In einem solchen idealisierten Fall kann das System dann durch einen relativ kleinen Satz von **makroskopischen Parametern** vollständig festgelegt werden. Derartige Parameter sind etwa die Systemgeometrie (Volumen, etc.), die Teilchenzahl (Stoffmengen, Massen, Dichten, Konzentrationen,...), Energie, Ladung, äußere Kräfte sowie Felder, usw.

Die Energie spielt als Phasenraumfunktion und Erhaltungsgröße eine Sonderrolle, während man die übrigen Parameter üblicherweise kurz als \tilde{x} zusammenfasst. Das System ist dann klassisch durch eine Hamiltonfunktion bzw. quantenmechanisch durch einen Hamilton-Operator der Form

$$\text{Klassisch: } H = H(\phi, \tilde{x}) \qquad \text{Quantenmechanisch: } \hat{H} = \hat{H}(\tilde{x})$$

beschrieben. Im Allgemeinen sind noch Zusatzangaben zur Umgebung des Systems notwendig, lediglich für isolierte Systeme sind derartige Informationen unnötig bzw. von trivialer Form. Selbst in diesem Fall sind aber noch fest vorgegebene Potentiale und Kraftfelder möglich, welche dann als Teil des Systems (also nicht als Teil der Umgebung) betrachtet werden.

3.2. Makroskopische Beschreibung

3.2.1. Der Zustand

Wir bemühen uns nun um die Beschreibung eines makroskopischen Zustands eines thermodynamischen Systems.

Ein **makroskopischer Zustand** ist per Definition durch die Werte aller **Zustandsvariablen**, die auch ohne eine mikroskopische Betrachtungsweise des Systems sinnvoll definiert sind (etwa Systemgeometrie, Stoffmenge, Energie, Ladung, Magnetisierung, Polarisierung, äußere Potentiale, Kraftfelder,...), vollständig charakterisiert.

Dabei sind nur die momentanen Werte der Zustandsvariablen von Interesse, nicht aber ihre Vorgeschichte bzw. zeitliche Entwicklung.

Ein Teil dieser Zustandsvariablen sind die sogenannten **äußeren Parameter**. Ihr Gegenstück bilden die sogenannten **inneren Variablen**, die nicht vorgegeben sind, sondern sich den äußeren Parametern anpassen. Die inneren Variablen sind dabei insbesondere den mikroskopischen thermischen **Fluktuationen** unterworfen, sodass mit dem Wert einer solchen makroskopischen inneren Zustandsvariable stets der Mittelwert über ein statistisches Ensemble und/oder die Zeit gemeint ist.

Beispiel: Äußere Parameter wären beispielsweise rein mechanische Freiheitsgrade (idealisierte Kolben, Zahnräder oder Hebel), der Druck auf eine starre Wand, die Magnetisierung oder Polarisierung, die Energie und Stoffmenge in einem Teilvolumen.

Je nach System kann beispielsweise der Druck (den ein idealisierter Kolben auf eine starre Wand ausübt) ein äußerer Parameter sein, und das Volumen eine davon abhängige innere Variable. Analoges überträgt sich auch auf ein magnetisches System, wo die Gesamt-Magnetisierung fest vorgegeben ist, und das zugehörige Magnetfeld sich entsprechend anpasst.

Bemerkung: Im Allgemeinen existiert eine (im Vergleich zu der gewaltigen Menge an mikroskopischen Freiheitsgraden) kleine Anzahl unabhängiger makroskopischer Zustandsvariablen, während der Rest von diesen abhängig ist. Folglich ist der makroskopische Zustand bereits durch Angabe dieser unabhängigen Zustandsvariablen über sogenannte Zustandsfunktionen eindeutig und vollständig beschrieben. Dabei ist die konkrete Wahl des unabhängigen Variablensatzes weitgehend willkürlich.

Ein Makrozustand entspricht somit sehr vielen reinen Mikrozuständen $\phi \in \Gamma$ bzw. $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Das Ziel ist also, einem Makrozustand einen sinnvollen gemischten Mikrozustand zuzuordnen.

3.2.2. Thermodynamisches Gleichgewicht

Ein besonders wichtiger makroskopischer Zustand ist das sogenannte thermodynamische Gleichgewicht, das der zentrale Punkt der Vorlesung sein wird.

Ein makroskopisches System befindet sich im **thermodynamischen Gleichgewicht**, wenn alle makroskopischen Transportströme des Systems verschwinden.

In vielen Texten wird die Abkürzung „th. Gg.“ oder einfach nur „Gleichgewicht“ bzw. kurz „Gg.“ verwendet. Aus der obigen Definition erhält man direkt einige Folgerungen:

- Ist ein System im thermodynamischen Gleichgewicht, so sind die makroskopischen Transportströme im Systeminneren sowie an den Systemgrenzen alle verschwindend.
- Ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand muss insbesondere zeitlich unabhängig, d.h. **stationär**, sein.

- Umgekehrt ist aber makroskopische Stationarität nicht hinreichend für ein thermodynamisches Gleichgewicht, da immer noch stationäre Transportströme möglich wären.
- Auf mikroskopischer Ebene muss ein Gleichgewichtszustand keinswegs stationär sein. Die molekularen Bewegungen und mikroskopischen Fluktuationen der inneren Variablen inklusive der zugehörigen Transportströme existieren natürlich weiterhin, allerdings um stationäre Mittelwerte.
- Teilt man ein System im thermodynamischen Gleichgewicht in beliebige Teilsysteme auf, so befinden sich diese ebenfalls im thermodynamischen Gleichgewicht, sowohl für sich betrachtet, als auch miteinander.

Rein empirisch gelangt man nun zu einer Erkenntnis, die sich in einer Erfahrungstatsache ausdrücken lässt:

Erfahrungstatsache 1: *Ein isoliertes System stebt nach genügend langer Zeit ins thermodynamische Gleichgewicht.*

Dabei ist das Attribut „isoliert“ keine Einschränkung der Allgemeinheit. Die zeitliche Spezifikation „genügend lange“ ist dabei sehr stark von der Art des betrachteten Systems abhängig, und kann von Sekundenbruchteilen bis zu Jahrmilliarden reichen. Andererseits darf man aber auch nicht zulange auf die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts warten, da reale Gefäßwände (im Gegensatz zu den Hemmungen des idealisierten Modells) nur eine endliche Lebenszeit bzw. Funktionalität haben. Dies ist in Analogie zu metastabilen Zuständen, die schließlich durch seltene große thermische Fluktuationen zerfallen (wie etwa koexistente Phasen, unterkühlte Flüssigkeiten, gehemmte chemische Reaktionen, glasartige System,...).

Folglich ist eine **Trennung der Zeitskalen** notwendig. Diese Forderung lautet ähnlich wie die Definition des thermodynamischen Gleichgewichts nach Feynman:

„Alle schnellen Vorgänge sind beendet, alle langsamen haben noch nicht begonnen.“

In einer idealisierten Modellierung lässt sich dies folgendermaßen ausdrücken: Langsamen Vorgänge sind unmöglich „von Hand“ durchzuführen, sodass im Anschluß ein (richtiger mathematischer) **Langzeitlimes** betrachtet werden kann, wie etwa bei Erhaltungsgrößen. Der thermodynamische Gleichgewichts-Zustand wird so meistens auch eindeutig und unabhängig von den **Anfangsbedingungen** festgelegt, und ist somit durch die äußeren Parameter (E, \tilde{x}) bereits eindeutig charakterisiert.

⇒ Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die äußeren Parameter (E, \tilde{x}) ein vollständiger Satz unabhängiger makroskopischer Zustandsvariablen.

3.2.3. Prozesse

Nach der Definition des thermodynamischen Gleichgewichts, „tut sich“ salopp gesagt nichts mehr, sobald sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Da sich nach der Erfahrungstatsache 1 ein jegliches Systems nach genügend langer Zeit im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, muss somit für jeden makroskopischen Effekt das System geändert werden:

⇒ Jeglicher makroskopische Vorgang setzt die Beseitigung von Hemmungen bzw. Zwangsbedingungen voraus und endet in einem ungehemmteren bzw. vollständigeren thermodynamischen Gleichgewichts-Zustand.

Beispiel: Eine derartige Entfernung von Hemmungen kann beispielsweise durch das Lösen festgeklemmter makroskopischer Freiheitsgrade entstehen, dem Zufügen von Kristallisationskeimen oder Katalysatoren bei gehemmten chemischen Reaktionen.

Man beachte dabei, dass die Entfernung einer Hemmung in einem entsprechenden System auch zu einem effektiven Einbau einer Hemmung führen kann.

Beispiel: Das Entfernen eines Schiebers lässt den zunächst blockierten Haltekeil in das Gefäß eintreten, und den zunächst beweglichen Kolben fixieren, sodass eine neue Hemmung des Systems vorliegt.

Geht man von einem idealisierten Modell aus, so geht bei der effektiven Beseitigung einer Hemmung ein äußerer Parameter in eine innere Variable über, d.h. er wird zu einem makroskopischen Freiheitsgrad der mikroskopischen Dynamik. Umgekehrt wird eine innere Variable beim Einbau einer Zwangsbedingung zu einem äußeren Parameter.

Das entscheidende bei beiden Vorgängen ist, dass sich die Hamilton-Funktion H bzw. der Hamilton-Operator \hat{H} und/oder der Zustandsraum Γ bzw. \mathcal{H} abrupt verändern. Aber auch die Änderung eines äußeren Parameters, wie etwa dem Volumen, wird als ein „Vorgang“ betrachtet, denn prinzipiell ist auch hierfür die Beseitigung oder der Wiederaufbau einer Hemmung unvermeidlich.

3.2.4. Reversible und irreversible Prozesse

Nach der ersten Erfahrungstatsache kann sich ein (isoliertes) System im Nicht-Gleichgewichtszustand nur zum thermodynamischen Gleichgewicht hin entwickeln, aber nicht weg von ihm. Mit anderen Worten ist ein solcher Prozess irreversibel. Dabei gilt allgemein:

Ein Prozess heißt **irreversibel**, wenn das System von selbst nicht mehr in der ursprünglichen Zustand zurückkehren kann.

Beispiel: Man betrachte ein isoliertes System in einem gehemmten thermodynamischen Gleichgewicht. Beseitigt man diese Hemmung bzw. Zwangsbedingung, so befindet sich das neue, weniger gehemmte System nicht mehr in einem Gleichgewicht, und entwickelt sich folglich nach Erfahrungstatsache 1 zu diesem hin. Somit erfolgt ein im Allgemeinen irreversibler Prozess zu einem neuen, vollständigeren (da ungehemmteren) thermodynamischen Gleichgewicht hin. Die Irreversibilität liegt vor, da man auch nach Wiederherstellung der Hemmung im Allgemeinen nicht mehr zum Anfangszustand zurückkehren kann.

Natürlich existieren Ausnahmen von diesen allgemeinen Feststellungen, beispielsweise dann, wenn der alte und neue Zustand identisch sind, wie etwa beim Einschieben einer idealisierten Wand, deren Einschiebungsprozess das System nicht beeinflusst, d.h. das System befindet sich permanent im Gleichgewichtszustand. Andererseits „tut sich“ bei so einem Vorgang auch nichts, sprich es liegen keine makroskopischen Transportströme vor, sodass man nicht von einem makroskopischen Prozess im eigentlichen Sinne sprechen kann.

Die Lehre aus diesen Gedankenexperimenten lässt sich auch empirisch nachprüfen, und in einer zweiten suggestiven Feststellung formulieren:

Erfahrungstatsache 2: Jeder reale makroskopische Prozess ist irreversibel.

Unter ganz bestimmten Voraussetzungen und Rahmenbedingungen kann man unter geeigneter Prozessführung (z.B. dem zwischenzeitlichen Ein- und Ausbau von **Hilfshemmungen**) eine Hemmung so beseitigen, dass später immer noch eine Rückkehr zum Ausgangszustand möglich

3. Grundlegende Konzepte

bleibt, und nur beliebig kleine makroskopische Änderungen im isolierten Gesamtsystem zurückbleiben. Derartige Vorgänge bilden das entsprechende Gegenstück zu irreversiblen Prozessen, kurz gesagt:

Bei einem **reversiblen Prozess** ist die spätere Rückkehr zu einem sich makroskopisch beliebig wenig vom Ausgangszustand unterscheidenden Zustand möglich.

***Beispiel:** Man stelle sich ein Gefäß vor, das ein Gas enthält, welche nach oben hin durch einen verschiebbaren Kolben begrenzt wird. Die Kompressionsstärke des Kolbens wird durch mehrere aufliegende Gewichte bestimmt, die in seitliche Ausbuchtungen des Gefäßes verschwinden können. Durch Entfernung und Hinzunahme von Gewichten kann man schließlich wieder einen Ausgangszustand (mit allen Gewichten) erreichen, wobei der Unterschied zwischen dem Ausgangszustand und wiederhergestellten Zustand nur von der Gewichtgröße abhängt, die somit beliebig klein gemacht werden kann.*

Die Voraussetzungen sind bei einem reversiblen Prozess also, dass man sich jederzeit beliebig nahe am begleitenden Gleichgewicht des Systems befindet, und dass alle Veränderungen **adiabatisch** (d.h. beliebig langsam) stattfinden.

Im Folgenden betrachten wir nun stets einige bestimmte Idealisierungen: Die Zwangsbedingungen seien ohne makroskopische Freiheitsgrade, während alle rein mechanischen Prozesse (beispielsweise das Entnehmen, Verschieben und Hinzufügen der Gewichte des vorigen Beispiels) vollständig reversibel seien. Diese Forderungen können prinzipiell soweit realisiert werden, bis die makroskopische Größenebene verlassen wird, d.h. praktisch beliebig gut, da in der statistischen Mechanik die allgemeine und wichtigste Voraussetzung

$$\text{makroskopisch klein} \gg \text{mikroskopisch groß}$$

stets erfüllt ist. Kommen aber Hemmungen bzw. Zwangsbedingungen, rein mechanische Freiheitsgrade und Prozesse bzw. Vorgänge selbst in den mikroskopischen Größenbereich, so ergeben sich äußerst problematische und subtile Fragestellungen, wie etwa der Maxwell-Dämon¹ oder

¹Der Maxwell-Dämon entstammt einem Gedankenexperiment, mit dem Maxwell versuchte, den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik zu widerlegen. Der Versuchsaufbau besteht dabei aus zwei gleichen Gefäßen, die durch eine Röhre mit einer Verschlussklappe miteinander verbunden sind, in beiden befindet sich das gleiche Gas. Ein kleines Wesen, der „Dämon“, hat nun die Aufgabe, immer dann, wenn ein schnelles Gasteilchen der rechten Kammer auf die Klappe zugeflogen kommt, diese zu öffnen, sodass es in die andere Kammer gelangt. Umgekehrt soll er auch die Klappe öffnen, wenn sich ein langsames Teilchen von der anderen Seite auf die Klappe zubewegt. Mit der Zeit sammeln sich dann die Gasteilchen mit einer hohen kinetischen Energie in der linken Kammer, während die langsamen Teilchen in der rechten verweilen.

Diese Temperaturdifferenz könnte dann zur Verrichtung von Arbeit verwendet werden. Diese Arbeit wurde vorher am System nicht verrichtet. Der Dämon musste ja nur die Klappe bedienen, die sich durch Minimierung von Reibungsverlusten so konstruieren lässt, dass die zu ihrer Bedienung notwendige Arbeit deutlich unter der Überschussenergie eines schnellen Teilchens liegt. Der Aufbau verrichtet also Arbeit durch Abkühlung eines Wärmereservoirs, das sich im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet und stellt damit ein Perpetuum Mobile zweiter Art dar, dessen Existenz der zweite Hauptsatz verbietet.

Leider würde dieser Aufbau in Wahrheit so nicht funktionieren, da er einen entscheidenden Denkfehler enthält. Da die Klappe selbst Teil des Systems ist, nimmt sie aus der Umgebung thermische Energie auf, die ja auf mikroskopischer Ebene nichts anderes als die Bewegungsenergie der Teilchen darstellt. Wegen der Forderung nach minimaler Reibung bei Bedienung der Klappe bedeutet das, dass sie völlig unkontrolliert auf und zu schlägt. Um das zu verhindern, muss der Dämon permanent Kraft aufwenden und verrichtet dabei Arbeit. Diese entspräche im idealisierten Fall genau der Arbeit, die sich mit der aufgebauten Temperaturdifferenz verrichten ließe. Würde man einen solchen Aufbau allerdings tatsächlich konstruieren, etwa durch eine intelligente elektronische Lösung, kämen noch die Energieverluste der Elektronik hinzu, was zu einer negativen Bilanz führen würde. Der Maxwellsche Dämon ließe sich also rein theoretisch tatsächlich realisieren, würde dann aber mitnichten ein Perpetuum Mobile darstellen, sondern lediglich eine sehr komplizierte und vermutlich äußerst ineffektive Wärmepumpe. Der zweite Hauptsatz behält seine Gültigkeit.

das Brillouin-Paradoxon, usw.

3.3. Das erste Fundamentalpostulat der statistischen Mechanik

Wir wollen uns nun um eine mikroskopische Fundierung der zuvor betrachteten ersten und zweiten Erfahrungstatsache bemühen, wobei wir unsere Betrachtung hauptsächlich auf den Fall klassischer Systeme beschränken.

Sei dazu durch den Zustandsraum Γ und die Hamilton-Funktion $H = H(\phi, \tilde{x})$ ein klassisches, irreduzibles, isoliertes System modelliert. Da das System isoliert ist, gibt es insbesondere keine explizite Zeitabhängigkeit. Damit erhält man bereits die ersten Folgerungen:

- Jedes Teilsystem kann mit jedem anderen Energie austauschen, eventuell über indirekte Wege.
- Neben der Gesamtenergie H erwartet man keine weiteren unabhängigen Erhaltungsgrößen, wenn man von sehr seltenen Ausnahmefällen mit zusätzlichen kontinuierlichen Symmetrien absieht.

3.3.1. Anfangsbedingungen eines Systems

In der klassischen Mechanik ist prinzipiell ein mikroskopischer reiner Zustand $\phi(t)$ des Systems durch Angabe von Anfangsbedingungen und den zugehörigen Bewegungsgleichungen vollständig festgelegt. Leider sind in der Praxis aufgrund von Messunsicherheiten und den nicht vollständig bekannten Gesetzen der Physik beide Elemente nicht genau bekannt, sodass man nur approximative Anfangswerte einer (also nicht aller) inneren Variablen erhält.

Das System lässt sich folglich nur durch einen gemischten Zustand sinnvoll beschreiben, der durch eine statistische Dichte $\rho(\phi, t)$ mit der Anfangsverteilung $\rho(\phi, t_0) = \rho_0(\phi)$ gegeben ist. Sind die enthaltenen Teilchen des Systems zudem ununterscheidbar, so muss die Verteilung $\rho(\phi, t)$ auch invariant unter Vertauschung und Permutation der Teilchen sein. Selbst bei einer exakt bekannten mikroskopischen Anfangsbedingung eines N -Teilchen-Systems würde der statistische Anfangswert dann aus $N!$ Peaks der δ -Funktion bestehen. Man tätigt nun zwei wichtige Annahmen:

1. Alle Energien \tilde{E} in einem kleinen Intervall $[E - \delta E, E]$ sind gleichwahrscheinlich im folgenden Sinn verteilt: \tilde{E} stellt eine Zufallsvariable mit der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho_E(\tilde{E}) := \int \rho_0(\phi) \delta(\tilde{E} - H(\phi)) d\phi = \begin{cases} C\tilde{\omega}(\tilde{E}) & : \tilde{E} \in [E - \delta E, E] \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases} \quad (3.1)$$

dar, wobei C eine Normierungskonstante² ist, und die Funktion $\tilde{\omega}(\tilde{E})$ durch

$$\tilde{\omega}(\tilde{E}) := \int \delta(\tilde{E} - H(\phi)) d\phi$$

gegeben ist. Diese Funktion $\tilde{\omega}(\tilde{E})$ quantifiziert die Menge aller im Prinzip möglichen Zustände $\phi \in \Gamma$ deren Energie $H(\phi) = \tilde{E}$ ist. Ohne zusätzliche Informationen über die

²An dieser Stelle verwenden wir, dass für irreduzible isolierte Systeme der prinzipiell zugängliche Phasenraumbereich nur aus einer einzigen Zusammenhangs- bzw. Ergodizitätskomponente besteht, sonst würde man für jeden Bereich eine eigene Normierungskonstante erhalten. Vergleiche auch Abschnitt 3.3.3 ab Seite 37.

Anfangsbedingungen ist dies eine sehr natürliche Wahl, da sie das „prinzipiell denkbare“ nicht einschränkt. Wir werden später noch sehen, dass die Verteilung $\rho_E(\tilde{E})$ ein sehr scharfes Maximum bei E und der Wert bei $E - \delta E$ für jede makroskopische Größe δE vernachlässigbar klein ist. Somit ist der genaue Wert von δE nicht weiter interessant. Mit der sogenannten **Theta-Funktion**

$$\Theta(x) := \int_{-\infty}^x \delta(t) dt = \begin{cases} 1 & : x > 0 \\ 0 & : x \leq 0 \end{cases}$$

können wir die obige Verteilung $\rho_E(\tilde{E})$ auch als

$$\begin{aligned} \rho_E(\tilde{E}) &= C\tilde{\omega}(\tilde{E}) \cdot \Theta(E - \tilde{E}) \cdot \Theta(\tilde{E} - (E - \delta E)) \\ &= C\tilde{\omega}(\tilde{E}) \cdot \Theta(E - \tilde{E}) \cdot \Theta(\tilde{E} - E + \delta E) \end{aligned} \quad (3.2)$$

darstellen, was eine etwas einfachere und geschlossene mathematische Handhabung ermöglicht.

2. Messunsicherheiten der übrigen äußeren Parameter \tilde{x} sind vernachlässigbar klein.

Diese beiden Annahmen sind Teil einer idealisierten Modellierung. Sie erweisen sich als besonders einfach handhabbar, und sind insbesondere zu jeder anderen vernünftigen Annahme über Messunsicherheiten äquivalent. Da man die Messunsicherheiten im Detail nicht genau kennt, würde alles andere den Aufbau einer sinnvollen Theorie unmöglich machen.

3.3.2. Mikrokanonische Verteilung

Kommen wir nun zu zeitlichen Entwicklung des Systems. Aus den Anfangsbedingungen $\rho_0(\phi)$ erhält man durch die Liouville-Gleichung $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\}$ die zeitliche Entwicklung der statistischen Dichte $\rho(\phi, t)$. Intuitiv würde man ein **stationäres Langzeitverhalten**

$$\rho(\phi, t) \rightarrow \rho_{\text{mk}}(\phi) \quad \text{für } t \rightarrow \infty \quad (3.3)$$

erwarten, wobei der Index „mk“ von ρ_{mk} traditionell für **mikrokanonisch** steht. Da die Zeitabhängigkeit verschwindet, folgt $\{\rho_{\text{mk}}, H\} = 0$, also ist die ρ_{mk} eine Erhaltungsgröße. Neben der Gesamtenergie H erwarten wir aber keine unabhängige Erhaltungsgröße, sodass $\rho_{\text{mk}}(\phi)$ eine Funktion von $H(\phi)$ sein muss, es gilt also

$$\rho_{\text{mk}}(\phi) = f(H(\phi)) .$$

Wegen der Gesamtenergieerhaltung ist außerdem die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho_E(\tilde{E})$ der Energien \tilde{E} zeitunabhängig, sodass

$$\rho_E(\tilde{E}) = \int \underbrace{\rho_{\text{mk}}(\phi)}_{f(H(\phi))} \delta(\tilde{E} - H(\phi)) = f(\tilde{E})\tilde{\omega}(\tilde{E})$$

folgt. Die **mikrokanonische Verteilung** $\rho_{\text{mk}}(\phi)$ kann dann durch

$$\rho_{\text{mk}}(\phi) = f(\tilde{E})|_{\tilde{E}=H(\phi)} = \left. \frac{\rho_E(\tilde{E})}{\tilde{\omega}(\tilde{E})} \right|_{\tilde{E}=H(\phi)}$$

ausgedrückt werden. Mit der Definitionsgleichung (3.1) der Energieverteilung $\rho_E(\tilde{E})$ und ihrer Darstellung (3.2) durch Theta-Funktionen erhält man daraus

$$\begin{aligned}\rho_{\text{mk}}(\phi) &= \frac{1}{\Omega} \cdot \Theta(E - H(\phi)) \cdot \Theta(H(\phi) - E + \delta E) \\ &= \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & : H(\phi) \in [E - \delta E, E] \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases} .\end{aligned}\quad (3.4)$$

Dabei ist $\Omega = \frac{1}{C}$ die Normierungskonstante des Terms. Die beiden Gleichung (3.3) und (3.4) bilden nun eine mathematische Formulierung des ersten Fundamentalpostulats für irreduzible Systeme, welches die erste Erfahrungstatsache von Seite 32 widerspiegelt. Der gemischte Zustand $\rho_{\text{mk}}(\phi)$ wird als **mikrokanonische Verteilung, Dichte, Ensemble, Schar** oder **Gesamtheit** bezeichnet.

Es sei an dieser Stelle aber darauf hingewiesen, dass die obige Argumentation eher heuristisch ist, und keine strenge mathematische Herleitung des Fundamentalpostulats darstellt. Für reduzierbare isolierte Systeme ist die Gleichung (3.4) zudem im Allgemeinen falsch, siehe dazu den folgenden Diskussionsabschnitt 3.3.3.

Üblicherweise hat man im Allgemeinen Zusatzinformationen über weitere innere Variablen. Eine Eigenheit des Zustandsraums Γ ist es nun, dass sich im hochdimensionalen Fall nahezu nichts an der Energieverteilung (3.1) ändert, sodass $\rho_E(\tilde{E})$ praktisch eindeutig ist, während es die Anfangsbedingungen $\rho_0(\phi)$ keineswegs sind. Eine wichtige Folgerung ist daher:

$$\implies \quad \text{Der Langzeitlimes, der in Gleichung (3.3) zur mikrokanonischen Gesamtheit } \rho_{\text{mk}}(\phi) \text{ führt, ist eindeutig und unabhängig von den Anfangsbedingungen.}$$

3.3.3. Diskussion der Ergebnisse, erster Teil

Im Zustandsraum Γ können wir eine **Energieschale** der Breite δE durch

$$\Gamma_{\delta E}(E) := \{\phi \in \Gamma : H(\phi) \in [E - \delta E, E]\}$$

definieren, deren Schalendicke durch

$$\frac{\delta E}{|\nabla H(\phi)|}$$

gegeben ist, und daher im Allgemeinen nicht konstant ist. Lässt man die Energiebreite δE durch $\delta E \rightarrow 0$ verschwindend werden, so geht die Energieschale $\Gamma_{\delta E}(E)$ in eine **Energiefläche** $\Gamma_0(E)$ über. Für $\delta E \rightarrow \infty$ geht die Energieschale umgekehrt in eine **Energiekugel** $\Gamma_\infty(E)$ über, welche im Allgemeinen beschränkt ist, und mit steigender Energie E vom Volumen wächst. Für $E < E_0$ ist die $\Gamma_{\delta E}(E)$ leer, da $H(\phi)$ nach den Voraussetzungen des zweiten Kapitels einen Mindestenergiezustand besitzt, der durch E_0 gekennzeichnet wird.

Nun beschreibt $H(\phi) = \infty$ nach Kapitel 2 den gesamten prinzipiell unerreichbaren **Phasenraumbereich**. Für irreduzible isolierte System ist $\Gamma_{\delta E}(E)$ folglich stets zusammenhängend bzw. bildet eine **Ergodizitätskomponente**. Dies wurde in der Energieverteilung (3.1) bereits ausgenutzt, da man sonst auf jeder Komponente eine andere Normierungskonstante C erhält. Wir gelangen zu folgenden Feststellungen:

- Gleichung (3.4) ist für reduzierbare isolierte System im Allgemeinen falsch. Insbesondere ist $\rho_{\text{mk}}(\phi)$ dann nicht unabhängig von den Anfangsbedingungen.

- Die Energieschale besitzt die Topologie einer Kugelschale, d.h. die ist beschränkt, zusammenhängend und hat ein Äußeres sowie Inneres. Anders ausgedrückt handelt es sich um eine Kugelschale mit deformierter Form und variabler Dicke.
- Die $\rho_{\text{mk}}(\phi)$ -Gleichung (3.4) lässt sich anschaulich interpretieren: Das System ist zu jedem Zeitpunkt in einem reinen Zustand $\phi(t)$ der Energieschale, aber man weiß nicht in welchem, da jeder dieselbe Wahrscheinlichkeit hat.
- Im Zusammenhang mit der Informationstheorie stelle (3.4) den „vorurteilsfreiesten gemischten Zustand“ dar, der mit den gegebenen Energieinformationen in Form der Energieschale $\Gamma_{\delta E}(E)$ kompatibel ist. Ansonsten werden aber keine Kenntnisse und Annahmen über das System verwendet, daher spricht man vom **Prinzip der maximalen Unkenntnis**.

Fassen wir noch einmal zusammen: Prinzipiell befindet sich das System jederzeit in einem eindeutigen reinen Zustand, der sich gemäß einer üblichen klassischen Dynamik deterministisch entwickelt. Die praktisch vorhandene Unkenntnis über die genauen Anfangsbedingungen und die Unkenntnis einer expliziten Lösung der Dynamik lässt nur wahrscheinlichkeitstheoretische Aussagen zu.

Für eine makroskopische Observable A erhält im Allgemeinen eine Gauss-Verteilung, wobei die relative Abweichung von der Ordnung

$$\frac{\Delta A}{\langle A \rangle} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)$$

ist. Mit anderen Worten kann man für Einzelsysteme doch sehr präzise Vorhersagen tätigen, sodass man häufig von einer „fast deterministischen Theorie“ spricht.

3.3.4. Mikroreversibilität und thermodynamisches Gleichgewicht

Betrachten wir nun, inwiefern das System bzw. die Dynamik des Systems zeitlich umkehrbar ist. Es ist aus der klassischen Mechanik bekannt, dass zu einer Lösung

$$\phi(t) = (\vec{x}_1(t), \dots, \vec{x}_N(t), \vec{p}_1(t), \dots, \vec{p}_N(t))$$

der Hamilton-Gleichung (ohne Magnetfeld) auch die zeitlich umgekehrte Funktion

$$\bar{\phi}(t) = (\vec{x}_1(-t), \dots, \vec{x}_N(-t), -\vec{p}_1(-t), \dots, -\vec{p}_N(-t))$$

eine Lösung darstellt. Für ein exakt bekanntes, klassisches System kann man also (salopp gesagt) nicht sagen, ob der Film des Vorgangs vorwärts oder rückwärts abläuft, denn man kann nur Orte sehen und messen, keine Impulse. Im Allgemeinen können aber die Wahrscheinlichkeiten für **Vor- und Rückprozesse** bzw. die **Anfangs- und Endzustände** verschieden sein.

Im vorigen Abschnitt haben wir bereits erwähnt, dass aus der Verteilung (3.4) hervorgeht, dass alle Anfangsbedingungen auf der Energieschale gleich wahrscheinlich sind. Der Satz von Liouville liefert uns, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte für Anfangs- und Endzustände der Prozesse identisch ist. Es gilt also:

⇒ Mikroskopische Vor- und Rückwärtsprozesse sind gleich wahrscheinlich, man spricht von **Mikroreversibilität**.

Eine dazu äquivalente Formulierung ist, dass die mikrokanonische Verteilung $\rho_{\text{mk}}(\phi)$ die sogenannten Bedingungen bzw. die **Symmetrie des detaillierten Gleichgewichts** bzw. der detaillierten Bilanz

$$P_\tau(\phi_2|\phi_1)\rho_{\text{mk}}(\phi_1) = P_\tau(\bar{\phi}_1|\bar{\phi}_2)\rho_{\text{mk}}(\bar{\phi}_1)$$

für alle $\phi_1, \phi_2 \in \Gamma$ und $\tau > 0$ erfüllt. Hierbei ist die zeitlich umgekehrte Lösung $\bar{\phi}$ wie oben definiert, und $P_\tau(\phi_2|\phi_1)$ die sogenannte bedingte Wahrscheinlichkeit, im Zeitraum τ von ϕ_1 nach ϕ_2 überzugehen.³ Es folgt also:

- Es sind keinerlei makroskopische, also gemittelte, Transportströme möglich.
- Somit beschreibt $\rho_{\text{mk}}(\phi)$ nach der Definition tatsächlich ein System im thermodynamischen Gleichgewicht.
- Die Mikroreversibilität stellt eine mikroskopische Signatur des thermodynamischen Gleichgewichts dar.
- Ein Makrozustand im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht einem gemischten Mikrozustand $\rho_{\text{mk}}(\phi)$, welcher wiederum sehr vielen reinen Mikrozuständen entspricht, nämlich allen Punkten der Energieschale.

Bemerkung: *Liegt ein Magnetfeld vor, so ist kein Beweis bekannt, dass alle makroskopischen Transportströme verschwinden.*

3.3.5. Diskussion der Ergebnisse, zweiter Teil

Es ist nötig, noch einmal die Annahme für die Gleichung (3.3), dass keine von H unabhängige Erhaltungsgröße existiert, genauer zu untersuchen. Obwohl diese Annahme zunächst plausibel scheint, ist sie jedoch problematisch, denn die Anfangszustände $\rho_0(\phi)$ können möglicherweise sehr stark über die Energieschale verstreut liegen, beispielsweise für ununterscheidbare Teilchen. Das Volumen

$$\Gamma_\rho(t) := \{\phi \in \Gamma : \rho(\phi, t) \neq 0\}$$

des besetzten Phasenraums zur Zeit $t_0 = 0$ ist im Allgemeinen wesentlich kleiner als das von $\Gamma_{\delta E}(E)$, da Zusatzinformationen über Anfangsbedingungen vorliegen. Nach dem Satz von Liouville ist das von $\rho(\phi, t)$ auf der Energieschale besetzte Volumen aber konstant, sodass $\Gamma_\rho(t)$ nicht gegen $\Gamma_{\delta E}(E)$ konvergieren kann. Aber $\rho_{\text{mk}}(\phi)$ entspricht gerade einer Gleichverteilung über die ganze Energieschale, und Gleichung (3.3) fordert genau diesen Grenzübergang. Hier liegt offenbar ein Widerspruch vor!

Es ist daher nötig, ein verfeinertes Bild der Situation zu betrachten: Jeder anfängliche Anfangsbedingungs-„Tropfen“ des Ausgangsvolumens $\Gamma_\rho(t_0)$ wird zu einem immer längeren und dünneren Faden auseinandergezogen, der die Energieschale $\Gamma_{\delta E}(E)$ immer dichter und gleichmäßiger durchzieht, ohne dabei sein Volumen ändern zu müssen. Für eine derartige „mischende Dynamik“ wird $\rho(\phi, t)$ zwar niemals wirklich stationär, sondern entwickelt vielmehr eine immer komplizierter werdende **Feinstruktur**. Empirisch gelten dann folgenden Aussagen:

³Für einen detaillierten Beweis dieser Aussage siehe N. G. VON KAMPEN: „Stochastic Processes in Physics and Chemistry“, Kapitel V.6.

3. Grundlegende Konzepte

1. Jede realistische Observable A variiert kaum auf der Skala dieser durchwebenden Feinstruktur. Diese prinzipielle **Grobkörnigkeit des Phasenraum** ändert den Erwartungswert $\langle A \rangle$ der Observablen also kaum, aber der Grenzübergang (3.3) bleibt erfüllt. Da die Observable A zudem durch eine Funktion $A : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ einer Projektion des hochdimensionalen Phasenraums Γ auf den eindimensionalen Raum \mathbb{R} gleichkommt, verschwindet im Allgemeinen jegliche vorhandene Feinstruktur.
2. In jedem realen System finden sich sowieso immer winzige zufällige Störeinflüsse der Umgebung, die bereits genügen, um die filigrane Feinstruktur tatsächlich homogen zu verschmieren, aber in jeder anderen praktischen Hinsicht zu vernachlässigen sind.

Außerdem gibt es durchaus Modellsysteme mit weiteren unabhängigen Erhaltungsgrößen, man betrachte beispielsweise die Hamilton-Funktion

$$H = \sum_{n=1}^N H_n(\vec{x}_n, \vec{p}_n)$$

von N nicht miteinander wechselwirkenden Teilchen, wie beispielsweise bei einem idealen Gas, oder sonstige ungekoppelte Teilchen in beliebigen Zuständen $V_n(\vec{x}_n)$. In diesem Fall sind die H_n voneinander unabhängig und es gilt $\{H, H_n\} = 0$. Ein Gegenargument für die Betrachtung derartiger System ist aber: Solche Modellsysteme sind (vermutlich) sehr „künstlich“, d.h. untypisch bzw. nicht generisch, vom Maß Null oder strukturell instabil gegenüber beliebig kleinen, in der Realität immer vorhandenen, Wechselwirkungen.

Echte Erhaltungsgrößen bzw. Bewegungskonstanten $B(\phi(t)) = B(\phi(t_0)) = \text{const.}$ schränken die Trajektorien auf **Hyperflächen** ein, die jeweils durch die Anfangsbedingungen $\phi(t_0)$ bestimmt sind. Falls sie unabhängig von H sind, so werden dadurch - je nach Verteilung der Anfangsbedingungen $\rho_0(\phi)$ - Teile der Energieschale $\Gamma_{\delta E}(E)$ prinzipiell unzugänglich.

Daneben gibt es auch noch „unechte Erhaltungsgrößen“, die denselben Effekt nur für gewisse Anfangsbedingungen bewirken. Diese sind aber ohne zugehörige Symmetrie, sie erfüllen nicht die Relation $\{H, B\} = 0$. Selbst für generische Anfangsbedingungen können derartige Anfangsbedingungen ein positives Maß haben, dies liefert das sogenannte KAM-Theorem. In diesem Fall ergibt sich selbst nach der oben beschriebenen Grobkörnigkeit des Systems keine gleichmäßige Langzeitverteilung über die Energieschale, und die Dynamik ist insbesondere nicht mischend. Aber auch für diese Problemfälle gibt es gute Gegenargumente, die aber leider nur Vermutungen sind:

- Im thermodynamischen Limes strebt das Maß derartiger Anfangsbedingungen gegen Null.
- Die oben erläuterten Projektionseffekte ergeben für eine auf die Hyperflächen eingeschränkte Mittelung doch wieder denselben Erwartungswert $\langle A \rangle$.
- Ebenfalls wie oben ist die Invarianz der Hyperflächen instabil gegenüber kleinster Störungen.

Wir kommen also zu folgendem Fazit: Die Gleichungen (3.3) und (3.4) sind zwar genau genommen nicht streng richtig bzw. streng herleitbar, aber es bestehen kaum Zweifel daran, dass sie für realistische Modelle effektiv zutreffend sind, und sinnvolle Ergebnisse liefern. Mit anderen Worten erhält man für jede realistische Observable A mit ihnen das korrekte **Langzeitverhalten des Erwartungswerts** $\langle A \rangle$, aber die eigentlich zugrundeliegenden Details sind äußerst subtil und ungeklärt.⁴

⁴Diese Details finden sich in der Literatur unter dem Stichwort des Hamiltonschen deterministischen Chaos.

3.3.6. Ergodenhypothese

In irreduziblen isolierten System im thermodynamischen Gleichgewicht gilt für nicht explizit zeitabhängige Observablen A die sogenannte **Ergodenhypothese**, die

$$\text{Zeitmittel } \bar{A} = \text{Scharmittel } \langle A \rangle$$

mit dem **zeitlichen Mittelwert**

$$\bar{A} := \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} A(\gamma_{t,t_0}(\phi_0)) dt \quad (3.5)$$

und dem **Scharmittel**

$$\langle A \rangle := \frac{\int A(\phi) \cdot \Theta(E - H(\phi)) \cdot \Theta(H(\phi) - E + \delta E) d\phi}{\int \Theta(E - H(\phi)) \cdot \Theta(H(\phi) - E + \delta E) d\phi}$$

für alle $\phi_0 \in \Gamma_{\delta E}(E)$ und $\delta E \rightarrow 0$ lautet. Die Existenz des Zeitmittels garantiert dabei der folgende Satz:

Satz 2 (Birkhoffs erstes Theorem): Sei $V \subset \Gamma$ invariant unter Phasenfluß, d.h. es ist $\gamma_{t,t_0}(V) = V$ für alle t , was z.B. für die Energieschale $\Gamma_{\delta E}(E)$ erfüllt ist. Außerdem sei $A(\phi)$ auf V eine L^1 -integrierte Funktion. Dann existiert das Zeitmittel \bar{A} für fast alle $\phi_0 \in V$.

Ein zentraler Punkt hierbei ist, dass das Zeitmittel \bar{A} vom Anfangszustand ϕ_0 unabhängig ist. Analog zur ersten Diskussion sind Irreduzibilität unabdingbare Forderungen, da sonst einfache Gegenbeispiele zur Ergodenhypothese existieren.⁵

Bisher gibt es aber keinen strengen Beweis für ein allgemeines Modellsystem aufgrund subtiler Probleme analog zu zweiten Diskussion. Man vermutet jedoch, dass die beiden Gleichungen (3.3) und (3.4) nicht aus der Ergodenhypothese abzuleiten sind. Umgekehrt existieren aber auch keine Zweifel daran, dass beide Betrachtungen für realistische Modelle und Observablen A effektiv zutreffend und eng miteinander verwandt sind, sodass wir die Ergodenhypothese als Teil des Fundamentalpostulats betrachten.

Beispiel: Es sei $A(\phi) := \delta_\varepsilon(\phi - \tilde{\phi})$ für ein beliebiges festes $\tilde{\phi} \in \Gamma_{\delta E}(E)$ eine Observable, wobei hier δ_ε die sogenannte Prä-Delta-Funktion ist, die einen kastenförmigen Graphen mit Flächeninhalt Eins und Breite ε aufweist. Die Zeitentwicklung ergibt folglich an jeder Stelle $\tilde{\phi}$ eine grobgekörnte mikrokanonische Dichte. Lässt man die Korngröße $\varepsilon \rightarrow 0$ gehen, so divergiert das erforderliche τ in der Gleichung (3.5) des Zeitmittels, sodass $\rho_{\text{mk}}(\phi)$ keine realistische Observable mehr ist.

Die **Konvergenz des Zeitmittels** (3.5) hängt also von der Observable A ab. Voraussagen über das Konvergenzverhalten sind schwierig, in der Praxis wartet man die Konvergenz einfach ab. Für reale System kommt zusätzlich wieder eine Trennung der Zeitskalen hinzu.

Die Subtilität der Ergodenhypothesen wird aber auch von einer streng mathematischen Tatsache unterstrichen: Der Satz von Markus und Meyer besagt, dass im Raum aller analytischen Hamiltonfunktionen mit natürlicher Metrik und mindestens zwei Freiheitsgraden die nicht-ergodischen Funktionen dicht liegen. Andererseits vermutet man aber auch, dass sie dort vom Maß Null sind.

Wir gelangen mittels der Ergodenhypothese also zu der Folgerung, dass die mikrokanonische Verteilung $\rho_{\text{mk}}(\phi)$ auch Aussagen über einzelne System in einem reinen Zustand $\phi(t)$ erlaubt, wobei die Unsicherheit nach hinreichender Zeitmittelung beliebig klein wird, und umgekehrt.

⁵Zur Übung kann gezeigt werden: Ist \bar{A} unabhängig von ϕ_0 , dann folgt die Ergodenhypothese.

Beispiel: Dies ist bei Druckmessungen, Schwankungen und zeitliche Korrelationen nützlich. Insbesondere sind damit auch systematische Transportströme in einzelnen Systemen im reinen Zustand $\phi(t)$ unmöglich.

Die Zeitmittelung ist aber keine notwendige Voraussetzung für die Anwendbarkeit der mikrokanonischen Dichte $\rho_{\text{mk}}(\phi)$, Aussagen über **instantane Messungen** sind sehr wohl möglich, allerdings nur von probabilistischer Natur.

3.3.7. Übertragung auf Quantensysteme

Die vorigen Ausführungen beschränkten sich auf eine rein klassische Betrachtung. Wir versuchen nun, zu einem entsprechenden Analogon in der Quantenmechanik zu gelangen. Dazu betrachten wir wieder ein irreduzibles isoliertes System, dass von dem Hamilton-Operator $\hat{H} = \hat{H}(\tilde{x})$ und dem Hilbertraum \mathcal{H} modelliert wird. Außerdem befinde sich das System in einem gemischten Zustand, der durch den statistischen Operator $\hat{\rho}(t)$ beschrieben sei. Mittels derselben heuristischen Argumentation wie in Kapitel 3.3.1 über die Anfangsbedingungen und 3.3.2 über die mikrokanonische Verteilung, erhalten wir das Fundamentalpostulat 1 bzw. die erste Erfahrungstatsache durch

$$\hat{\rho}(t) \rightarrow \hat{\rho}_{\text{mk}} \quad \text{für } t \rightarrow \infty \quad (3.6)$$

mit der durch

$$\hat{\rho}_{\text{mk}} = \frac{1}{\Omega} \Theta(E - \hat{H}) \cdot \Theta(\hat{H} - E + \delta E)$$

gegebenen mikrokanonischen Verteilung in darstellungsfreier Form. Durch Verwendung des vollständigen Orthonormalsystems von Energieeigenzuständen $|n\rangle$ bringen wir diese in die Energiedarstellung

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{\text{mk}} &= \frac{1}{\Omega} \sum_n [\Theta(E - E_n) \cdot \Theta(E_n - E + \delta E)] |n\rangle\langle n| \\ &= \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_n \hat{P}|n\rangle & : E_n \in [E - \delta E, E] \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases} \end{aligned}$$

Der gemischte Zustand $\hat{\rho}_{\text{mk}}$ trägt wieder die Namen **mikrokanonische Dichtematrix**, **Gesamtheit**, **Schar**, **Ensemble** oder **Dichteoperator**, ähnlich dem klassischen Fall.

Die Interpretation dieses quantenmechanischen mikrokanonischen Zustands ist völlig analog dem Klassischen: Das System befindet sich in einem reinen Energiezustand $|n\rangle$ mit der Energie $E_n \in [E - \delta E, E]$, aber man weiß nicht in welchem, da nach dem Prinzip der maximalen Unkenntnis jeder denkbare Zustand die gleiche Wahrscheinlichkeit hat. Damit ergeben sich die gleichen Folgerungen, wie schon im Mikroreversibilitäts-Abschnitt 3.3.4:

- $\hat{\rho}_{\text{mk}}$ beschreibt ein System im thermodynamischen Gleichgewicht.
- Die erste Erfahrungstatsache bzw. das erste Fundamentalpostulat folgt aus dem Grenzübergang (3.6).
- Ein Gleichgewichts-Makrozustand zu den äußeren Parametern (E, \tilde{x}) ist durch den gemischten Zustand $\hat{\rho}_{\text{mk}}$ vollständig charakterisiert. Die dazu kompatiblen Makrozustände bilden die Menge aller zugänglichen Zustände.

Für einen quantenmechanischen statistischen Operator lautet die allgemeine **Normierungsbedingung** $\text{Sp}(\rho_{\text{mk}}) = 1$. Mit dieser ergibt sich für die **Normierungskonstante** $C = \frac{1}{\Omega}$

$$\begin{aligned}\Omega &= \text{Sp} [\Theta(E - \hat{H}) \cdot \Theta(\hat{H} - E + \delta E)] && \text{(darstellungsfrei)} \\ &= \sum_n \Theta(E - E_n) \cdot \Theta(E_n - E + \delta E) && \text{(Energiedarstellung)} \\ &= \text{Anzahl zugänglicher Zustände} .\end{aligned}$$

Wegen dieser Eigenschaft wird Ω auch als **mikrokanonische Zustandssumme** bezeichnet, da sie die Anzahl der zugänglichen Zustände angibt. Für den Erwartungswert einer beliebigen Observablen $\hat{A}(t)$ im thermodynamischen Gleichgewicht gilt dann

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \text{Sp} (\rho_{\text{mk}} \hat{A}(t)) = \sum_n \langle n | \hat{A}(t) | n \rangle \frac{\Theta(E - E_n) \cdot \Theta(E_n - E + \delta E)}{\Omega} . \quad (3.7)$$

Die Ergodenhypothese in analoger Formulierung für den quantenmechanischen Fall gilt wie im vorigen Abschnitt nur für ein nicht explizit zeitabhängiges \hat{A} .

3.3.8. Zugängliche Zustände und das Integrationsmaß

Kehren wir nun zu klassischen Systemen zurück, wo jeder Zustand $\phi \in \Gamma_{\delta E}(E)$ ein zugänglicher Zustand ist. Die Konstante Ω quantifiziert dann in Gleichung (3.4) in gewisser Hinsicht die „Anzahl“ der zugänglichen Zustände durch die Normierung von $\rho_{\text{mk}}(\phi)$. Wegen der praktischen Interpretation der quantenmechanischen Zustandssumme Ω möchte man zu einem entsprechenden klassischen Analogon gelangen, d.h. es sollen die folgenden Bedingungen erfüllt sein:

1. Ω muss dimensionslos sein.
2. Völlig ununterscheidbare Zustände dürfen nicht doppelt gezählt werden. Hierfür wählt man den Ansatz

$$\Omega = \int \Theta(E - H(\phi)) \cdot \Theta(H(\phi) - E + \delta E) d\Gamma , \quad (3.8)$$

wobei $d\Gamma = c \cdot d\phi$ das Integrationsmaß ist, auf das im Weiteren näher eingegangen wird.

Der konstante Faktor c des **Integrationsmaßes** ist also so zu wählen, dass beide Bedingungen erfüllt sind. Man beachte dazu, dass das eigentliche Integrationsmaß $d\phi$ von der Form

$$d\phi = \prod_{i=1}^f dq_i dp_i$$

ist, und folglich die Dimension $[\text{Js}]^f = [\text{Wirkung}]^f$ hat. Die einzige bekannte Naturkonstante mit der Dimension einer Wirkung ist das Plancksche Wirkungsquantum h bzw. \hbar . Wir können die Dimension von $d\phi$ also durch einen Vorfaktor h^{-f} kompensieren, womit die erste Bedingung erfüllt wäre.

Nach dem Wiederholungskapitel über die Quantenmechanik gilt nun weiter, dass für ununterscheidbare Teilchen die Zustände ϕ und $\phi(n \leftrightarrow m)$ denselben Zustand repräsentieren. Die Mehrfachzählungen ununterscheidbarer Zustände lassen sich somit durch einen kombinatorischen **Vorfaktor** beseitigen, sodass die Wahl bzw. Definition von c dann

$$c := \frac{1}{h^f \cdot \prod_k N_k!} \quad (3.9)$$

lautet, wobei N_k der Teilchenzahl der jeweiligen Sorten ununterscheidbarer Teilchen entspricht und f die Anzahl der Freiheitsgrade angibt.

Es sei wiederum darauf hingewiesen, dass die obigen Ausführungen keine mathematisch exakte Herleitung darstellen, sondern eher eine heuristische Motivation der Definition der Normierungskonstante (3.9) formulieren. Beispielsweise wären alle Bedingungen auch noch erfüllt, wenn man ein Vielfaches des Planckschen Wirkungsquantums h nehmen würde, beispielsweise die Konstante $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

Das wichtigste Argument für die obige Definition findet sich darin, dass man so - und zwar nur so - eine direkte Übereinstimmung mit dem quantenmechanischen Analogon des vorigen Kapitels im klassischen Grenzfall findet. Dies ist sicherlich ein guter Grund, die Konstante gerade so zu wählen, wie das in (3.9) getan wurde.

Die anschauliche Interpretation der klassischen Zustandssumme (3.8) ist, dass man Ω als das **effektive Volumen der Energieschale** $\Gamma_{\delta E}(E)$ betrachten kann, genauer gesagt als das Volumen des effektiv zugänglichen Phasenraumbereichs in Einheiten von h^f , sodass man Ω gewissermaßen wieder als die effektive Anzahl der zugänglichen Zustände auffassen kann. Aus diesem Grund wird auch das klassische Ω als mikrokanonische Zustandssumme bezeichnet.

Den Erwartungswert einer beliebigen klassischen Observable $A(t)$ im thermodynamischen Gleichgewicht kann man mittels der mikrokanonischen Gesamtheit durch

$$\begin{aligned} \langle A(t) \rangle &= \int A(\phi, t) \rho_{\text{mk}}(\phi) d\Gamma \\ &= \frac{\int A(\phi, t) \cdot \Theta(E - H(\phi)) \cdot \Theta(H(\phi) - E + \delta E) d\phi}{\int \Theta(E - H(\phi)) \cdot \Theta(H(\phi) - E + \delta E) d\phi} \end{aligned} \quad (3.10)$$

angeben. Man beachte, dass für diese Definition die Wahl der Konstante c überhaupt keine Rolle spielt. Außerdem ergibt sich mit den obigen Ausführungen eine Modifikation des Übersetzungsschlüssels der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik (vgl. letzten Teil des zweiten Abschnitts auf Seite 28), nämlich dass

$$\int \dots d\Gamma = \int \dots c d\phi \quad \longleftrightarrow \quad \text{Sp}(\dots)$$

in Beziehung zueinander stehen. Aus der klassischen Mechanik ist bekannt, dass beliebige Phasenraumvolumina invariant unter **kanonischen Transformationen** sind, folglich sind Erwartungswert $\langle A(t) \rangle$ und Zustandssumme Ω unabhängig von der Wahl der kanonischen Koordinaten $\phi = (\tilde{q}, \tilde{p})$. Unter diesem Aspekt sind die Gleichung (3.4) der mikrokanonischen Gesamtheit, (3.8) der klassischen Zustandssumme und (3.10) des Erwartungswerts darstellungsfrei. Um nun zu einer Art „Energiedarstellung im klassisch-mechanischen System“ zu gelangen, definiert man die Funktion

$$\Phi(E) := \int \Theta(E - H(\phi)) d\Gamma . \quad (3.11)$$

Diese beschreibt das Volumen der Energiekugel $\Gamma_{\infty}(E) = \{\phi \in \Gamma : H(\phi) \leq E\}$ bzw. die effektive Anzahl der zugänglichen Zustände mit $H(\phi) \leq E$. Die Existenz des Integrals wird dabei durch die vorausgesetzte Existenz eines Mindestenergiezustands E_0 gewährleistet. Mit der Gleichung (3.2) für die Energieverteilung $\rho_E(\tilde{E})$ folgt weiter

$$\omega(E) := \Theta'(E) = \int \delta(E - H(\phi)) d\Gamma .$$

Dies beschreibt den effektiven Flächeninhalt der Energiefläche $\Gamma_0(E)$ bzw. die Oberfläche der Energiekugel von $\Phi(E)$, und außerdem lässt sich so

$$\Phi(E) = \int_{-\infty}^E \omega(E') dE'$$

darstellen. Damit wird die **Energiedarstellung der Zustandssumme** aus Gleichung (3.8) zu

$$\Omega = \Phi(E) - \Phi(E - \delta E) = \int_{E-\delta E}^E \omega(E') dE' \quad (3.12)$$

und für den Erwartungswert aus (3.10) gilt

$$\langle A(t) \rangle = \int_{E-\delta E}^E A_{E'}(t) \frac{\omega(E')}{\Omega} dE' \quad \text{mit} \quad A_E(t) := \int A(\phi, t) \frac{\delta(E - H(\phi))}{\omega(E)} d\Gamma .$$

Eine sinnvolle Energiedarstellung der mikrokanonischen Verteilung $\rho_{\text{mk}}(\phi)$ aus Gleichung (3.4) selbst scheint aber nicht möglich zu sein.

3.3.9. Diskussion der Ergebnisse, dritter Teil

Nach den bisherigen Feststellungen und Rechnungen erfüllt die mikrokanonische Gesamtheit $\rho_{\text{mk}}(\phi)$ zwei ganz verschiedene Aufgaben:

1. Die Berechnung von Erwartungswerten $\langle A \rangle$ im thermodynamischen Gleichgewicht.
2. Die Zählung der zugänglichen Zustände durch die Normierkonstante Ω .

Ohne eine detailliertere Begründung - diese erfolgt später - erscheinen zudem folgende Aussagen plausibel:

- Für reale Modell-Systeme und quantenmechanische Observablen \hat{A} ändern sich die Spursummanden $\langle n | \hat{A} | n \rangle$ aus der Erwartungswertgleichung (3.7) innerhalb kleiner Energieintervalle $[E - \delta E, E]$ kaum. Folglich spielen die Details der Energieverteilung $\rho_E(\bar{E})$ für die Berechnung von Erwartungswerten im thermodynamischen Gleichgewicht (also Eigenschaft 1) keine Rolle, solange die Breite δE makroskopisch klein bleibt.⁶ Insbesondere stellt der Übergang $\delta E \rightarrow 0$ kein Problem dar, analoges gilt auch für die übrigen äußeren Parameter, die in \tilde{x} zusammengefasst sind.
- Für die Zählung der zugänglichen Zustände (Eigenschaft 2) sind dagegen beide Ausgangsannahmen von Seite 35 unverzichtbar. Ferner wird die Zustandssumme Ω unabhängig von der Energiebreite δE , solange nur δE mikroskopisch groß bleibt - auch $\delta E = \infty$ ist erlaubt. Wegen der Fundamentavorraussetzung „makroskopisch klein \ggg mikroskopisch groß“ lassen sich deshalb passende δE für beide Eigenschaften finden.
- Die erste Eigenschaft ist von der Wahl der Integrationsmaß-Konstante c unabhängig, für die zweite Eigenschaft aber ist nur die obige Wahl aus Gleichung (3.9) zulässig.

⁶Vgl. dazu auch die erste Annahme über die Gleichverteilung der Energiezustände in Abschnitt 3.3.1 über die Ausgangsbedingungen, sowie das Fazit der zweiten Diskussion auf Seite 40.

Von jetzt ab nehmen wir daher an, dass die Energiebreite δE zum einen **mikroskopisch groß** ist, zum anderen aber auch **makroskopisch klein** ist, sodass beide der obigen Eigenschaften vom genauen Wert von δE unabhängig sind. Damit ergeben sich dann folgende Abhängigkeiten von den äußeren Parametern:

$$\begin{aligned} \text{Klassisch: } H = H(\phi, \tilde{x}) &\implies \rho_{\text{mk}} = \rho_{\text{mk}}(\phi, E, \tilde{x}), \quad \Omega = \Omega(E, \tilde{x}) \\ \text{Quantenmechanisch: } \hat{H} = \hat{H}(\tilde{x}) &\implies E_n = E_n(\tilde{x}), \quad |n\rangle = |n(\tilde{x})\rangle, \\ &\rho_{\hat{\text{mk}}} = \rho_{\hat{\text{mk}}}(E, \tilde{x}), \quad \Omega = \Omega(E, \tilde{x}) \end{aligned}$$

Somit wird auch der Erwartungswert $\langle A \rangle$ bzw. $\langle \hat{A} \rangle$ im thermodynamischen Gleichgewicht vollständig durch (E, \tilde{x}) festgelegt.

3.4. Das zweite Fundamentalpostulat der statistischen Mechanik

Nach der ausführlichen Betrachtung des ersten Fundamentalpostulats wollen wir dies nun auch für die zweite Erfahrungstatsache tun, nach der jeder makroskopische Prozess irreversibel ist.

3.4.1. Mikroskopische Basis der Irreversibilität

Wir betrachten ein isoliertes System, das durch die äußeren Parameter (E, \tilde{x}) und zusätzliche innere Zwangsbedingungen bzw. Hemmungen charakterisiert sei. Die zugehörige Zustandssumme

$$\Omega = \Omega(E, \tilde{x}; \text{innere Zwangsbedingungen})$$

quantifiziert die Anzahl der zugänglichen Mikrozustände, d.h. die Menge der mit (E, \tilde{x}) und den Zwangsbedingungen kompatiblen Zuständen. Mit den bisherigen Definitionen können nun die zweite Erfahrungstatsache ein wenig umformulieren:

Fundamentalpostulat 2: *Durch Beseitigung von Hemmungen nimmt die Anzahl zugänglicher Zustände immer zu, d.h. für die Zustandssumme gilt*

$$\Omega(E, \tilde{x}; \text{innere Zwangsbedingungen}) < \Omega(E, \tilde{x}).$$

Diese Formulierung macht somit eine Aussage über reale Prozesse, Vorgänge und Zustandsänderungen einer statistischen Gesamtheit unabhängiger Systeme. Dabei ist das thermodynamische Gleichgewicht im Anfangs- und Endzustand stets vorausgesetzt, allerdings nicht für die Zwischenzustände, beispielsweise bei der sequentiellen Beseitigung mehrerer Hemmungen. Somit erhält man eine Aussage über Prozesse, die fern vom thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen. Außerdem macht das zweite Fundamentalpostulat eine Aussage über die **Ablaufrichtung von Prozessen:**

$$\implies \begin{aligned} &\text{Von dem zur ungehemmten Zustandssumme } \Omega(E, \tilde{x}) \text{ gehörenden} \\ &\text{Referenz-Gleichgewichts-Zustand aus betrachtet, ist der Vergleich mit} \\ &\text{allen anderen denkbaren Gleichgewichtszuständen mit zusätzlichen} \\ &\text{Zwangsbedingungen rein virtuell, denn reale Zustandsänderungen sind} \\ &\text{nur in umgekehrter Richtung möglich.} \end{aligned}$$

Es sei darauf hingewiesen, dass an dieser Stelle nur davon ausgegangen wird, dass das System isoliert ist, aber nicht notwendig auch irreduzibel sein muss, z.B. wenn die Hemmung einer isolierenden Trennwand entspricht. Die Zustandssumme Ω des zweiten Fundamentalpostulats entspricht dann dem Produkt der zu den irreduziblen Teilsystemen gehörenden Zustandssummen

Ω_k . Außerdem sei bemerkt, dass der kombinatorische Faktor der Integrationsmaß-Konstante c unverzichtbar ist, da sich sonst einfache Gegenbeispiele konstruieren lassen, wie etwa das Gibbsche Paradoxon.⁷

Die äußeren Parameter und die inneren Zustandsvariablen, also die makroskopischen Freiheitsgrade der mikroskopischen Dynamik, können ihre Rollen tauschen, wobei sich die Hamilton-Funktion H bzw. der -Operator \hat{H} oder der Zustandsraum Γ bzw. \mathcal{H} abrupt ändern. Aufgrund der entstehenden mathematischen Probleme ist bereits die Beschreibung des Lösens einer makroskopischen Hemmung keineswegs trivial, sondern recht schwierig zu behandeln. Zusätzlich kommt es bei sequentieller Beseitigung mehrere Hemmungen zu andauernden **Nicht-Gleichgewichts-Zuständen und -Prozessen**. Da unter gewissen Umständen Beseitigung und Einbau einer Hemmung effektiv miteinander vertauschbar sind, führt dies in beiden Fällen zu Problemen.

Weitere Probleme ergeben sich bei der Betrachtung der Energieschale $\Gamma_{\delta E}(E)$ im **Langzeitlimes** $t \rightarrow \infty$. So bleibt die Anzahl der zugänglichen Zustände bei genügend langsamer Änderung eines äußeren Parameters in beliebig guter Näherung konstant, was man sowohl klassisch wie auch quantenmechanisch exakt zeigen kann. Es kann allerdings passieren, dass die ursprüngliche Energieschale am Ende dieses Prozesses im Klassischen keine gültige Energieschale mehr darstellt, bzw. die Energieeigenwerte am Ende nicht mehr nach oben hin beschränkt sind.

Analog konvergiert eine mikrokanonische Anfangsbedingung für allgemeine Prozesse nach Beseitigung aller Hemmungen im Langzeitlimes $t \rightarrow \infty$ nicht mehr gegen die mikrokanonische Verteilung ρ_{mk} . Auswege, um diese Problemfälle zu umgehen, wurden in der dritten Diskussion 3.3.9 auf Seite 45 genannt.

Fassen wir alle diese Erkenntnisse und Problemfälle zusammen, so ergibt sich das Fazit:

Es gibt kaum Zweifel, dass das zweite Fundamentalpostulat für realistische Modelle „effektiv zutreffend“ ist, ein strenger mathematischer Beweis existiert bisher aber nicht.

Nach Abschnitt 3.2.3 auf Seite 32 erfordert jeder reale Prozess die Beseitigung von Hemmungen bzw. Zwangsbedingungen. Nach dem zweiten Fundamentalpostulat wächst dabei die Zustandssumme Ω . Durch nachfolgende Prozesse kann man somit nie wieder in den Ausgangszustand zurückkehren.

Die mathematische Formulierung der wachsende Zustandssumme Ω liefert allerdings eine tiefere Aussage, als es die zweite Erfahrungstatsache tut. Nach dieser wäre es theoretische denkbar, dass ein sehr komplizierter Rückweg zum Ausgangszustand existieren könnte, der diesen vollständig wiederherstellt. In der Formulierung der wachsenden Zustandssumme Ω ist dies aber unmöglich, denn alle irreversiblen Prozesse eine echte Zunahme von Ω verursachen. Somit liefert die Zustandssumme eine **prozesswegunabhängige Ordnungsstruktur im Zustandsraum**, woraus wir später den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgern werden.

In Abschnitt 3.2.4 wurden die sogenannten reversiblen Prozesse definiert, wenn eine beliebig gute **Rückkehr zum Grundzustand** möglich ist. Mit der Zustandssumme können wir dies genauer als

$$\Omega(E, \tilde{x}; \text{innere Zwangsbedingungen}) = \Omega(E, \tilde{x}) \iff \text{Reversibler Prozess}$$

⁷Beim Gibbschen Paradoxon betrachtet man ein ideales einatomiges Gas in einem Volumen. Durch Einschieben einer Zwischenwand wird dieses System in zwei gleichgroße Untersysteme geteilt. In jeder Kammer ist dann der Druck und die Temperatur gleich groß, und die Entropie der Einzelkammern entspricht genau der Hälfte der Entropie des Ausgangssystems. Wird der kombinatorische Faktor $\frac{1}{N!}$ weggelassen, so lässt sich ein Widerspruch herleiten.

formulieren. Für alle denkbaren Prozesse ist die Zustandssumme also monoton wachsend, wobei nur für reversible Prozesse die strenge Monotonie nicht gilt.

3.4.2. Das Problem der Irreversibilität

Betrachten wir die Dynamik des Systems auf den zwei Größenskalen des Makroskopischen und Mikroskopischen, so gelangen wir offenbar zu einem Widerspruch. In der mikroskopischen Dynamik gelten zwei wichtige Aussagen:

- Es liegt eine **Zeitumkehrinvarianz** vor, wie wir schon im Abschnitt über die Mikroreversibilität gesehen haben.
- Es gilt das sogenannte **Poincaré-Wiederkehr-Theorem**, wonach ein System nach hinreichend langer Zeit beliebig nahe an den Anfangszustand zurückkehrt.

Für die makroskopische Dynamik hat man dagegen die folgenden, offenbar im Gegensatz zum vorigen stehenden, Aussagen:

- Reale Prozesse sind erfahrungsgemäß immer irreversibel, sodass eine formal ausgezeichnete Zeitrichtung existiert.
- Eine selbstständige Wiederkehr in den Anfangszustand ist absurd.

Die Auflösung dieses offenbaren Widerspruchs lautet: Für sehr große - aber natürlich endliche - Teilchenzahlen ist der Rückwärtsprozess bzw. die Poincaré-Wiederkehr in den Ausgangszustand prinzipiell nicht unmöglich, nur extrem unwahrscheinlich. Eine Umsetzung dieses intuitiven Arguments in eine strenge mathematische Herleitung der **makroskopischen Irreversibilität** aus der mikroskopischen Irreversibilität läuft auf einen Beweis der zweiten Fundamentalpostulats hinaus. Dieses ist, wie schon erwähnt, ein bisher ungelöstes Problem.

Bemerkung: *Im thermodynamischen Gleichgewicht bzw. im idealisierten Grenzfall reversibler Prozessen haben Vor- und Rückwärtsprozesse in der Tat dieselbe Wahrscheinlichkeit, vgl. dazu den Prozesse-Abschnitt auf Seite 32.*

3.4.3. Das H-Theorem als Superpostulat

Man kann die Thermodynamik auch vom Standpunkt der sogenannten **Shannonschen Informationsentropie** aufziehen.⁸ Die **Entropie** S ist dabei durch das Funktional

$$S[\rho] := -k \langle \ln \rho \rangle = \begin{cases} -k \int \rho(\phi) \ln \rho(\phi) d\Gamma & : \text{klassisch} \\ -k \text{Sp}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) & : \text{quantenmechanisch} \end{cases} \quad (3.13)$$

für eine Konstante $k > 0$ definiert. Man beachte, dass der Grenzwert $\varepsilon \ln \varepsilon \rightarrow 0$ für $\varepsilon \rightarrow 0$ geht, sodass man nur für $\rho > 0$ Beiträge zur Entropie S bekommt.

Außerdem beschränkt man sich auf statistische Gesamtheiten ρ , welche im klassischen Fall außerhalb der Energieschale $\Gamma_{\delta E}(E)$ verschwinden und die Verteilungsnormierung $\int \rho(\phi) d\Gamma = 1$ erfüllen, analog im quantenmechanischen Fall. Es lässt sich zeigen, dass unter diesen Nebenbedingungen die Entropie $S[\rho]$ genau ein **Maximum** hat, und zwar im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts, d.h. für $\rho = \rho_{\text{mk}}$.

Unter diesen Voraussetzungen lautet das Superpostulat für die Informationentropie dann:

⁸Diese wurde in den Übungen eingeführt und behandelt.

Superpostulat: Die zeitliche Entwicklung des Zustands $\rho(t)$ ist gerade so, dass für die zeitliche Entwicklung der Entropie

$$\frac{d}{dt}S[\rho(t)] \geq 0$$

gilt. Die Gleichheit gilt nur dann, wenn $\rho(t)$ das Entropie-Funktional S maximiert (d.h. $\rho = \rho_{\text{mk}}$ das thermodynamische Gleichgewicht darstellt).⁹

Mit anderen Worten steigt die Entropie fortwährend an, bis schließlich der **Zustand größter Unordnung** - das thermodynamische Gleichgewicht ρ_{mk} - erreicht ist, somit folgt das erste Fundamentalpostulat. Zudem gilt für die Shannonsche Informationsentropie des Gleichgewichts $S[\rho_{\text{mk}}] = k \ln \Omega$. Wenn man nun noch verwendet, dass jeder reale Prozess die Beseitigung mindestens einer Hemmung erfordert, was eine Änderung von $\rho(t)$ und damit einen Anstieg der Entropie S impliziert, so folgt eine Zunahme von Ω und es ergibt sich gerade das zweite Fundamentalpostulat. Also:

\implies Das Superpostulat impliziert beide Fundamentalpostulate bzw. die beiden Erfahrungstatsachen.

Widerum aber erhält man ein Problem, denn nach dem Satz von Liouville gilt eigentlich für die Dynamik, die durch den Phasenfluß $\gamma_{t,t_0}(\phi_0)$ beschrieben wird, im Klassischen

$$\rho(\gamma_{t,t_0}(\phi_0), t) = \rho(\phi_0, t_0) \quad \text{und} \quad d\gamma_{t,t_0}(\phi_0) = d\phi_0$$

und damit folgt für eine beliebige Funktion f

$$\int f(\rho(\phi_0, t_0)) d\phi_0 = \int f(\rho(\gamma_{t,t_0}(\phi_0), t)) d\gamma_{t,t_0}(\phi_0) = \int f(\rho(\phi, t)) d\phi,$$

bzw. in der entsprechenden quantenmechanischen Formulierung mit dem unitären Zeitentwicklungsoperator \hat{U}_{t,t_0}

$$f(\hat{\rho}(t)) = \hat{U}_{t,t_0}^\dagger f(\hat{\rho}(t_0)) \hat{U}_{t,t_0} \quad \implies \quad \text{Sp} \left(f(\hat{\rho}(t)) \right) = \text{Sp} \left(f(\hat{\rho}(t_0)) \right).$$

Setzt man nun die Funktion $f(x) = x \ln x$, so folgt in beiden Fällen für die zeitliche Änderung der Entropie

$$\frac{d}{dt}S[\rho(t)] = 0 \quad \text{für alle } \rho(t).$$

Die Ursache für dieses Problem ist ähnlich wie in der zweiten Diskussion 3.3.5 auf eine filigrane **Feinstruktur des Raumes** zurückzuführen, sodass es zur Rettung des Postulats ähnliche Gegenargumente gibt.¹⁰ Weitere Details zu diesem Problem werden hier nicht gegeben, es lässt sich leicht erahnen, dass ein strenger Beweis mindestens so kompliziert ist, wie derjenige für die beiden Fundamentalpostulate zusammen.

⁹Ohne k entspricht $\frac{S}{k}$ gerade der H-Funktion und das Superpostulat dem H-Theorem aus den Übungen. Die H-Funktion ist nach Boltzmann durch das Funktional

$$H[p] := \sum_{i=1}^N p_i(t) \ln \left(\frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} \right) \geq 0$$

definiert, während das zugehörige H-Theorem $\frac{d}{dt}H(t) \leq 0$ liefert.

¹⁰Es sei auf die „grob gekörnte“ Dynamik einer Mastergleichung in den Übungen verwiesen.

Bemerkung: Eine Grobkörnung des Zustandsraumes ist stets nur eine **Approximation**. Dabei wird die eigentlich gültige Reversibilität der mikroskopischen Dynamik künstlich gebrochen, um das Problem der makroskopischen Irreversibilität zu umgehen. Eine wirkliche Lösung des Problems stellt dies allerdings nicht dar.

3.5. Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Wir wollen nun aus den vorigen Betrachtungen den ersten Hauptsatz der Thermodynamik formulieren. Betrachte dazu ein beliebiges thermodynamisches System, wobei hier die Energie E eine Zustandsvariable sei - sowohl für jedes Einzelsystem, wobei sie auch eine innere Variable nach Mittelung über ein statistisches Ensemble unabhängiger System sein kann (vgl. den Abschnitt 3.2.1 über Zustände).

Wie ganz zu Anfang erwähnt, können mehrere Systeme nur dann miteinander wechselwirken, wenn sie auch Energie austauschen können (vgl. Seite 30). Dies geschieht durch Transportströme auf zwei verschiedene Arten:

1. Mechanische Arbeitsleistung via der makroskopischen Freiheitsgrade.
2. Wärmetransfer via der mikroskopischen Freiheitsgrade.

Durch diese eher unscheinbare Unterteilung in makroskopischen und mikroskopischen Energietransfer erhält man schließlich den ersten Hauptsatz:

Erster Hauptsatz der Thermodynamik: Die differentielle Energiebilanz lässt sich durch

$$dE = \delta Q + \delta A \tag{3.14}$$

formulieren.

Dabei ist δQ die dem System zugeführte Wärme (per Wärmeleitung, Strahlung oder Konvektion) und δA die am System verrichtete Arbeit (in Form von mechanischer, elektromagnetischer, etc. Arbeit). Diese Gleichung (3.14) des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik ist allgemein gültig, d.h. für

- Beliebige Systeme (isoliert, abgeschlossen, offen),
- Beliebige Zustände (reine, gemischte, im Gleichgewicht oder nicht),
- Beliebige Zustandsänderungen bzw. Vorgänge (reversiblen und irreversible Prozesse).

Im Spezialfall isolierter Systeme ist insbesondere $\delta Q = \delta A = 0$, sodass auch die differentielle Energiebilanz $dE = 0$ ist. Für abgeschlossene bzw. adiabatische Systeme verschwindet nur der Wärmeaustausch $\delta Q = 0$, sodass Energie nur durch äußere Arbeit ausgetauscht wird, es gilt also $dE = \delta A$.

Durch Integration der Gleichung (3.14) des ersten Hauptsatzes erhält man die **Wärme** Q und die **Arbeit** A .

Im Gegensatz zu $E = Q + A$ sind die Wärme Q und Arbeit A keine Zustandsvariablen. Zustandsvariablen sind unabhängig vom Weg, auf dem der Zustand erreicht wurde, Wärme und Arbeit aber lassen sich ineinander umwandeln, ohne den Systemzustand - also die Energie E - zu ändern, indem man $\delta Q = -\delta A$ wählt. Man sagt, dass Arbeit A und Wärme Q in der Energie E „aufgehen“, es lässt sich nachträglich nicht mehr sagen, woher die Energie ursprünglich kam.

Bemerkung: Formal sind δQ und δA keine totalen Differentiale, weshalb auch in der Notation ein δ statt einem d verwendet wird. Die beiden Größen bezeichnen lediglich verschiedene Arten des Energietransfers. Ihre Integrale sind zudem vom Integrationsweg, also der Prozessführung, abhängig, sodass die Wärme Q und Arbeit A nur bezüglich eines bestimmten Integrationsweges wohldefiniert sind.

3.6. Schwache Kopplung

Man betrachte nun ein Gesamtsystem, welches ohne Beschränkung der Allgemeinheit isoliert von der Umgebung sei. Die realen oder virtuellen Teilsysteme seien beliebig miteinander gekoppelt. Man spricht von einer **schwachen Kopplung**, wenn die Wechselwirkungsenergie gegenüber dem verbleibenden Energiegehalt jeden Teilsystems vernachlässigbar klein ist. Dies hat mehrere Konsequenzen und Gründe:

- Für gewisse Zwecke ist dann die Kopplung der Teilsysteme vernachlässigbar. Die schwache Kopplung ist im Allgemeinen nur für Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht möglich, d.h. wenn keine Transportströme vorliegen.
- Die Voraussetzung einer schwachen Kopplung ist an vielen Stellen der statistischen Mechanik unverzichtbar, auch wenn sie nicht immer explizit erwähnt wird.
- In diesem Zusammenhang sei noch einmal darauf hingewiesen, dass alle betrachteten Trennwände stets von idealer Natur sind, d.h. außer einer Unterbindung der Wechselwirkung zwischen den Teilsystemen keinen Einfluß auf diese nehmen. Reale Wände mit einer endlichen Dicke wären dagegen wieder eigene makroskopische Teilsysteme.
- Man kann durch lokale Energiedichten auch externe Felder berücksichtigen.

Man geht zwangsläufig davon aus, dass die schwache Kopplung in den meisten Fällen sehr gut erfüllt ist. Der Grund dafür liegt darin, dass die Wechselwirkungsenergie größtenteils von den Grenz- bzw. **Oberflächenteilchen** herrührt. Die gesamte Teilchenzahl N in einem Teilsystem (dies ist ein dreidimensionales Volumen) ist meist jedoch erheblich größer als die Oberflächen-Teilchenzahl (diese formen eine zweidimensionale Fläche), die sich bei Systemskalierung proportional $N^{2/3}$ ändert.

Die Oberflächen spielen deshalb die entscheidende Rolle, da die zwischenmolekularen Kräfte nur von sehr kurzer effektiver Reichweite sind, und sie sich im Volumen gegenseitig abschirmen. Selbst eine große Kraft zwischen Teilsystemen multipliziert mit einem winzigen Weg hat nur eine kleine Energie. Daher müssen für ein kleines Teilsystem, d.h. N nicht sehr groß, auch die Wechselwirkungskräfte selbst schon klein sein.

Trotzdem ist die Annahme der schwachen Kopplung nicht immer gültig, wie man bei den folgenden, wichtigen Ausnahmen sieht:

1. Dünne Filme haben signifikante Oberflächeneffekte. Ist man allgemein an den Eigenschaften einer Grenzfläche selbst interessiert, so kann man ihre Wechselwirkung bzw. Kopplung nicht vernachlässigen.
2. Bei den Gravitationskräften eines thermodynamischen Systems im astronomischen Maßstab entstehen Probleme, da diese Wechselwirkung zum einen langreichweitig, zum anderen nicht abschirmbar ist. Normalerweise sind Gravitationskräfte aber vernachlässigbar, externe Gravitationsfelder stellen sowieso kein Problem dar.

3. Grundlegende Konzepte

3. Nicht abgeschirmte elektrische Ladungskräfte und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, sowohl elektrischer, wie auch magnetischer Natur.
4. Bei Phasenübergängen nahe am kritischen Punkt, da diese labil gegenüber kleinsten Störungen sind.

Es bleibt natürlich die Frage, inwiefern die oben genannten Problemfälle die Theorie beeinflussen, und ob sie überhaupt ins Gewicht fallen. Im Detail gilt für die obigen Szenarien:

1. Hier ist die notwendige Modifikation der Theorie machbar, wird allerdings im Rahmen der Vorlesung nicht behandelt.
2. Gravitationskräfte stellen in der Tat ein großes Problem der aktuellen Forschung in Form der „nicht-extensiven Thermodynamik“ dar.
3. In realen Systemen sind diese elektromagnetischen Effekte aufgrund von **Abschirmung** kaum problematisch. Allgemein stellt auch dieser Fall strenggenommen ein offenes Problem dar, in der Praxis allerdings nicht.
4. Zur Lösung bei Phasenübergängen vertauscht man gewissermaßen die Grenzprozesse: Zuerst lässt man das System zum kritischen Punkt übergehen, und dann die Teilchenzahl N gegen unendlich laufen. Dieser Fall stellt also kein echtes Problem dar.

3.6.1. Extensive und intensive Zustandsvariablen

Unterteilt man ein gegebenes thermodynamisches System durch reale oder virtuelle Trennwände in makroskopische Teilsysteme, so gilt sicherlich

$$\text{Gesamt volumen } V = \sum_i \text{Teilvolumen } V_i .$$

Analoges kann man sich auch für die Teilchenzahl N_k jeder Sorte k , die Ladung, elektrische und magnetische Dipolmomente, usw. überlegen. Bei schwacher Kopplung - aber auch nur dann - gilt auch für die Energie

$$\text{Gesamtenergie } E = \sum_i \text{Teilenergie } E_i .$$

Solche Zustandsvariablen, die sich bei einer Zerlegung des Systems additiv verhalten, nennt man **extensive Zustandsvariablen**. Ihr Gegenstück sind die **intensiven Zustandsvariablen**, die sich als Quotienten extensiver Variablen ergeben, und folglich invariant unter einer Skalierung des Systems bleiben.

3.6.2. Homogene Systeme

Liegen in einem System keine inneren Zwangsbedingungen vor, so nennen wir es **einfaches System**. Bei zusätzlicher Abwesenheit von äußeren Feldern heißt es **homogenes System**. Diese lassen sich bei einer schwachen Kopplung in makroskopisch sehr kleine, identische Systeme unterteilen. Wegen der Eindeutigkeit des Gesamtzustands folgt im thermodynamischen Gleichgewicht dann, dass die einzelnen Teilsystem-Zustände identisch sind.

Durch die Extensivität von Energie und Volumen aus dem vorigen Abschnitt ergibt sich folglich für ihren Quotienten

$$\frac{E_i}{E} = \frac{V_i}{V} .$$

Dasselbe folgt auch für beliebige, nicht notwendig identische oder kleine Teilsysteme. Die Gesamtenergie $E = \sum_i E_i$ ist somit unabhängig von der makroskopischen Form des Systems, solange das Gesamtvolumen $V = \sum_i V_i$ fest ist. Bei einer realen oder gedanklich **Hochskalierung des Systems**, beispielsweise im thermodynamischen Limes, ist es daher sinnvoll, die Energie pro Volumen, d.h. des Quotienten $\frac{E}{V}$ konstant zu halten.

Analoge Eigenschaften findet man auch für beliebige andere extensive Variablen:

- Extensive Zustandsvariablen sind stets proportional zur Systemgröße.
- Intensive Zustandsvariablen dagegen sind unabhängig von der Systemgröße.
- Beide Größen sind unabhängig von der genauen Gestalt des Systems.

Folglich gibt es nur vergleichsweise wenige unabhängige Zustandsvariablen, wie beispielsweise die äußeren Parameter (E, \tilde{x}) .

Beliebige Systeme, ob nun mit oder ohne äußere Felder oder innere Zwangsbedingungen, sind in der Regel sehr gut durch zumindest stückweise homogene makroskopische Systeme approximierbar. Somit erhält man zumindest lokal analoge Eigenschaften, aber auch „approximativ globale“.

3.6.3. Fluktuationen innerer Variablen

Wir haben bereits an mehreren Stellen auf Fluktuationen innerhalb des Systems hingewiesen, diese aber noch nicht genauer behandelt. Man betrachte ein (approximativ) homogenes System im thermodynamischen Gleichgewicht. Wegen der vorausgesetzten schwachen Kopplung sind die **Zufallsfluktuationen** innerer Variablen um ihre Mittelwerte via Transportströme durch die (realen oder virtuellen) Teilsystemgrenzen, praktisch unabhängig voneinander.

Wir betrachten eine Kette von quaderförmigen Teilsystemen, die wir der Reihe nach mit der Energie E_1, \dots, E_n durchnummerieren, und an jeder der vier Grenzflächen eines Teilsystems einen Transportstrom annehmen.

Die Fluktuation $\Delta E_i \ll E_i$, welche durch die Grenzfläche zwischen den Teilsystemen E_{i-1} und E_i hindurchfließt, ist an der nächsten Grenze zwischen E_i und E_{i+1} für beliebig feine Unterteilungen in (approximativ) identische Teilsysteme praktisch unspürbar, sofern bei der Unterteilung nicht die Größengrenze zum mikroskopischen Bereich unterschritten wird, d.h. die Anzahl der Teilsysteme in der Größenordnung N der Teilchenzahl liegt. Für die Gesamtenergie bei dieser Unterteilung gilt dann

$$E = \sum_i E_i = \mathcal{O}(N \cdot E_1) ,$$

und da für unabhängige Zufallsvariablen die Varianz ΔE^2 additiv ist (vgl. Seite 14), folgt

$$\Delta E^2 = \sum_i \Delta E_i^2 = \mathcal{O}(N \cdot \Delta E_1^2) \quad \text{und} \quad \frac{\Delta E_i}{E_i} = \mathcal{O}(N^0)$$

3. Grundlegende Konzepte

und somit $\frac{\Delta E}{E} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right)$. Für den Quotienten zweier beliebiger extensiver innerer Zustandsvariablen A und B folgt analog

$$\frac{A(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right))}{B(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right))} = \frac{A}{B} \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right)\right) .$$

Für jede beliebige intensive, innere Zustandvariable X folgt damit dann natürlich

$$\frac{\Delta X}{X} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right) .$$

Der gleiche Faktor taucht also bei allen inneren Zustandsvariablen auf. Wir können daher für beliebige Gesamtsysteme aus $k \ll N$ solcher (approximativ) homogenen Teilsysteme folgern:

\implies Relative Fluktuationen einer beliebigen inneren Zustandsvariable liegen in der Größenordnung $\mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right)$.

4. Mikrokanonischer Formalismus

Nach den heuristisch motivierten Herleitungen des letzten Kapitels, soll nun der mikrokanonische Formalismus eingeführt werden, der eine präzisere mathematische Formulierung der statistischen Mechanik liefert.

4.1. Entropie

Man betrachte ein irreduzibles isoliertes System im thermodynamischen Gleichgewicht mit den äußeren Parametern (E, \tilde{x}) . Die Anzahl der zugänglichen Zustände bzw. das zugängliche Phasenraumvolumen wird durch die mikrokanonische Zustandssumme

$$\Omega(E, \tilde{x}) = \begin{cases} \int \Theta(E - H(\phi, \tilde{x})) \cdot \Theta(H(\phi, \tilde{x}) - E + \delta E) d\Gamma & : \text{ klassisch} \\ \text{Sp} [\Theta(E - \hat{H}(\tilde{x})) \cdot \Theta(\hat{H}(\tilde{x}) - E + \delta E)] & : \text{ quantenmechanisch} \end{cases}$$

beschrieben. Wie schon erwähnt, ist für reduzierbare isolierte Systeme die Gesamtzustandssumme Ω das Produkt der zu den einzelnen Teilsystemen gehörenden Ω_k , die wiederum von der obigen Form sind. Eine zur Zustandssumme äquivalente Größe ist die **Entropie**, die aber in vielen Bereichen zweckmäßiger ist. Die **Boltzmann-Entropie** ist durch

$$S(E, \tilde{x}) := k \ln \Omega(E, \tilde{x}) \quad \text{mit} \quad k := 1.380 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (4.1)$$

definiert, sie ist äquivalent zur Shannonschen Informationsentropie des vorigen Kapitels. Die Entropie wird im weiteren Verlauf zu einer der wichtigsten Größen der Thermodynamik werden.

Bemerkung: • Die Wahl der Konstante $k > 0$ ist eine reine Konvention bzw. eine Frage der verwendeten Maßeinheit.

- In Übereinstimmung mit der Shannonschen Informationsentropie aus (3.13) von Seite 48 folgt die **Entropie nach Gibbs**

$$S(E, \tilde{x}) := -k \langle \ln \rho_{\text{mk}}(E, \tilde{x}) \rangle \quad (4.2)$$

aus dem mikrokanonischen Ensemble ρ_{mk} .

- Genau wie die Begriffe „Makrozustand“ oder „thermodynamisches Gleichgewicht“ ist auch die Entropie für ein statistisches Ensemble unabhängiger Systeme definiert, für Einzelsysteme dagegen durch die Ergodenhypothese und Grobkörnung (vgl. 3.3.6 auf Seite 41).
- Mikroskopisch ist die Entropie S anschaulich beschrieben, makroskopisch aber nur indirekt durch den ersten Hauptsatz für reversible Prozesse messbar, dazu später mehr.
- Im Gegensatz zu den gewöhnlichen bzw. mechanischen Zustandsvariablen nennt man die Entropie S zuweilen auch **thermodynamische Zustandsvariable** oder **thermodynamisches Potential**.

4.2. Beispiel: Das klassische ideale Gas

Wir wollen den neuen Entropiebegriff anhand des klassischen idealen Gases veranschaulichen. Dazu betrachte man ein zusammenhängendes Volumen V mit N ununterscheidbaren gleichen Teilchen. Diese äußeren Parameter fassen wir wie gehabt unter dem Symbol $\tilde{x} = \{V, N\}$ zusammen, während die Hamilton-Funktion in kartesischen Koordinaten

$$H(\phi, \tilde{x}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N W(\vec{x}_i)$$

lautet. Im Fall des idealen Gases geht man von punktförmigen Teilchen ohne gegenseitige Wechselwirkung aus, lediglich die volumenbegrenzende ideale Wand wechselwirkt mit den Teilchen in Form des Potentials

$$W(\vec{x}) = \begin{cases} 0 & : \vec{x} \in V \\ \infty & : \text{sonst} \end{cases} .$$

Damit ist die Grundzustandsenergie E_0 durch

$$E_0 := \min_{\phi \in \Gamma} H(\phi, \tilde{x}) = 0$$

gegeben, sodass insbesondere $E = E - E_0$ gilt. Die Zustandssumme ist nach Gleichung (3.12) auf Seite 45 durch

$$\Omega(E, \tilde{x}) = \Phi(E, \tilde{x}) - \Phi(E - \delta E, \tilde{x}) \quad \text{mit} \quad \Phi(E, \tilde{x}) = \int \Theta(E - H(\phi, \tilde{x})) d\Gamma$$

bestimmt, wobei für das Integrationsmaß im vorliegenden Fall

$$d\Gamma = c d\phi = \frac{1}{h^{3N} \cdot N!} d\phi = \frac{1}{h^{3N} \cdot N!} \prod_{i=1}^N d\vec{x}_i d\vec{p}_i$$

gilt. Die Funktion $\Phi(E, \tilde{x})$ ist somit durch die Gleichung

$$\Phi(E, \tilde{x}) = \frac{1}{h^{3N} \cdot N!} \underbrace{\prod_{i=1}^N \int_{\vec{x}_i \in V} d\vec{x}_i}_{V^N} \cdot \underbrace{\int \prod_{i=1}^N \Theta \left(2mE - \sum_i \vec{p}_i^2 \right) d\vec{p}_i}_{3N\text{-dim. Kugel mit Radius } \sqrt{2mE}} \quad (4.3)$$

definiert. Verwendet man nun weiter, dass das Volumen einer d -dimensionalen Kugel vom Radius r durch

$$K_d(r) = \frac{(\sqrt{\pi} \cdot r)^d}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)}$$

gegeben ist (vgl. Übungen), so lässt sich $\Phi(E, \tilde{x})$ mit $\tilde{x} = \{V, N\}$ durch

$$\Phi(E, V, N) = \frac{V^N (2\pi m E)^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N} \cdot N! \cdot \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \Theta(E) \quad (4.4)$$

ausdrücken. Der angehängte $\Theta(E)$ -Term sorgt dafür, dass der Ausdruck für negative E verschwindet, da zum einen die Grundzustandsenergie $E_0 := \min_{\phi \in \Gamma} H(\phi, \tilde{x}) = 0$ ist und deshalb

andererseits durch den Wurzelterm sonst komplexe Werte für $\Phi(E, V, N)$ entstehen könnten. Unterdrückt man zur Verkürzung der Terme die Abhängigkeit von den äußeren Parametern $\tilde{x} = \{V, N\}$, so gilt für die Zustandssumme

$$\Omega(E) = \Phi(E) - \Phi(E - \delta E) = \Phi(E) \left[1 - \Theta(E - \delta E) \left(\frac{E - \delta E}{E} \right)^{\frac{3N}{2}} \right].$$

Der letzte Term in den eckigen Klammern lässt sich für $0 \leq \delta E \leq E$ abschätzen. Dazu betrachte man zuerst die grobe Abschätzung $1 + x \leq e^x$, die für alle $x \in \mathbb{R}$ erfüllt ist. Damit folgt

$$\begin{aligned} 0 \leq \frac{E - \delta E}{E} = 1 - \frac{\delta E}{E} &\leq e^{-\frac{\delta E}{E}} \leq 1 \\ \implies 0 \leq \Theta(E - \delta E) \left(\frac{E - \delta E}{E} \right)^{\frac{3N}{2}} &\leq e^{-\frac{\delta E}{E} \frac{3N}{2}}, \end{aligned}$$

was gegenüber dem Term $\Theta(E) = 1$ vernachlässigbar ist, falls

$$\delta E \gg \frac{E}{N} = \frac{E - E_0}{N} = \text{mittlere Energie pro Teilchen}$$

gilt. Unter realistischen Bedingungen ist dies immer erfüllt, und auch für $\delta E > E$ ergibt sich ganz trivial dieselbe Folgerung.

In guter Näherung gilt also für die Zustandssumme $\Omega(E, V, N) = \Phi(E, V, N)$, womit insbesondere Ω und S unabhängig von der Energiebreite δE sind. Mit der **Stirling-Formel**

$$N! = \Gamma(N + 1) = \sqrt{2\pi N} \cdot N^N e^{-N} e^{\mathcal{O}(1/N)}$$

wird der unschöne Vorfaktor-Teil $N! \cdot \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)$ aus Gleichung (4.4) zu

$$N! \cdot \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) = \sqrt{2\pi N} \sqrt{2\pi \frac{3N}{2}} N^N \left(\frac{3N}{2}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{5N}{2}} (1 + \mathcal{O}(1/N)).$$

und es folgt für die Zustandssumme

$$\Omega(E, V, N) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{5N}{2}} \frac{1}{\sqrt{6} \cdot \pi N} (1 - \mathcal{O}(1/N)).$$

Wie in Gleichung (4.1) formuliert, können wir mit der Zustandssumme $\Omega(E, V, N)$ nun auch die Entropie S ausdrücken. Einsetzen des obigen Terms führt schließlich zu der Gleichung

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k \ln \Omega(E, V, N) = kN \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}} \right) \right] \cdot \underbrace{\left[1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right) \ln \frac{1}{N} \right]}_{\rightarrow 1 \text{ für } N \rightarrow \infty} \\ &= kN \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right) + \frac{5}{2} \right] \end{aligned} \quad (4.5)$$

Bemerkung: Bei dem betrachteten klassischen idealen Gas handelt es sich um ein homogenes System mit schwacher (bzw. in diesem Fall sogar verschwindender) Kopplung. Die genaue Gestalt des Systems geht nur durch das Volumen V ein. Die Quotienten $\frac{V}{N}$ bzw. $\frac{E}{N}$ geben das durchschnittliche Volumen pro Teilchen bzw. die durchschnittliche Energie pro Teilchen an, sie sind also beide intensiv und ortsunabhängig. Die Entropie S selbst dagegen ist extensiv.

Man beachte noch, dass die Anwendung der Logarithmengesetze im letzten Umformungsschritt zwar von der mathematischen Symbolik her korrekt, physikalisch aber nicht ganz richtig sind, da die einzelnen Summanden nun Logarithmen von Werten sind, die noch Einheiten tragen. Das soll uns praktisch aber nicht weiter stören.

4.3. Allgemeine Eigenschaften von Zustandssumme und Entropie

Im Folgenden betrachten wir nun den klassischen Fall im Detail, die äußeren Parameter \tilde{x} werden weiterhin in der Notation unterdrückt. Es sei $H(\phi)$ für den Zustandsvektor $\phi = (\tilde{q}, \tilde{p}) = (\tilde{x}_1, \dots, \tilde{x}_N, \tilde{p}_1, \dots, \tilde{p}_N)$ eine beliebige Hamilton-Funktion der Form

$$H(\phi) = T + V \quad \text{mit} \quad V = V(\tilde{q}), \quad T = T(\tilde{q}, \tilde{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{(\tilde{p}_i - q_i^{\text{el}} \vec{A}(\tilde{x}_i))^2}{2m_i}.$$

wobei q_i^{el} elektrische Ladungen und $\vec{A}(\tilde{x}_i)$ ein (zeitunabhängiges) Vektorpotential seien, das durch die Rotation $\text{rot } \vec{A}(\vec{x}) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{x}) = \vec{B}(\vec{x})$ mit dem Magnetfeld zusammenhängt. Damit folgt

$$\begin{aligned} \Phi(E) &= \int \Theta(E \underbrace{-T(\phi) - V(\tilde{q})}_{-H(\phi)}) c d\phi \cdot \underbrace{\int \delta(\tilde{E} - V(\tilde{q})) d\tilde{E}}_1 \\ &= \iint \delta(\tilde{E} - V(\tilde{q})) \underbrace{\int \Theta(E - \tilde{E} - T(\tilde{q}, \tilde{p})) c d\tilde{p}}_{\Phi_T(E - \tilde{E})} d\tilde{q} d\tilde{E}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

wobei wir zur Abkürzung die Funktion

$$\Phi_T(E) := c \cdot \int \Theta \left(E - \sum_{i=1}^N \frac{(\tilde{p}_i - q_i^{\text{el}} \vec{A}(\tilde{x}_i))^2}{2m_i} \right) d\tilde{p}$$

definieren. Ist die Energie $E \leq 0$, so ergibt sich auch $\Phi_T(E) = 0$. Für $E \geq 0$ betrachten wir dagegen die Variablentransformation

$$\tilde{p} \mapsto y(\tilde{p}) = (\tilde{y}_1, \dots, \tilde{y}_N) \quad \text{mit} \quad \tilde{y}_i := \frac{(\tilde{p}_i - q_i^{\text{el}} \vec{A}(\tilde{x}_i))}{\sqrt{2Em_i}}$$

mit der Jacobi-Determinante $|\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{y}}| = \det \left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{y}} \right) = \left(\prod_{i=1}^N \sqrt{2Em_i} \right)^3$, dann folgt mit der Analysis II-Transformationsformel

$$\Phi_T(E) = c \cdot \int \left| \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{y}} \right| \Theta(E - E\tilde{y}^2) d\tilde{y} = c(2E)^{\frac{3N}{2}} \cdot \prod_{i=1}^N m_i^{\frac{3}{2}} \cdot K_{3N}(1) = \gamma E^\alpha \Theta(E)$$

$$\text{mit} \quad \gamma = c \frac{((2\pi)^N \prod_{i=1}^N m_i)^{\frac{3}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}, \quad \alpha = \frac{3N}{2}.$$

Insbesondere ist $\Phi_T(E)$ vom Vektorpotential \vec{A} bzw. von \tilde{q} unabhängig. In klassischen Gleichgewichts-Systemen kann man ein externes (statisches) **Vektorpotential** gemäß dem Bohr-van-Leerwen-Theorem **wegtransformieren**, sodass es keinerlei Effekt mehr hat. Äquivalent dazu ist, dass es sich beim sogenannten Diamagnetismus¹ im thermodynamischen Gleichgewicht nur um ein rein quantenmechanisches Phänomen handelt.

¹Zur Erinnerung: Diamagnetisch nennt man Materialien, die die Tendenz haben, aus einem Magnetfeld herauszuwandern. Wenn ein äußeres magnetisches Feld H auf Materie einwirkt, kann man sich modellhaft vorstellen, dass in jedem Atom oder Molekül ein Kreisstrom induziert wird, oder dass ein Elektron auf seiner „Kreisbahn“ um den Atomkern und durch „Rotation um sich selbst“ ein Magnetfeld erzeugt, das dann ausgerichtet wird. Das induzierte Feld H als Summe der Momente aller Atome aus der Probe, das nach der Lenz'schen Regel

Setzt man nun das obige $\Phi_T(E)$ in die Gleichung (4.6) ein, so gelangt man schließlich zu

$$\Phi(E) = \gamma \cdot \int (E - \tilde{E})^\alpha \cdot \Theta(E - \tilde{E}) \Phi'_V(\tilde{E}) d\tilde{E}$$

mit $\Phi_V(E) := \int \Theta(E - V(\tilde{q})) d\tilde{q} .$

Aus diesen Gleichungen sind jedoch nur wenige allgemeine Folgerungen möglich. Mit der Form $H(\phi) = T + V$ der Hamilton-Funktion und der Forderung einer Grundzustandsenergie E_0 gilt

$$E_0 := \min_{\phi \in \Gamma} H(\phi) = \min_{\tilde{q} \in \Gamma} V(\tilde{q}) .$$

Für $E < E_0$ ist dann $\Phi_V(E) = \Phi(E) = 0$, während umgekehrt für $E > E_0$ sowohl $\Phi_V(E) > 0$ und $\Phi(E) > 0$ ist. Die bisher unbestimmten Integralgrenzen innerhalb der Funktion $\Phi(E)$ lassen sich damit zu

$$\Phi(E) = \gamma \cdot \int_{E_0}^E (E - \tilde{E})^\alpha \Phi'_V(\tilde{E}) d\tilde{E}$$

konkretisieren, was somit in gewisser Weise widerspiegelt, dass die Funktion $\Phi(E)$ das Volumen der Energiekugel ausdrückt, die bei der Grundzustandsenergie E_0 anfängt. Differenziert man diesen Ausdruck nun nach der Energie E , so erhält man weiter die Funktion

$$\omega(E) := \Phi'(E) = \gamma \cdot \int_{E_0}^E \alpha (E - \tilde{E})^{\alpha-1} \Phi'_V(\tilde{E}) d\tilde{E} ,$$

die anschaulich den Flächeninhalt der äußeren Oberfläche der Energiekugel beschreibt. Liegt $\tilde{E} \in [E_0, E]$, so ist auch die Ableitung $\Phi'_V(E) \geq 0$ und aus $\frac{E-\tilde{E}}{E-E_0} \leq 1$ folgt dann die Abschätzung

$$\omega(E) = \Phi'(E) \geq \frac{\alpha}{E - E_0} \Phi(E) . \quad (4.7)$$

Für quantenmechanische Betrachtungen setzt man die Zustandssumme in der Energiedarstellung wieder $\Omega(E) := \Phi(E) - \Phi(E - \delta E)$, wobei die $\Phi(E)$ -Funktion quantenmechanisch durch

$$\Phi(E) := \text{Sp} (\Theta(E - \hat{H})) = \sum_n \Theta(E - E_n) \quad (4.8)$$

dem äußeren Feld H entgegengesetzt ist, schwächt dann dieses äußere Feld (ähnlich wie ein elektrisches Feld in einem Dielektrikum). Es wird auch deutlich, dass die Probe dorthin strebt, wo das magnetische Feld am schwächsten ist, in einem inhomogenen Feld also vom Magneten weg.

Natürlich entspricht die oben genannte modellhafte Vorstellung einer „Kreisbahn“ des Elektrons oder eines Kreisstroms nicht der Wirklichkeit. Die tatsächlichen Vorgänge lassen sich nur quantenmechanisch erklären, der Spin des Elektrons besitzt einen magnetischen Dipol und erzeugt so ein Feld, das aber aufgrund des Pauli-Prinzips und der thermischen Bewegungen makroskopisch nicht in Erscheinung tritt. Erst durch das äußere Feld werden auf atomarer Ebene magnetische Momente induziert.

Aufgrund dieser Überlegungen wird klar, dass nahezu jedes Material diamagnetisch ist. Weil die Effekte aber sehr schwach sind, insbesondere schwächer als der Paramagnetismus und um Größenordnungen schwächer als der Ferromagnetismus, treten diamagnetische Effekte nur bei solchen Materialien messbar auf, die weder para- noch ferromagnetisch sind, und man bezeichnet auch nur solche Stoffe als diamagnetisch.

Diamagnetische Materialien besitzen eine magnetische Suszeptibilität kleiner als 0 bzw. dementsprechend eine relative Permeabilität kleiner als 1.

gegeben ist. Es handelt sich also um eine Treppenfunktion, deren Stufen jedoch so dicht liegen, dass $\Phi(E)$ aus physikalischer Sicht effektiv als beliebig differenzierbar angenommen werden kann. Für einen Hamilton-Operator der Form $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ gilt dann wieder die Abschätzung (4.7), allerdings gibt es hierfür weder einen Beweis, noch sind Gegenbeispiele bekannt.

Sowohl im klassischen, wie auch im quantenmechanischen Fall, ist die Abschätzung aus Gleichung (4.7) äquivalent dazu, dass für alle $\Delta E \geq 0$ aus

$$\frac{d}{dE} \ln \Phi(E) \geq \alpha \frac{d}{dE} \ln(E - E_0) \implies \ln \frac{\Phi(E + \Delta E)}{\Phi(E)} \geq \ln \left(\frac{E + \Delta E - E_0}{E - E_0} \right)^\alpha$$

die Abschätzung

$$\Phi(E + \Delta E) \geq \Phi(E) \left(1 + \frac{\Delta E}{E - E_0} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad \text{für alle } \Delta E \geq 0 \quad (4.9)$$

folgt. Analog findet man eine ähnliche Abschätzung für $\omega(E)$, denn für die Ableitungen gilt

$$\omega'(E) = \Phi''(E) \geq \frac{\alpha - 1}{E - E_0} \Phi'(E) > 0$$

und damit erhält man dann genau wie oben

$$\omega(E + \Delta E) \geq \omega(E) \left(1 + \frac{\Delta E}{E - E_0} \right)^{\frac{3N}{2} - 1} . \quad (4.10)$$

Aus der Abschätzung (4.9) folgt nun $\Phi(E) \gg \Phi(E - \delta E)$, falls $\delta E \gg \frac{E - E_0}{N}$ ist. Diese Forderung ist unter realistischen Bedingungen stets erfüllt, und mit $\Omega(E) = \Phi(E) - \Phi(E - \delta E)$ gilt dann folglich

$$\Omega(E) = \Phi(E) . \quad (4.11)$$

Insbesondere sind dann die Zustandssumme Ω und die Entropie S von der Energiebreite δE unabhängig. Aus praktischer Sicht ist somit die gesamte klassische Energiekugel in einer dünnen Energieschale enthalten. Für alle $E > E_0$ ist $\Phi(E) > 0$ und mit der Abschätzung (4.7) dann auch $\Phi'(E) > 0$.

Wenn wir nun die Abhängigkeit der äußeren Parameter \tilde{x} wieder in die Notation miteinbeziehen, so folgt aus $\Omega(E, \tilde{x}) = S(E, \tilde{x})$ dann für alle Energien $E > E_0$ über dem Grundzustand

$$\frac{\partial \Omega(E, \tilde{x})}{\partial E} = \Phi'(E, \tilde{x}) > 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial S(E, \tilde{x})}{\partial E} = k \frac{\Phi'(E, \tilde{x})}{\Phi(E, \tilde{x})} > 0 . \quad (4.12)$$

Betrachtet man das Verhalten im Grenzprozess $E \rightarrow E_0$, so geht klassisch auch $\Phi(E) \rightarrow 0$, quantenmechanisch dagegen gilt

$$\Phi(E) \rightarrow g_0 = g_0(\tilde{x}) = \text{Entartungsgrad der Grundzustandsenergie} .$$

Für die Entropie bedeutet dies bei $E \rightarrow E_0$ dann folglich

$$S(E, \tilde{x}) \rightarrow \begin{cases} -\infty & : \text{ klassisch} \\ k \ln g_0(\tilde{x}) & : \text{ quantenmechanisch} \end{cases} . \quad (4.13)$$

Man definiert nun weiter eine **Energiewahrscheinlichkeitsdichte** im klassischen Fall, bzw. eine **Energiezustandsdichte** in der Quantenmechanik durch

$$\begin{aligned} \rho_E(\tilde{E}) &:= \langle \delta(\tilde{E} - H) \rangle = \frac{\omega(\tilde{E})}{\Omega(E)} \Theta(E - \tilde{E}) \cdot \Theta(\tilde{E} - E + \delta E) \\ &= \begin{cases} \int \frac{1}{\Omega} \delta(\tilde{E} - H(\phi)) \cdot \Theta(E - H(\phi)) \cdot \Theta(H(\phi) - E + \delta E) & : \text{kl.} \\ \text{Sp} \left[\frac{1}{\Omega} \delta_\varepsilon(\tilde{E} - H(\phi)) \cdot \Theta(E - H(\phi)) \cdot \Theta(H(\phi) - E + \delta E) \right] & : \text{qm.} \end{cases} \end{aligned}$$

Die klassische Gleichung stimmt dabei mit der bereits in Abschnitt 3.3.1 auf Seite 35 postulierten Gleichung überein, im quantenmechanischen meint δ_ε wieder die Prä-Delta-Funktion, mit makroskopisch winziger, aber mikroskopisch großer Peak-Breite. Die Form der Funktion $\omega_E(\tilde{E})$ kann durch die $\omega(E)$ -Abschätzung (4.10) approximiert werden. Der Kurvenverlauf zeigt dabei ein extrem scharfes Maximum bei E und ist in einer beliebigen kleinen Umgebung davon nur noch unwesentlich verschieden von Null.

4.4. Temperatur

Kommen wir nun zum Begriff der **Temperatur** eines irreduziblen isolierten Systems im thermodynamischen Gleichgewicht, die durch

$$T := \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\tilde{x}}} \quad (4.14)$$

definiert ist. Dies ist die Standardschreibweise für den Term

$$T(S, \tilde{x}) = \left(\frac{\partial S(E, \tilde{x})}{\partial E} \right)^{-1} .$$

Genau wie die Entropie S ist auch die Temperatur T eine **thermodynamische Zustandsvariable** bzw. -Funktion, und somit nur für Energie $E \geq E_0$ oberhalb der Grundzustandsenergie sowie in irreduziblen Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht definiert - sowohl klassisch, wie auch quantenmechanisch. Mit $\Omega(E) = \Phi(E)$ und den Abschätzungen der partiellen Ableitungen in Gleichung (4.12) folgt

$$kT = \frac{\Phi(E)}{\Phi'(E)} = \frac{\Omega(E)}{\omega(E)} > 0 \quad \text{für alle } E > E_0 . \quad (4.15)$$

Im Klassischen lässt sich dies folgendermaßen interpretieren: Das Produkt der „Oberfläche“ $\omega(E)$ mit kT ergibt das gesamte Volumen $\Phi(E)$, also die Energieschale $\Omega(E)$, d.h. das Produkt kT lässt sich als die **effektive Dicke der Energieschale** interpretieren. Ferner gilt

$$\frac{1}{kT} = \rho_E(\tilde{E}) > 0 \quad \text{für } \tilde{E} \rightarrow E ,$$

d.h. die Temperatur ist stets endlich, genauer $0 < T < \infty$. Somit entspricht kT also dem Inversen einer Energiewahrscheinlichkeit oder Zustandsdichte und hat die Dimension einer Energie. Deshalb heißt kT auch **thermische Energie**. Aus der $\omega(E)$ -Abschätzung (4.10) und kT -Gleichung (4.15) folgt

$$T \rightarrow 0 \iff E \rightarrow E_0 ,$$

die Temperatur T verschwindet also bei Annäherung an die Grundzustandsenergie E_0 . Zusammen mit der Definition der Temperatur (4.14) bildet dies die Basis des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik, auf den wir später genauer eingehen.

4.5. Energie als Zustandsfunktion

Für alle äußeren Parameter \tilde{x} ist die Entropie $S(E, \tilde{x})$ eine streng monoton wachsende Funktion der Energie E , und muss daher eindeutig zur Energie hin auslösbar sein. Mit anderen Worten können wir durch die Entropie mit einer wohldefinierten **Umkehrfunktion**

$$E(S, \tilde{x})$$

die **Energie als Zustandsfunktion** darstellen. Hierbei gilt es aber zwischen einer Zustandsfunktion der obigen Form und einer Zustandsvariable zu unterscheiden. Es folgt also durch Einsetzen wieder

$$E(S(E, \tilde{x}), \tilde{x}) = E ,$$

und leitet man beide Seiten dieser Gleichheit ab, so erhält man mit der Definition der Temperatur in Gleichung (4.14)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\tilde{x}} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\tilde{x}} = 1 \iff \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\tilde{x}} = T = T(S, \tilde{x}) = T(E(S, \tilde{x}), \tilde{x}) > 0 .$$

Differenziert man stattdessen $E(S(E, \tilde{x}), \tilde{x}) = E$ nach dem i -ten äußeren Parameter x_i , so folgt

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\tilde{x}} \left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)_{E, \tilde{x}_i} + \left(\frac{\partial E}{\partial x_i}\right)_{S, \tilde{x}_i} = 0 \iff \left(\frac{\partial E}{\partial x_i}\right)_{S, \tilde{x}_i} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)_{E, \tilde{x}_i}$$

wobei mit $\tilde{x}_i = (x_1, \dots, \hat{x}_i, \dots, x_n)$ die Menge der äußeren Parameter ohne x_i gemeint ist. Es sei nochmal daran erinnert, dass es sich hierbei um eine Kurzschreibweise für

$$\frac{\partial E(S, \tilde{x})}{\partial x_i} = - \underbrace{T(E(S, \tilde{x}), \tilde{x})}_{T(S, \tilde{x})} \frac{\partial S(E(S, \tilde{x}), \tilde{x})}{\partial x_i}$$

handelt, falls S und \tilde{x} unabhängig und E eine abhängige Variable sind, als auch für

$$\frac{\partial E(S(E, \tilde{x}), \tilde{x})}{\partial x_i} = -T(E, \tilde{x}) \frac{\partial S(E, \tilde{x})}{\partial x_i}$$

falls E und \tilde{x} unabhängig, aber die Entropie S eine abhängige Variable ist.

4.6. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik für reversible Prozesse

Wir wollen den ersten Hauptsatz nun ausschließlich für reversible Prozesse betrachten. In diesem Spezialfall sind insbesondere die folgenden zwei Bedingungen erfüllt:

1. Das System ist in jedem Moment im begleitenden thermodynamischen Gleichgewichtszustand mit wohldefinierter Entropie $S(E, \tilde{x})$, Energie $E(S, \tilde{x})$, Temperatur T , usw.
2. Die Veränderungen am System seien **adiabatisch**, also beliebig langsam, sodass der Prozess durch differentielle Änderungen von Energie E , Entropie S und den äußeren Parametern \tilde{x} vollständig beschreibbar ist.

Die abhängige Variable $E(S, \tilde{x})$ ist durch die unabhängigen Variablen S und \tilde{x} festgelegt, sodass sich entlang eines beliebigen festen Prozess-Weges im Raum der Gleichgewichtszustände gemäß dem ersten Hauptsatz der Zusammenhang

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\tilde{x}} dS + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial x_i} \right)_{S, \tilde{x}_i} dx_i$$

ergibt. Indem man der Kürze halber die zugehörige innere Variable als

$$X_i := \left(\frac{\partial E}{\partial x_i} \right)_{S, \tilde{x}_i} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{E, \tilde{x}_i} \quad (4.16)$$

definiert, kann man den **ersten Hauptsatz für reversible Prozesse** recht kompakt in seiner Standardnotation

$$dE = T dS + \sum_i X_i dx_i \quad (4.17)$$

formulieren. Dabei sind die X_i innere Variablen, und die x_i wie gehabt äußere Variablen bzw. Parameter. Es leuchtet ein, dass in einem isolierten System im thermodynamischen Gleichgewicht die mechanische Arbeitsleistung mit einer Änderung der äußeren Parameter gleichbedeutend ist. Durch einen Vergleich mit dem allgemeinen ersten Hauptsatz $dE = \delta Q + \delta A$ folgt dann im Spezialfall reversibler Prozesse

$$\delta Q_{\text{rev}} = T dS \quad \text{und} \quad \delta A_{\text{rev}} = \sum_i X_i dx_i . \quad (4.18)$$

Bemerkung: • Wir haben bereits erwähnt, dass im Allgemeinen δQ niemals ein totales Differential darstellt, sprich das Integral Q immer vom Integrationsweg - also der Prozessführung - abhängig ist. Für reversible Prozesse aber ist $\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$ ein totales Differential mit wegunabhängigem Integral über die Entropie S , man sagt, das T ein integrierender Nenner sei.

- Analoges gilt auch für die Arbeit δA , sofern nur ein $dx_i \neq 0$ ist.
- Durch $\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$ wird die Entropie S somit zu einer indirekt messbaren makroskopischen Größe.

4.6.1. Das chemische Potential

Bisher haben wir die **Teilchenzahl** bei unseren Betrachtungen immer konstant gehalten, dies wollen wir nun ändern. Falls die äußeren Parameter x_i gerade die Teilchenzahl N_k angeben, d.h. insbesondere dass sie eine extensive Größe beschreiben, dann ist die zugehörige innere Variable X_i intensiv und wird als **chemisches Potential**

$$\mu_k := \left(\frac{\partial E}{\partial N_k} \right)_{S, \tilde{N}_k}$$

bezeichnet. Aus mikroskopischer Sicht ist die Teilchenzahl natürlich eine ganzzahlige und diskrete Größe, aber aus makroskopische Sicht sind die einzelnen Teilchen so winzig und dicht gepackt, dass man in guter Näherung von einer Differenzierbarkeit dieser Größe ausgehen kann, was die physikalische Wohldefiniertheit der obigen partiellen Ableitung liefert.

Zu einer alternativen Beschreibung des chemischen Potentials definiert man die sogenannte **Molzahl** durch den Quotienten

$$n_k := \frac{N_k}{N_A}$$

mit $N_A \approx 6.0221367 \cdot 10^{23}$ als Avogadro-Konstante. Mit dieser Größe wird das chemische Potential durch

$$\tilde{\mu}_k := \left(\frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_{S, \bar{n}_k}$$

bestimmt. Welche physikalische Bedeutung aber hat diese neue Größe?

Man füge dem System eine infinitesimale makroskopische Stoffmenge δn_k mittels eines beliebigen reversiblen Prozesses zu, bei dem dann folglich alle äußeren Parameter \bar{n}_k und die Entropie S am Ende denselben Wert haben, wie am Anfang. Dann gibt das chemische Potential μ_k bzw. $\tilde{\mu}_k$ den **Energieaufwand pro Teilchen** bzw. pro Stoffmenge δn_k an. Mit anderen Worten ist das chemische Potential eine verallgemeinerte Kraft, die zum äußeren Parameter der Teilchenzahl gehört.

4.6.2. Arbeits- und Kraftkoordinaten

Dieser eben erwähnte „Kraftbegriff“ ist nicht auf die Zustandsgröße der Teilchenzahl beschränkt. Falls die äußeren Parameter x_i keine Teilchenzahlen aber extensiv sind, so nennt man x_i die **Arbeitskoordinate** und X_i die **Kraftkoordinate** bzw. die dazu **konjugierte Kraft**. Für intensive äußere Parameter x_i gilt die umgekehrte Nomenklatur, insbesondere sind die Arbeitskoordinaten dann extensive Größen.

Aus hier stellt sich wieder die Frage nach der physikalischen Bedeutung der Definition: Dazu betrachte man die Rechnung

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{E, \tilde{x}_i} &\stackrel{(4.2)}{=} \frac{\partial [k \ln \Omega(E, \tilde{x})]}{\partial x_i} \stackrel{(4.11)}{=} k \frac{\partial [\ln \Phi(E, \tilde{x})]}{\partial x_i} = \frac{k}{\Phi(E, \tilde{x})} \frac{\partial \Phi(E, \tilde{x})}{\partial x_i} \\ &= k \underbrace{\frac{\Phi'(E, \tilde{x})}{\Phi(E, \tilde{x})}}_{(4.15): \frac{1}{T}} \frac{\int \frac{\partial}{\partial x_i} \Theta(E - H(\phi, \tilde{x})) d\Gamma}{\Phi'(E, \tilde{x})} \stackrel{(3.11)}{=} \frac{1}{T} \frac{\int \left(-\frac{\partial}{\partial x_i} H(\phi, \tilde{x}) \right) \delta(E - H(\phi, \tilde{x})) d\Gamma}{\int \delta(E - H(\phi, \tilde{x})) d\Gamma}, \end{aligned}$$

dann kann gemäß der dritten Diskussion von Seite 45 der letzte Faktor kurz als Erwartungswert

$$\frac{\int \left(-\frac{\partial}{\partial x_i} H(\phi, \tilde{x}) \right) \delta(E - H(\phi, \tilde{x})) d\Gamma}{\int \delta(E - H(\phi, \tilde{x})) d\Gamma} = \left\langle -\frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle$$

geschrieben werden. Für quantenmechanische Systeme folgt dasselbe Ergebnis, indem man im letzten Umformungsschritt die quantenmechanische Energiedarstellung von $\Phi(E)$ mittels der Spur aus Gleichung (4.8) von Seite 59 verwendet. Damit erhalten wir dann schließlich

$$X_i = -T \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{E, \tilde{x}_i} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle,$$

was verglichen mit den Hamiltonschen Gleichungen den Kraftbegriff motiviert.

4.7. Thermodynamische Potentiale und Zustandsgleichungen

Ursprünglich waren (E, \tilde{x}) die unabhängigen und S, T, X_i (bzw. μ_k) die abhängigen Zustandsvariablen. Die Entropie $S = S(E, \tilde{x})$ spielt hierbei eine Sonderrolle, und wird auch thermodynamisches Potential genannt, da T und X_i daraus durch entsprechende Zustandsgleichungen folgen, wie in der Definition (4.14) der Temperatur, der Gleichung (4.16) und der Definition des chemischen Potentials - man spricht von der sogenannten **Entropiedarstellung**.

Wählt man dagegen (S, \tilde{x}) als den unabhängigen Satz von Zustandsvariablen, dann ist analog die Energie $E(S, \tilde{x})$ ein **thermisches Potential**, und die daraus folgenden Zustandsgleichungen sind in Energiedarstellung formuliert. Im Einzelnen führt dies auf die

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\tilde{x}} && \text{kalorische Zustandsgleichung,} \\ X_i &= \left(\frac{\partial E}{\partial x_i} \right)_{S, \tilde{x}_i} && \text{thermische Zustandsgleichung (wenn } x_i \text{ keine Teilchenzahl ist),} \\ \mu_k &= \left(\frac{\partial E}{\partial N_k} \right)_{S, \tilde{N}_k} && \text{chemische Zustandsgleichung.} \end{aligned}$$

Um nun den Begriffapparat der vorangegangenen Abschnitte zu veranschaulichen, wollen wir einige Beispiele diskutieren.

Beispiel: Man betrachte das homogene System eines klassischen idealen Gas, welches durch die äußeren Parameter $\tilde{x} = \{V, N\}$ beschrieben wird. Wie wir im Beispiel-Abschnitt 4.2 ab Seite 56 ausführlich hergeleitet haben, ist die Entropie dieses Systems durch

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

beschrieben. Indem wir die Identität $\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\tilde{x}} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\tilde{x}}^{-1}$ verwenden, erhalten wir durch

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\tilde{x}} = kN \frac{\partial}{\partial E} \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3n^2 N} \right) \right] = \frac{3 kN}{2 E} \iff \frac{E}{N} = \frac{3}{2} kT \quad (4.19)$$

die kalorische Zustandsgleichung eines idealen Gases. Diese Gleichung stellt also eine Beziehung zwischen der durchschnittlichen kinetischen Energie pro Teilchen und der Temperatur des Gases her. Mit analoger Vorgehensweise findet sich die chemische Zustandsgleichung

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} = -T \left(\frac{S}{N} - \frac{5}{2} k \right) \iff \mu = \frac{5}{2} kT - \frac{TS}{N}$$

des klassischen idealen Gases, deren Interpretation in Abschnitt 4.6.1 erfolgte.

Betrachten wir noch ein zweites Beispiel:

Beispiel: Die äußeren Parameter x_i parametrisieren die Systemgeometrie so, dass dx_i einer kleinen Volumenänderung durch das Verschieben eines kleinen Flächenelements ΔA am Ort \vec{z} der Systemgrenze um eine Strecke ds senkrecht zur Oberfläche entspreche. Bei einem kubusförmigen System könnte dies beispielsweise durch Angabe der Seitenabstände zum Mittelpunkt geschehen. Dieser Prozess verlaufe insbesondere reversibel, d.h. es gilt $\delta Q = T dS = 0$.

Dann entspricht $\frac{\partial E}{\partial s}$ der Kraft senkrecht zur Oberfläche ΔA , also $-p(\vec{z}) \cdot \Delta A$. Für die thermische Zustandsgleichung folgt

$$X_i = \left(\frac{\partial E}{\partial x_i} \right)_{S, \vec{x}_i} = \left(\frac{\partial E}{\partial V(\vec{z})} \right)_{S, \vec{V}(\vec{z})} = -p(\vec{z}), \quad (4.20)$$

wobei $p(\vec{z})$ gerade dem Druck am Ort \vec{z} der Volumenänderung entspricht. Für homogene Systeme ist die Energie E unabhängig von der genauen Gestalt, sodass folglich auch der Druck überall gleich ist, es gilt also

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, \vec{V}} = -p.$$

Andererseits aber können wir aus der bereits bekannten Entropie eines klassischen idealen Gases auch

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = -\frac{TkN}{V}$$

folgern, und kommen so auf die aus der Experimentalphysik bekannten thermischen Zustandsgleichung

$$pV = kNT = nRT$$

eines klassischen idealen Gases, wobei $R := N_A k \approx 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ die **Gaskonstante** und $n = \frac{N}{N_A}$ die **Molzahl** ist.

Die abstrakte Definition der Temperatur aus Abschnitt 4.4 ist also in der Tat mit der üblichen absoluten Temperatur in Kelvin verträglich, welche sich beispielsweise mit idealen Gasthermometern messen lässt.

Bemerkung: • Ist das System nicht homogen, so ist der Druck im Allgemeinen nicht überall gleich, sodass sich die obigen Rechnungen deutlich verkomplizieren. Derartige Fälle liegen z.B. bei Gasen oder Flüssigkeiten im Schwerfeld vor (für realistische Systeme aber meist vernachlässigbar) oder Festkörpern unter externer Kraftwirkung.

- Druck kann auch negativ werden, beispielsweise für Festkörper unter Zugeinwirkung.

4.8. Maxwell-Verteilung, Äquipartition und Virialsatz

Betrachte nun ein klassisches System mit beliebigem $H(\phi)$, wobei wir wieder die Abhängigkeit von den äußeren Parametern \vec{x} in der Notation unterdrücken. Dabei betrachten wir den Zustandsvektor $\phi \in \Gamma$ als $\phi = (\vec{q}, \vec{p}) = (\phi_1, \dots, \phi_{2f})$, während die Hamilton-Funktion durch

$$H(\phi) = \sum_{i=1}^f \frac{(p_i - q_i^{\text{el}} A_i(\vec{q}))^2}{2m_i} + V(\vec{q})$$

gegeben ist, wobei jeweils drei kartesische Freiheitsgrade zu einem Teilchen-Vektor \vec{p}_n oder \vec{x}_n zusammengehören. Mit $kT = \frac{\Omega(E)}{\omega(E)}$ aus Gleichung (4.15) folgt für den Erwartungswert einer beliebigen Funktion $f(\phi)$ im Produkt mit kT

$$kT \left\langle \frac{\partial f(\phi)}{\partial \phi_i} \right\rangle = \frac{\Omega(E) \int \frac{\partial f(\phi)}{\partial \phi_i} \Theta(E - H(\phi)) \cdot \Theta(H(\phi) - E + \delta E) d\Gamma}{\Omega(E)}.$$

Falls nun im Grenzprozess $\phi_i \rightarrow \pm\infty$ für alle Zustände $\phi \in \Gamma$ die Energie $H(\phi) \notin [E - \delta E, E]$ liegt, so ergibt sich mittels partieller Integration unter Verwendung der Definition $\omega(E) = \int \delta(E - H(\phi)) d\Gamma$ für das vorige Integral

$$\begin{aligned} & \frac{\int f(\phi) \left(-\frac{\partial}{\partial \phi_i} [\Theta(E - H(\phi)) \cdot \Theta(H(\phi) - E + \delta E)]\right) d\Gamma}{\omega(E)} \\ &= \frac{\int f(\phi) \frac{\partial H(\phi)}{\partial \phi_i} \delta(E - H(\phi)) d\Gamma}{\omega(E)} - \frac{\omega(E - \delta E)}{\omega(E)} \frac{\int f(\phi) \frac{\partial H(\phi)}{\partial \phi_i} \delta(E - \delta E - H(\phi)) d\Gamma}{\omega(E - \delta E)} \end{aligned}$$

und genau wie bei $X_i = \left\langle \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle$ in Abschnitt 4.6.2 lässt sich dies dann als

$$\left\langle f(\phi) \frac{\partial H(\phi)}{\partial \phi_i} \right\rangle - \underbrace{\frac{\omega(E - \delta E)}{\omega(E)}}_{\ll 1} \left\langle f(\phi) \frac{\partial H}{\partial \phi_i} \right\rangle$$

darstellen. Dabei ist der letzte Term nicht für E , sondern für $E - \delta E$ auszuwerten, aber für makroskopisch kleine δE macht dies keinen signifikanten Unterschied. Da δE zugleich mikroskopisch groß ist, folgt $\omega(E - \delta E) \ll \omega(E)$ gemäß der Abschätzung (4.10). Insgesamt ergibt sich damit

$$\left\langle f(\phi) \frac{\partial H(\phi)}{\partial \phi_i} \right\rangle = kT \left\langle \frac{\partial f(\phi)}{\partial \phi_i} \right\rangle, \quad (4.21)$$

wozu wir im Folgenden einige Beispiele betrachten werden.

Beispiel: Sei die Hamilton-Funktion $H(\phi)$ genau wie oben, $\phi_i := p_i$ und die Funktion

$$f_n(\phi) := \left(\frac{p_i - q_i^{\text{el}} A_i(\tilde{q})}{m_i} \right)^n = f_1^n(\phi)$$

definiert. Für die partiellen Ableitungen gilt dann mit den Hamiltonschen Gleichungen

$$\frac{\partial f_n}{\partial \phi_i} = \frac{n f_{n-1}(\phi)}{m_i} \quad \text{und} \quad \frac{\partial H}{\partial \phi_i} = f_1(\phi) = \dot{q}_i,$$

sodass $f_n(\phi) = (\dot{q}_i)^n$ folgt. Mit der obigen Gleichung (4.21) ergibt sich außerdem

$$\langle (\dot{q}_i)^{n+1} \rangle = n \frac{kT}{m_i} \langle (\dot{q}_i)^{n-1} \rangle.$$

Aus den Übungen folgt, dass \dot{q}_i gaussverteilt mit dem Mittelwert $\lambda = 0$ und der Varianz $\sigma^2 = \frac{kT}{m_i}$ sein muss.² Damit erhalten wir die **Maxwell-Verteilung**

$$\rho(\dot{q}_i) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi kT}} \cdot \exp\left(-\frac{m_i \dot{q}_i^2}{2kT}\right)$$

²In den Übungen wurde per Induktion bewiesen, dass für die zentrierten Momente der Gauss-Verteilung

$$\rho(x) = N \exp\left(-\frac{(x - \lambda)^2}{2\sigma^2}\right)$$

gilt $\langle (X - \lambda)^n \rangle = \sigma^n (n-1)(n-3)(n-5) \cdots 1$ für $n \in \mathbb{N}$.

sowie durch $n = 1$ das **Äquipartitionsprinzip**

$$\frac{1}{2}m_i \langle \dot{q}_i^2 \rangle = \frac{1}{2}kT .$$

Man spricht dabei auch vom **Gleichverteilungssatz** für die mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad. Anschaulich erhält die Temperatur T nun die folgende mikroskopische Bedeutung:

$$\implies \quad \text{Die von der Temperatur bestimmte thermische Energie } kT \text{ entspricht der mikroskopischen Energieskala.}$$

Bemerkung: Ein konkretes Beispiel für das Äquipartitionsprinzip liefert die kalorische Zustandsgleichung (4.19) des idealen Gases, die wir auf Seite 65 explizit hergeleitet haben. Man kann das obige Ergebnis auch noch ein wenig verallgemeinern:

1. Multipliziert man die Funktion f_n noch mit $\delta(\tilde{q} - \tilde{q}_0)$, dann folgen Maxwell-Verteilung und Äquipartitionsprinzip an jedem festen Bezugspunkt \tilde{q}_0 separat, d.h. die Teilchengeschwindigkeit an jedem beliebigen Beobachtungsort ist stets maxwellverteilt und unabhängig vom Potential $V(\tilde{q})$.
2. Eine Verallgemeinerung auf eine gemeinsame Verteilung über mehrere Komponenten führt wieder auf die obige Maxwell-Verteilung mit einem f -dimensionalen Vektor \tilde{q} statt \dot{q}_i . Insbesondere sind die Verteilungen für verschiedene Komponenten \dot{q}_i und \dot{q}_j unabhängig voneinander.

Folglich sind also alle ungeraden Momente gleich Null, d.h. weder Teilchen- noch Energieströme sind möglich - nicht einmal lokal. Damit sind auch im Magnetfeld jegliche makroskopische Transportströme ausgeschlossen (vgl. Abschnitt 3.3.4 auf Seite 38).

Betrachten wir noch ein zweites Beispiel:

Beispiel: Die Hamilton-Funktion $H(\phi)$ sei von der gleichen Form wie zuvor, allerdings betrachten wir diesmal ein Potential

$$V(\tilde{q}) = \sum_{i=1}^f V_i(q_i) ,$$

während das Magnetfeld $\vec{A} = 0$ verschwinden soll. Wir setzen diesmal $\phi_i := q_i$ und $f(\phi) = q_j$. Dann erhalten wir den sogenannten **Virialsatz**

$$\langle q_j V_i'(q_i) \rangle = kT \cdot \delta_{ij} .$$

Setzt man beispielsweise das Potential $V_i(q_i) = a|q_i|^b$ für Konstanten $a, b > 0$, so gilt

$$V_i' = ab \frac{|q_i|^{b-1} q_i}{q_i} \iff q_i V_i' = b V_i(q_i) \iff \langle V_i(q_i) \rangle = \frac{kT}{b}$$

Dies ergibt gerade die mittlere potentielle Energie pro Freiheitsgrad. Für den **harmonischen Oszillator**, für den $b = 2$ gilt, findet sich so

$$\langle V_i(q_i) \rangle = \frac{1}{2}kT = \frac{m_i}{2} \langle \dot{q}_i^2 \rangle .$$

Es bleibt zu bemerken, dass die Fälle $b \leq 0$ und/oder $a \leq 0$ nicht mit der eingangs geforderten Eigenschaft, dass $H(\phi) \notin [E - \delta E, E]$ für $\phi_i \rightarrow \pm\infty$ liegen und eine Grundzustandsenergie $E_0 := \min_{\phi \in \Gamma} H(\phi) = \min_{\tilde{q} \in \Gamma} V(\tilde{q}) > -\infty$ existieren soll, kompatibel sind.

Insbesondere sind alle diese Ausführungen nicht auf Quantensysteme übertragbar, da sich die oben verwendete partielle Integration nicht auf die quantenmechanische Spur übertragen lässt (vgl. den modifizierten Übersetzungsschlüssel von Seite 44).

4.9. Extremalitätseigenschaften

Man betrachte nun ein isoliertes System mit den äußeren Parametern (E, \tilde{x}) und zusätzlichen inneren Zwangsbedingungen bzw. Hemmungen. Wir haben bereits ausführlich die Eigenschaft

$$\Omega(E, \tilde{x}; \text{innere Zwangsbedingungen}) \leq \Omega(E, \tilde{x})$$

der Zustandssumme diskutiert. Mit der Definition der Entropie $S(E, \tilde{x}) := k \ln \Omega(E, \tilde{x})$ überträgt sich dies in Form der sogenannten **Extremalitätseigenschaft** bzw. dem **Variationsprinzip** für $S(E, \tilde{x})$ analog auch auf die Entropie, d.h. es gilt

$$S(E, \tilde{x}; \text{innere Zwangsbedingungen}) \leq S(E, \tilde{x}) \quad (4.22)$$

für Prozesse mit einem Anfangs- und Endzustand im thermodynamischen Gleichgewicht, wobei dazwischen auch Zustände fern vom Gleichgewicht möglich sind. Ebenfalls wie bei der Zustandssumme gilt

$$S(E, \tilde{x}; \text{innere Zwangsbedingung}) = S(E, \tilde{x}) \iff \text{Reversibler Prozess} .$$

Bemerkung: Der erste Hauptsatz der Thermodynamik für reversible Prozesse bezieht sich auf die reversible Änderung äußerer Parameter bzw. Zwangsbedingungen, während die obigen beiden Gleichungen auf innere Zwangsbedingungen verweisen.

Ein Beispiel über die Mischung idealer Gase wurde in den Übungen behandelt. Man kann durch die Entropie die **Extremalitätseigenschaft** bzw. das **Variationsprinzip** auch für die Energie $E(S, \tilde{x})$ formulieren, wo es dann

$$E(S, \tilde{x}; \text{innere Zwangsbedingungen}) \geq E(S, \tilde{x}) \quad (4.23)$$

lautet. Die Gleichheit ist auch hier wieder nur für reversible Prozesse gegeben, was sich mithilfe eines Widerspruchs zeigen lässt. Dazu nehme man an, dass eine innere Zwangsbedingung mit

$$\Delta E := E(S, \tilde{x}) - E(S, \tilde{x}; \text{innere Zwangsbedingungen}) > 0$$

existiere. Ausgehend vom gehemmtten Zustand kann man dem System die obige Energiedifferenz ΔE in Form von Wärme reversibel zuführen. Wegen $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$ nimmt dabei dann die Entropie zu, sodass man einen gehemmtten Gleichgewichtszustand mit demselben Wert (E, \tilde{x}) wie im ungehemmtten Gleichgewichtszustand erhält, aber mit größerer Entropie. Dies aber steht im Widerspruch zur Extremalitätseigenschaft (4.22) der Entropie, welche direkt aus der Zustandssumme folgt.

4.10. Extensivität der Entropie

Zum Abschluß des mikrokanonischen Formalismus wollen wir noch die **Extensivität der Entropie** zeigen. Dazu betrachten wir ein isoliertes System im thermodynamischen Gleichgewicht, dessen Entropie durch $S(E, \tilde{x})$ gegeben ist. Durch bereits vorhandene (oder mittels reversibler Einschiebeprozesse zusätzlich hinzugefügter) Trennwände erhalten wir eine beliebige Unterteilung des System in voneinander isolierte makroskopische Teilsysteme im thermodynamischen Gleichgewicht. Jedes dieser Teilsysteme hat dann die Teilentropie

$$S_i = k \ln \Omega_i .$$

Nun gilt bei derart unterteilten Systemen für die Zustandssumme $\Omega = \prod_i \Omega_i$, und mit den entsprechenden Logarithmengesetzen nach obiger Gleichung für die Gesamtentropie $\sum_i S_i$. Wegen der Reversibilität der Unterteilung und der Annahme der schwachen Kopplung ist die Gesamtenergie immer noch E und somit die **Gesamtentropie** immer noch S , sodass wir

$$S = \sum_i S_i$$

erhalten. Nach der Definition einer extensiven Zustandsvariable ist somit die Entropie extensiv und durch $T := \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_x^{-1}$ ist dann die Temperatur T intensiv.

Wir können nun wie im Abschnitt über die Fluktuationen innerer Variablen auf Seite 53 die Unterteilung in identische Teilsysteme bis an die Grenze zum mikroskopischen Bereich treiben, sodass

$$\frac{S}{k} = \mathcal{O}(N) \quad \text{bzw.} \quad \Omega = e^{\mathcal{O}(N)} \quad (4.24)$$

mit N als Teilchenzahl folgt. Betrachten wir abschließend noch ein Beispiel:

Beispiel: Für ein klassisches ideales Gas, welches nach wie vor homogen ist, gilt

$$\frac{E_i}{N_i} = \frac{E}{N} \quad \text{und} \quad \frac{V_i}{N_i} = \frac{V}{N}$$

nach Unterteilung in identische Teilsysteme, d.h. die durchschnittliche Energie pro Teilchen und das durchschnittliche Volumen pro Teilchen sind im Gesamtsystem und Teilsystem gleich. Aus der uns bereits bekannten Entropie-Gleichung (4.5) eines klassischen idealen Gases ergibt sich dann

$$\begin{aligned} S &= kN \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right) + \frac{5}{2} \right] = \sum_i kN_i \left[\ln \frac{V_i}{N_i} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E_i}{3h^2 N_i} \right) + \frac{5}{2} \right] \\ &= \sum_i S_i = k \cdot \mathcal{O}(N) . \end{aligned}$$

5. Thermodynamik

Nachdem wir im vorigen Kapitel ausführlich die mikroskopischen Eigenschaften eines System betrachtet haben, wollen wir nun allgemeine Folgerungen aus dem Begriff der Entropie $S(E, \tilde{x})$ bzw. der Energie $E(S, \tilde{x})$ ziehen.

5.1. Gleichgewichtsbedingungen

Man betrachte ein irreduzibles isoliertes Gesamtsystem im thermodynamischen Gleichgewicht, dessen Teilsysteme globale Erhaltungsgrößen (wie Energie, Volumen, Teilchenzahl, etc.) untereinander austauschen können und zudem schwach gekoppelt sind.

Das weitere Vorgehen soll hier am Beispiel eines homogenen Gesamtsystems mit nur einer Teilchensorte und zwei Teilsystemen illustriert werden, wobei beide Teilsysteme durch die inneren Variablen Energie E_i und den Parametern $\tilde{x}_i = \{V_i, N_i\}$ für $i = 1, 2$ charakterisiert sind. Ein allgemeinerer Fall verläuft dann ganz analog, würde aber nur durch zusätzliche Komplexität und den nötigen Formalismus behindern.

Man betrachte also einen gehemmten Gleichgewichts-Zustand, wobei wir zwischen den beiden Systemen durch ΔE , ΔV und ΔN einen Austausch in Form von

| | |
|------------------|------------------|
| $E_1 + \Delta E$ | $E_2 - \Delta E$ |
| $V_1 + \Delta V$ | $V_2 - \Delta V$ |
| $N_1 + \Delta N$ | $N_2 - \Delta N$ |

symbolisieren, d.h. die Gesamtenergie E , das Gesamtvolumen V und die Gesamtteilchenzahl N des Systems bleiben unverändert, aber man hat zusätzliche Zwangsbedingungen, nach deren Beseitigung sich der Ausgangszustand wiedereinstellt. Außer für $\Delta E = \Delta V = \Delta N = 0$ ist die Beseitigung der Hemmungen zudem nur auf irreversible Art möglich. In der Entropie-Extremalitätseigenschaft

$$S(E, V, N; \text{innere Zwangsbedingungen}) \leq S(E, V, N)$$

des vorigen Kapitels galt die Gleichheit genau dann, wenn $\Delta E = \Delta V = \Delta N = 0$ gilt. Durch die Extensivität der Entropie lässt sich

$$\begin{aligned} & S(E, V, N; \text{innere Zwangsbedingungen}) \\ &= S_1(E_1 + \Delta E, V_1 + \Delta V, N_1 + \Delta N) + S_2(E_2 - \Delta E, V_2 - \Delta V, N_2 - \Delta N) \\ &=: f(\Delta E, \Delta V, \Delta N) \end{aligned}$$

definieren, wobei insbesondere $S(E, V, N) = f(0, 0, 0)$ gilt. Folglich hat die so definierte Funktion $f(\Delta E, \Delta V, \Delta N)$ ein eindeutiges absolutes Maximum bei $\Delta E = \Delta V = \Delta N = 0$. Damit erhalten

wir durch eine mehrdimensionale Taylor-Entwicklung die Abschätzung

$$\begin{aligned}
 0 &\geq f(\Delta E, \Delta V, \Delta N) - f(0, 0, 0) \\
 &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{\substack{\Delta E = \Delta V \\ = \Delta N = 0}} \cdot \Delta E + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{\substack{\Delta E = \Delta V \\ = \Delta N = 0}} \cdot \Delta V + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{\substack{\Delta E = \Delta V \\ = \Delta N = 0}} \cdot \Delta N \\
 &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta E + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \Delta V + \left(-\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} \right) \Delta N .
 \end{aligned}$$

Da diese Eigenschaft für beliebige ΔE , ΔV und ΔN gelten muss, ergeben sich die folgenden **Gleichgewichtsbedingungen**:

$$\begin{aligned}
 T_1 = T_2 & \quad \text{thermisches Gleichgewicht} \\
 p_1 = p_2 & \quad \text{Druck-Gleichgewicht} \\
 \mu_1 = \mu_2 & \quad \text{chemisches Gleichgewicht}
 \end{aligned}$$

Im thermischen Gleichgewicht können wir $E_1 = E_1(E, V, N)$ und entsprechend $E_2 = E - E_1(E, V, N)$ setzen, wenn wir die Gesamtenergie des System sowie die Energie eines der beiden Teilsysteme kennen. Es folgt dann

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} \left(\frac{\partial E_1}{\partial E} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} \left[1 - \left(\frac{\partial E_1}{\partial E} \right)_{V,N} \right] \\
 \iff \frac{1}{T} &= \frac{1}{T_1} \left(\frac{\partial E_1}{\partial E} \right)_{V,N} + \frac{1}{T_2} \left[1 - \left(\frac{\partial E_1}{\partial E} \right)_{V,N} \right] \stackrel{T_1 = T_2}{=} \frac{1}{T_1}
 \end{aligned}$$

und damit erhalten wir für die Temperatur des Gesamtsystems im thermodynamischen Gleichgewicht $T = T_1 = T_2$, analog für den Druck $p = p_1 = p_2$ und schließlich für das chemische Potential im thermodynamischen Gleichgewicht $\mu = \mu_1 = \mu_2$.

Bemerkung: • Besteht das System aus mehreren Teilchensorten und mehr Teilsystemen, so kann man vom Ansatz her genauso vorgehen.

- Für nicht homogene Systeme hat man im Allgemeinen den gleiche Druck $p_1(\vec{z}) = p_2(\vec{z})$ an allen Stellen \vec{z} , an denen ein Volumenaustausch $\Delta V(\vec{z})$ möglich ist (vgl. die thermische Zustandsgleichung (4.20) des Beispiels auf Seite 66).
- In einem realen System mit einem starren Volumen ist möglicherweise $\Delta V \neq 0$ nicht möglich, sodass sich folglich kein Druck-Gleichgewicht einstellen kann, sondern nur ein **partielles Gleichgewicht**. Analoges gilt auch für die Teilchenzahl und ΔN .
- Ganz analog zur obigen Herleitung folgt aus der Energie-Extremalitätseigenschaft (4.23), dass die Funktion

$$E_1(S_1 + \Delta S, V_1 + \Delta V, N_1 + \Delta N) + E_2(S_2 - \Delta S, V_2 - \Delta V, N_2 - \Delta N)$$

ein eindeutiges absolutes Minimum bei $\Delta S = \Delta V = \Delta N = 0$ besitzt. Daraus ergeben sich dieselben drei Gleichgewichtsbedingungen wie oben.

5.2. Stabilitätsbedingungen

Nach den Gleichgewichtsbedingungen wollen wir nun die Stabilitätsbedingungen für ein System herleiten. Dies findet wieder an einem homogenen System mit einer einzelnen Teilchensorte statt, jetzt aber sind die beliebigen Teilsysteme identisch, sodass die Indizes des vorigen Abschnitts unnötig werden. Es ergibt sich somit eine **globale Entropie-Stabilitätsbedingung**, und die Funktion

$$f(\Delta E, \Delta V, \Delta N) := S(E + \Delta E, V + \Delta V, N + \Delta N) + S(E - \Delta E, V - \Delta V, N - \Delta N)$$

besitzt ein eindeutiges absolutes Maximum bei $\Delta E = \Delta V = \Delta N = 0$ für beliebige S und beliebige (sinnvolle) $E, V, N, \Delta E, \Delta V$ und ΔN . Eine dazu äquivalente Aussage ist, dass die Entropie S eine **konkave Funktion** darstellt, d.h. für alle $(\Delta E, \Delta V, \Delta N) \neq (0, 0, 0)$ und E, V, N gilt

$$S(E + \Delta E, V + \Delta V, N + \Delta N) + S(E - \Delta E, V - \Delta V, N - \Delta N) < 2S(E, V, N)$$

d.h. es folgt $\frac{\partial f(0,0,0)}{\partial E} = 0$ und $\frac{\partial^2 f(0,0,0)}{\partial E^2} < 0$, und analoges für V und N . Somit ergeben sich die folgenden **lokalen Entropie-Stabilitätsbedingungen**

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{V,N} < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{E,N} < 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2}\right)_{E,V} < 0 \quad (5.1)$$

für die zweiten partiellen Ableitung der Entropiefunktion. Es soll auf folgende Spezialfälle hingewiesen werden:

- Dass die zweite Ableitung verschwindet ist im Prinzip auch möglich, allerdings nicht generisch (also untypisch).
- Ebenso kann die Entropiefunktion S auch nicht genügend oft differenzierbar sein, so etwas kann bei Phasenübergänge im thermodynamischen Limes vor der Ableitung passieren.
- Es sind noch zusätzliche Bedingungen an die gemischten Ableitungen zu stellen, damit die Hesse-Matrix von f und damit von S negativ definit ist. Dann sind lokale und globale Stabilitätsbedingungen äquivalent.
- Systeme mit mehreren Teilchensorten bzw. heterogene (nicht-homogene) Systeme lassen sich analog betrachten, man hat dann jedoch zusätzliche Variationsmöglichkeiten, wie etwa ΔN_k oder $\Delta V(\vec{z})$.
- Die obige Betrachtung lässt sich völlig analog auch für die Energie $E(S, V, N)$ überlegen, dann gelten die **Energie-Stabilitätsbedingungen**

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{V,N} > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{S,N} > 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{S,V} > 0. \quad (5.2)$$

Es sei an dieser Stelle noch einmal explizit darauf hingewiesen, dass die obigen Stabilitätsbedingungen (5.1) und (5.2) lokale Eigenschaften sind, d.h. insbesondere dass sie für sich genommen nicht hinreichend für eine globale Stabilität sind.

Bemerkung: • Die Entropie bildet eine **konkave Funktion** in Abhängigkeit von der Energie E , wenn das Volumen V und die Teilchenzahl N konstant gehalten werden, und ist zusätzlich **streng monoton wachsend**. Wegen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} > 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{V,N} < 0 \quad (5.3)$$

folgt $\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{V,N} > 0$, d.h. die Temperatur wächst monoton bei zunehmender Energie des Systems, wenn das Volumen und die Teilchenzahl festgehalten wird.

- Analog ist die Entropie S eine konkave Funktion von Volumen V und Teilchenzahl N , aber nicht notwendig monoton.
- Ebenso ist die Energie E eine konvexe Funktion von Entropie S und Teilchenzahl N , die zusätzlich streng monoton in S ist.
- Für zwei schwach gekoppelte, aber ansonsten beliebige Teilsysteme ist die Gesamtentropie $S_1(E_1 + \Delta E) + S_2(E_2 - \Delta E)$ eine konkave Funktion von ΔE , ohne Beschränkung der Allgemeinheit befinde sich das Maximum bzw. das ungehemmte Gleichgewicht bei $\Delta E = 0$, während die übrigen äußeren Parameter \tilde{x} festgehalten werden. Im gehemmten Gleichgewicht, beispielsweise bei $\Delta E > 0$ gilt

$$\frac{\partial[S_1(E_1 + \Delta E) + S_2(E_2 - \Delta E)]}{\partial \Delta E} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} < 0$$

d.h. für $T_1, T_2 > 0$ folgt $T_1 > T_2$. Mit anderen Worten wird nach Beseitigung der Hemmung Energie vom wärmeren ins kältere System transferiert, wobei sich die Temperaturen angleichen.

- Analog gilt für das Volumen V und die Teilchenzahl N das **Prinzip von Le Châtelier**: Im thermodynamischen Gleichgewicht führt jede Störung von außen oder spontane Fluktuationseffekte zu Reaktionen, die versuchen, das System wieder ins Gleichgewicht zurückzutreiben. Dabei spielen die Differenzen von Temperatur, Druck bzw. das chemische Potential die Rolle von thermodynamischen Kräften, die das System ins Gleichgewicht treiben.

5.3. Wechsel der Variablen: Legendre-Transformationen

Wir haben bereits in den früheren Abschnitten einen Wechsel der Variablen betrachtet, dies soll nun formalisiert und verallgemeinert werden. Das Vorgehen soll wieder am Beispiel eines homogenen Systems mit der Energie $E(S, V)$ illustriert werden, wobei alle anderen äußeren Parameter festgehalten werden. Für jedes feste Volumen V ist $E(S, V)$ nach den Energiestabilitätsbedingungen (5.2) eine konvexe Funktion von S , d.h. es gilt

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right) > 0.$$

Somit ist die Temperaturfunktion $T(S, V)$ mit einer wohldefinierten Umkehrfunktion $S(T, V)$ zur Entropie hin auflösbar (vgl. dazu den Abschnitt 4.5 auf Seite 62, der die Energie als Zustandsfunktion einführt).

Man definiert nun die sogenannte **Helmholtzsche freie Energie** F als **Legendre-Transformierte** der Energie E durch

$$F(T, V) := E(S(T, V), V) - T \cdot S(T, V) .$$

Bemerkung: Bis auf das Vorzeichen entspricht diese Definition der Legendre-Transformation, die man auch in der klassischen Mechanik bei der Definition der Hamilton-Funktion aus einer bekannter Lagrange-Funktion vornimmt, wobei in dem Fall $H(q, p) = p\dot{q}(q, p) - L(q, \dot{q}(q, p))$ gilt. Analog zum Kapitel 4.5 der Energie-Zustandsfunktion folgt

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - S(T, V) - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -S(T, V) .$$

und indem wir die Identität $T(S(T, V), V) = 1$ nach T ableiten, erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial [T(S(T, V), V)]}{\partial T} &= 1 = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \left(-\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \\ &\stackrel{(5.3)}{\iff} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V^{-1} < 0 . \end{aligned} \quad (5.4)$$

Außerdem erhalten wir noch die Gleichheit

$$\begin{aligned} &F(T(S, V), T) + T(S, V) \cdot S \\ &= E\left(S(T(S, V), V), V\right) - T(S, V) \cdot S(T(S, V), V) + T(S, V) \cdot S = E(S, V) , \end{aligned}$$

d.h. die Energie E ist die **Legendre-Rücktransformierte** (man beachte das „+“ statt dem „-“) der freien Energie F . Somit enthält $F(T, V)$ dieselbe Information wie $E(S, V)$ bzw. $S(E, V)$ und ist somit ebenfalls ein thermodynamisches Potential (vgl. Abschnitt 4.7 auf Seite 65).

In der Praxis ist die Temperatur T als Argument oft bequemer zu handhaben als die Entropie S oder Energie E , weshalb man überhaupt derartige Transformationen betrachtet.

Beispiel: Die freie Energie $F(T, V)$ beschreibe ein System im Kontakt mit einem Wärmebad, d.h. ein Energieaustausch findet ausschließlich in Form von Wärme statt. Außerdem sei das Wärmebad so groß, dass dessen Temperatur T_{Bad} als konstant angenommen werden kann (eine gute Näherung wären beispielsweise die Weltmeere). Schließlich liege noch eine schwache Kopplung zwischen System und Wärmebad vor.

Dann folgt mit den Gleichgewichtsbedingungen $T_{\text{Sys}} = T_{\text{Bad}} = T$, d.h. die Temperatur T ist als äußerer Parameter vorgegeben und Energie E sowie Entropie S stellen sich als innere Variablen ein.

Außerdem kann man noch zeigen (dies ist eine Übung), dass die globalen Stabilitätsbedingungen der Energie $E(S, V)$ für die freie Energie

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T > 0 \quad (5.5)$$

implizieren. Umgekehrt sind die lokalen Stabilitätsbedingungen (5.4) der freien Energie zusammen mit der obigen Gleichung äquivalent zu den globalen Stabilitätsbedingungen der Energie $E(S, V)$. Dies ist insofern praktisch, da die lokalen Stabilitätsbedingungen (5.1) und (5.2) von Seite 73 notwendig, aber nicht hinreichend für globale Aussagen sind. Insbesondere sind in der

obigen lokalen Stabilitätsbedingung für die freie Energie die erwähnten zusätzlichen Bedingungen an die gemischten Ableitungen von $E(S, V)$ und $S(E, V)$ enthalten.

Nach Gleichung (5.4) und (5.5) ist die freie Energie $F(T, V)$ somit eine konkave Funktion bezüglich der Temperatur T und eine konvexe Funktion vom Volumen V . Da hieraus die globalen Stabilitätsbedingungen der Energie E folgen und die freie Energie F keine weiteren Informationen enthält, kann F somit keine weiteren Stabilitätsbedingungen für gleichzeitige Variation von T und V erfüllen.

5.4. Thermodynamische Potentiale

Was wir im letzten Abschnitt durch die freie Energie exemplarisch gesehen haben, wollen wir jetzt verallgemeinern. Jedes **thermodynamische Potential** enthält dieselbe, vollständige, thermodynamische Information über ein System im thermodynamischen Gleichgewicht. Auch dies wollen wir wieder an einem homogenen System mit nur einer Teilchensorte diskutieren.

5.4.1. Innere Energie

Der Ausgangspunkt sei das thermodynamische Potential $E(S, V, N)$ der **inneren Energie**, die manchmal auch mit U anstelle von E bezeichnet wird (das wollen wir aber nicht tun). Gemäß dem ersten Hauptsatz für reversible Prozesse gilt

$$dE = T dS - p dV + \mu dN ,$$

woraus sich durch Festhalten der beiden jeweils anderen Größen die Zustandsgleichungen

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T(S, V, N) , \quad \frac{\partial E}{\partial V} = -p(S, V, N) \quad \text{und} \quad \frac{\partial E}{\partial N} = \mu(S, V, N)$$

ergeben. Als Stabilitätsbedingung hat man hier, dass E bezüglich S , V und N konvex ist.

Ein solches Potential ist besonders praktisch für isolierte Systeme.

5.4.2. Freie Energie

Betrachten wir nun die erste Legendre-Transformation gemäß des vorigen Abschnitts. Aus $\frac{\partial E}{\partial S} = T(S, V, N)$ und $\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0$ folgt, dass wir $S = S(T, V, N)$ darstellen können. Für das thermodynamische Potential der **freien Energie** $F(T, V, N)$ findet sich also

$$F(T, V, N) := E(S, V, N) - TS|_{S=S(T, V, N)}$$

was manchmal auch mit A statt F bezeichnet wird. Der erste Hauptsatz für reversible Prozesse lautet hier

$$dF = \underbrace{T dS - T dS}_0 - S dT - p dV + \mu dN$$

und man erhält die Zustandsgleichungen

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S(T, V, N) , \quad \frac{\partial F}{\partial V} = -p(T, V, N) \quad \text{und} \quad \frac{\partial F}{\partial N} = \mu(T, V, N) .$$

Für die Stabilität muss hier F konvex bezüglich V und N für festes T und konkav für T bei festem V und N sein.

Die Darstellung des Systems durch die freie Energie ist dabei besonders praktisch für Systeme im Kontakt mit einem Wärmebad. Insbesondere beschreibt dann $dF = -p dV + \mu dN$ den reversiblen Wärmeaustausch, daher auch die Bezeichnung „freie Energie“ (nur die mechanische Arbeitsleistung und ein Stoffaustausch zählen, ein Wärmetransfer wird sofort vom Wärmebad neutralisiert und ändert daher den Systemzustand nicht). Auf diese Weise erhält man auch eine neue bzw. alternative Interpretation von Druck p und chemischem Potential μ .

5.4.3. Enthalpie

Alternativ kann man auch eine andere Legendre-Transformation durchführen, denn aus den Ableitungen $\frac{\partial E}{\partial V} = -p(S, V, N)$ und $\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} > 0$ folgt, dass die Auflösbarkeit nach $V = V(S, p, N)$ hin möglich ist. So erhält man das thermodynamische Potential der **Enthalpie** $H(S, p, N)$ durch

$$H(S, p, N) := E(S, V, N) + pV|_{V=V(S,p,N)} .$$

Äquivalent dazu kann man auch $E(S, p, N) := E(S, V(S, p, N), N)$ definieren, sodass man die Enthalpie durch $H(S, p, N) = E(S, p, N) + pV(E, V, N)|_{E=E(S,p,N)}$ erhält. Für die Enthalpie lautet der erste Hauptsatz

$$dH = T dS + V dp + \mu dN$$

und die zugehörigen Zustandsgleichungen somit

$$\frac{\partial H}{\partial S} = T(S, p, N) , \quad \frac{\partial H}{\partial p} = V(S, p, N) \quad \text{und} \quad \frac{\partial H}{\partial N} = \mu(S, p, N) .$$

Um die Stabilitätsbedingungen zu erfüllen muss H konvex bezüglich S und N sein, konkav gegenüber p .

Die Enthalpie eignet sich besonders gut, um Systeme im Kontakt mit einem Druckbad oder einem Volumenreservoir zu repräsentieren.

5.4.4. Gibbs-Potential

Da $\frac{\partial F}{\partial V} = -p(T, V, N)$ und $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} > 0$ gilt, was eine Auflösung zu $V = V(T, p, N)$ ermöglicht, kann man die freie Energie einer weiteren Legendre-Transformation unterziehen. Das entstehende thermodynamische Potential heißt **Gibbs-Potential** $G(T, p, N)$ bzw. **freie Enthalpie** oder **freie Energie nach Gibbs**, und ist durch

$$G(T, p, N) := F(T, V, N) + pV|_{V=V(T,p,N)}$$

gegeben. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik lautet für das Gibbs-Potential

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN$$

und damit erhält man die Zustandsgleichungen

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S(T, p, N) , \quad \frac{\partial G}{\partial p} = V(T, p, N) \quad \text{und} \quad \frac{\partial G}{\partial N} = \mu(T, p, N) .$$

Stabilität bedeutet hier, dass das Gibbs-Potential G konvex bezüglich N und konkav für T und p ist.

Eine Systemdarstellung durch das Gibbs-Potential ist für Systeme in einem Wärme- und Druckbad praktisch.

5.4.5. Großkanonisches Potential

Ähnlich wie bei der Enthalpie kann man auch bei der zweiten Legendre-Transformation diese bezüglich einer anderen Variable durchführen. Wegen $\frac{\partial F}{\partial N} = -\mu(S, V, N)$ und $\frac{\partial^2 F}{\partial N^2} > 0$ folgt die Auflösung $N = N(T, V, \mu)$, die das **großkanonische Potential**

$$\Omega(T, V, \mu) := F(T, V, N) - \mu V|_{N=N(T, V, \mu)}$$

liefert, für das der erste Hauptsatz der Thermodynamik für reversible Prozesse

$$d\Omega = -S dT - p dN - N d\mu$$

lautet und somit die Zustandsgleichungen

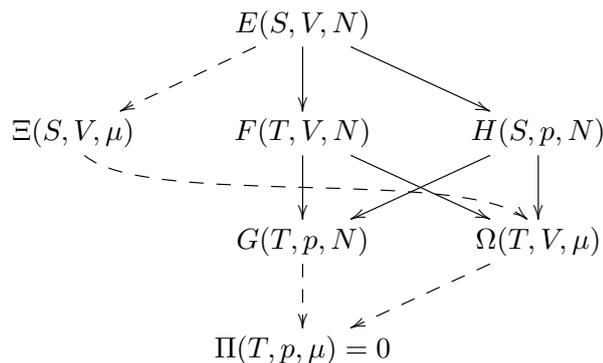
$$\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -S(T, V, \mu), \quad \frac{\partial \Omega}{\partial V} = -p(T, V, \mu) \quad \text{und} \quad \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -N(T, V, \mu)$$

liefert. Die Stabilitätsbedingung für $\Omega(T, V, \mu)$ lautet, dass die Funktion bezüglich V konvex und konkav für T und μ sein muss.

Dieses großkanonische Potential eignet sich für Systeme, die sich im Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir befinden.

Bemerkung: • Theoretisch könnte man nun auch noch eine dritte Legendre-Transformation auf das Gibbs-Potential anwenden, dies führt zu einem Potential $\Pi(T, p, \mu)$. Mithilfe der Euler-Gleichung folgt $\Pi(T, p, \mu) = 0$, da jede extensive Funktion von intensiven Argumenten (Temperatur, Druck und chemisches Potential sind alle drei intensiv) trivial bzw. nutzlos ist.

- T und S , V und p sowie μ und N heißen jeweils zueinander **thermodynamisch konjugierte Variablen**. Jede Legendre-Transformation tauscht eine unabhängige Variable durch ihre entsprechende thermodynamisch konjugierte Variable aus.
- Somit erhält man folglich $2^3 - 1 = 7$ mögliche thermodynamische Potentiale, also E , F , H , G , Ω und zwei weitere ohne Eigennamen, da sie ungebräuchlich sind.



- Verwendet man statt der Energie E die Entropie S als Ausgangspunkt, so ergeben sich weitere sieben thermodynamische Potentiale, die sogenannten **Massen-Funktionen**, aber auch diese sind eher ungebräuchlich.
- Somit hat man prinzipiell 14 Möglichkeiten drei unabhängige Zustandsvariablen zu wählen. Jede Zustandsvariable ist als Funktion dieses Satzes dann wohldefiniert, beispielsweise $p(S, V, N)$, $p(T, V, N)$, $p(E, V, N)$, usw. oder $H(S, p, N)$, $H(S, V, N)$, $H(T, V, N)$, usw.

| | |
|----------------------------------|--|
| Innere Energie | $E(S, V, N)$ |
| Auflösungs-Bedingungen: | - |
| Erster Hauptsatz: | $dE = T dS - p dV + \mu dN$ |
| Zustandsgleichungen: | $\frac{\partial E}{\partial S} = T(S, V, N), \frac{\partial E}{\partial V} = -p(S, V, N), \frac{\partial E}{\partial N} = \mu(S, V, N)$ |
| Stabilitätsbedingungen: | konvex: S, V, N |
| Freie Energie | $F(T, V, N) := E(S, V, N) - TS _{S=S(T, V, N)}$ |
| Auflösungs-Bedingungen: | $\frac{\partial F}{\partial S} = T(S, V, N)$ und $\frac{\partial^2 F}{\partial S^2} > 0$ zu $S = S(T, V, N)$ |
| Erster Hauptsatz: | $dF = -S dT - p dV + \mu dN$ |
| Zustandsgleichungen: | $\frac{\partial F}{\partial T} = -S(T, V, N), \frac{\partial F}{\partial V} = -p(T, V, N), \frac{\partial F}{\partial N} = \mu(T, V, N)$ |
| Stabilitätsbedingungen: | konvex: V, N konkav: T |
| Enthalpie | $H(S, p, N) := E(S, V, N) - pV _{V=V(S, p, N)}$ |
| Auflösungs-Bedingungen: | $\frac{\partial H}{\partial V} = -p(S, V, N)$ und $\frac{\partial^2 H}{\partial V^2} > 0$ zu $V = V(S, p, N)$ |
| Erster Hauptsatz: | $dH = T dS - V dp + \mu dN$ |
| Zustandsgleichungen: | $\frac{\partial H}{\partial S} = T(S, p, N), \frac{\partial H}{\partial p} = V(S, p, N), \frac{\partial H}{\partial N} = \mu(S, p, N)$ |
| Stabilitätsbedingungen: | konvex: S, N konkav: p |
| Gibbs-Potential | $G(T, p, N) := F(T, V, N) - pV _{V=V(T, p, N)}$ |
| Auflösungs-Bedingungen: | $\frac{\partial G}{\partial V} = -p(T, V, N)$ und $\frac{\partial^2 G}{\partial V^2} > 0$ zu $V = V(T, p, N)$ |
| Erster Hauptsatz: | $dG = -S dT + V dp + \mu dN$ |
| Zustandsgleichungen: | $\frac{\partial G}{\partial T} = -S(T, p, N), \frac{\partial G}{\partial p} = V(T, p, N), \frac{\partial G}{\partial N} = \mu(T, p, N)$ |
| Stabilitätsbedingungen: | konvex: N konkav: T, p |
| Großkanonisches Potential | $\Omega(T, V, \mu) := F(T, V, N) - \mu N _{N=N(T, V, \mu)}$ |
| Auflösungs-Bedingungen: | $\frac{\partial \Omega}{\partial N} = \mu(T, V, N)$ und $\frac{\partial^2 \Omega}{\partial N^2} > 0$ zu $N = N(T, V, \mu)$ |
| Erster Hauptsatz: | $d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu$ |
| Zustandsgleichungen: | $\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -S(T, V, \mu), \frac{\partial \Omega}{\partial V} = -p(T, V, \mu), \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -N(T, V, \mu)$ |
| Stabilitätsbedingungen: | konvex: V konkav: T, μ |

Tabelle 5.1.: Übersicht über die gebräuchlichen thermodynamischen Potentiale.

- Jedes dieser Potentiale ist besonders praktisch zur Diskussion von Prozessen geeignet, bei denen sich möglichst viele der unabhängigen Variablen nicht ändern.
- Die ungemischten zweiten Ableitungen der verschiedenen Potentiale enthalten bereits die volle Information. Sie sind eng miteinander verknüpft (durch das sogenannte **Fluktua-tions-Dissipations-Theorem**, dazu später) mit den Varianzen innerer Variablen.
- Die Verallgemeinerung auf mehrere Teilchensorten und inhomogene Systeme ist offensichtlich, in dem man Ersetzungen $\mu \mapsto \mu_k, N \mapsto N_k, V \mapsto V(\vec{z})$ und $p \mapsto p(\vec{z})$ durchführt.

5.5. Maxwell-Relation und Antwortkoeffizienten

Jede gemischte zweite partielle Ableitung eines thermodynamische Potentials ergibt eine nicht-triviale **Maxwell-Relation** zwischen zwei Zustandsfunktionen. Man betrachte als Beispiel die Energie $E = E(S, V, N)$, für die aus der Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial S} [-p(S, V, N)] = \left(\frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial E}{\partial V} \right)_N = \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial E}{\partial S} \right)_N = \frac{\partial}{\partial V} T(S, V, N)$$

die Maxwell-Relation

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

folgt. Vier weitere Beispiele wurden in den Übungen behandelt. Die allgemeine Struktur dieser Maxwell-Relationen ist dabei stets

$$\frac{\partial(\text{Variable 1})}{\partial(\text{Variable 2})} = \pm \frac{\partial(\text{zu Var2 konjugierte Variable})}{\partial(\text{zu Var1 konjugierte Variable})},$$

wobei die konjugierten Variablen sich auf die thermodynamisch konjugierten Variablen der Bemerkung auf Seite 78 beziehen.

Viele dieser Ableitungen sind von erheblicher praktischer Bedeutung, man spricht von sogenannten **Antwortkoeffizienten**, **thermodynamischen Koeffizienten** oder **thermodynamischen Suszeptibilitäten**. Ein wichtiges Beispiel ist etwa der Koeffizient der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen

$$c_V := \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}.$$

Für reversible Prozesse hat man gemäß dem ersten Hauptsatz für reversible Prozesse (4.17) und der Aufteilung (4.18) in Arbeit und Wärme

$$\delta Q_{\text{rev}} = T dS = dE - \delta A_{\text{rev}} = dE + p dV - \mu dN,$$

sodass man die obige Definition von c_V in

$$c_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{\delta T}\right)_{V,N} = \frac{1}{N} \left(\frac{dE + p dV - \mu dN}{\delta T}\right)_{V,N}$$

umschreiben kann, wobei mit $E(T, V, N) := E(S(T, V, N), V, N)$ dann kurz

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

folgt. Dieser Wert charakterisiert die Temperaturänderung bei reversible Wärmezufuhr mit konstantem Volumen und gleichbleibender Teilchenzahl. Oft verwendet man auch die sogenannte Wärmekapazität

$$C_V := N c_V = \left(\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{\delta T}\right)_{V,N} \quad \text{oder} \quad \tilde{C}_V := N_A c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{\delta T}\right)_{V,N}.$$

Ganz analog zu c_V erklärt man noch eine ganze Reihe weiterer Antwortkoeffizienten, welche

wie folgt definiert sind:

$$\begin{aligned}
 c_V &:= \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} && \text{spezifische Wärme bei konstantem Volumen} \\
 c_p &:= \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} && \text{spezifische Wärme bei konstantem Druck} \\
 \alpha &:= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} && \text{isobarer Ausdehnungskoeffizient} \\
 \beta &:= \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} && \text{isochorer Spannungskoeffizient} \\
 \kappa_T &:= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} && \text{isotherme Kompressibilität} \\
 \kappa_S &:= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} && \text{adiabatische Kompressibilität}
 \end{aligned}$$

Man beachte, dass sich die Koeffizienten z.T. nur darin unterscheiden, welche zwei anderen Veränderlichen bei der Differentiation festgehalten werden, wie etwa den ersten und letzten beiden. Die physikalische Interpretation und die Nomenklatur dieser Koeffizienten ist offensichtlich. Weitere mögliche Koeffizienten sind in der Regel ungebräuchlich.

Zwischen den Koeffizienten lässt sich eine ganze Reihe von Beziehungen bzw. **Koeffizienten-Relationen** herleiten. So gilt etwa die Identität

$$\alpha = \kappa_T \beta p .$$

Um dies zu zeigen betrachte man $V = V(T, p(T, V))$, wobei die beliebige, aber feste, Teilchenzahl N hier in der Notation weggelassen wurde. Analog zum Kapitel 4.5 der Energie als Zustandsfunktion auf Seite 62 folgt durch Differentiation nach T

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0 \iff \underbrace{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)}_{\alpha} = - \underbrace{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}_{\kappa_T} p \cdot \underbrace{\frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}_{\beta} = 0 .$$

Durch ähnliche Rechnungen zeigt man auch die Beziehungen

$$c_p - c_V = \frac{TV}{N} \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \quad \text{und} \quad \frac{c_p}{c_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} . \quad (5.6)$$

Auf diese Weise stellt man fest, dass bereits drei der obigen sechs Koeffizienten die übrigen drei festlegen. Dies liegt daran, dass alle zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale bereits durch drei zweite Ableitungen festgelegt sind. So sind beispielsweise die drei Ableitungen

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,N} , \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)_N \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{S,N}$$

vollständig äquivalent zur gesamten Hesseschen Matrix von E mit ihren 9 Komponenten, vgl. dazu auch Abschnitt 5.2 über die Stabilitätsbedingungen und die Legendre-Transformationen aus 5.3 - das die Teilchenzahl N dabei immer konstant ist, spielt hier keine Rolle.

Aus den erwähnten Stabilitätsbedingungen können wir einige Abschätzungen für die Antwortkoeffizienten gewinnen. Mithilfe des Gibbs-Potentials können wir etwa

$$c_p = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} = -\frac{T}{N} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,N}$$

darstellen. Mit der Stabilitätsbedingung $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,N} < 0$ des Gibbs-Potentials (vgl. Seite 77 bzw. Tabelle 5.1) folgt dann $c_p > 0$. Mit analoger Vorgehensweise erhält man so die Eigenschaften

$$c_V = -\frac{T}{N} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} > 0, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_{T,N} > 0, \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_{S,N} > 0.$$

Aus den Beziehungen von Gleichung (5.6) lassen sich dann noch die Relationen

$$c_p > c_V > 0 \quad \text{und} \quad \kappa_T > \kappa_S > 0$$

folgern. Insbesondere führt eine Wärmezufuhr zu einer Erhöhung der Temperatur (**thermische Stabilität**), während eine Druckerhöhung zu einer Reduktion des Volumens führt (**mechanische Stabilität**), vgl. dazu auch die Stabilitätsbedingungen in Abschnitt 5.2.

5.6. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

5.6.1. Kreisprozesse

Wir wollen nun die makroskopischen Eigenschaften des zweiten Hauptsatzes näher behandeln, wozu wir Kreisprozesse betrachten, die bereits aus der Experimentalphysik bekannt sein sollten. Unter einem **Kreisprozess** versteht man eine zyklische Sequenz von Zustandsänderungen durch Beseitigung von Hemmungen, welche im Allgemeinen reversibel stattfinden sollen. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit befindet sich das betrachtete System zum Anfangs- und Endzustand des Kreisprozesses im thermodynamischen Gleichgewicht - dies ist natürlich eine idealisierte Forderung, denn jede reale, zyklisch arbeitende Maschine startet und stoppt irgendwann. Außerdem definieren wir für das weitere Vorgehen die folgenden zwei Bezeichnungen:

- A entspricht der *am* System geleisteten Arbeit,
- $-A$ ist die *vom* System abgegebene Arbeit.

Da man bei einem fest vorgegebenen Kreisprozess einem festen Prozessweg folgt, ist in diesem Fall der Ausdruck

$$A := \int_{\text{Kreisprozess}} \delta A$$

wohldefiniert, wobei wir den Kreisprozess im Weiteren kurz mit KP abkürzen. Da insbesondere Anfangs- und Endzustand zusammenfallen (d.h. identisch sind), muss insbesondere für die differentielle Energie

$$\int_{\text{KP}} dE = 0 = \int_{\text{KP}} \delta Q + \int_{\text{KP}} \delta A = Q + A \iff Q = -A$$

gelten, wodurch die von allen Wärmebädern abgegebene Netto-Wärme spezifiziert ist.

- Falls $A < 0$ und $Q > 0$ sind, so spricht man von einer **Wärmekraftmaschine**.
- Falls $A > 0$ und $Q < 0$ sind, so spricht man von einer **Kühlmaschine** bzw. einer **Wärmepumpe**.

5.6.2. Erste Formulierung des zweiten Hauptsatzes (Kelvin, Planck)

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik wurde von Kelvin, Planck und Clausius in zwei Varianten formuliert, die wir beide behandeln werden.

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik (1. Form): *Es gibt kein Perpetuum Mobile zweiter Art, d.h. einen Kreisprozess, der ausschließlich einem einzigen Bad die Wärme $Q > 0$ entzieht und die äquivalente Arbeit $-A = Q$ leistet.*

Diese Aussage lässt sich folgendermaßen beweisen: Es gibt irreversible Kreisprozesse, die Arbeit in Wärme umwandeln, wie beispielsweise einen Rührer. Falls es nun ein Perpetuum Mobile zweiter Art gäbe, so könnte man diesen irreversiblen Kreisprozess damit rückgängig machen, was sicherlich einen Widerspruch darstellt.

5.6.3. Carnot-Prozesse

Ein Kreisprozess, der ausschließlich aus reversiblen isothermen (d.h. $dT = 0$) und reversiblen adiabatischen (d.h. $\delta Q = T dS = 0$) Teilprozessen besteht, heißt **Carnot-Prozess**. Folglich ist jeder Carnot-Prozess im Ganzen reversibel und damit umkehrbar.

Als einfachstes Beispiel betrachte man zwei Wämbäder mit $T_1 \geq T_2$ sowie vier Arbeitstakte:

1. Reversible isotherme Expansion: Gemäß $\delta Q = T dS$ ist hier $Q_1 = T_1(S_2 - S_1) > 0$ die vom Bad 1 abgegebene Wärme.

Beschreibung: Ein Gas wird mit einem Wärmereservoir in Kontakt gebracht, beide haben dieselbe Temperatur T_1 . Das Gas expandiert und entzieht dem Reservoir Wärme, indem dieses das Gas auf konstanter Temperatur hält. Bei der Expansion leistet das Gas Arbeit.

2. Reversible adiabatische Abkühlung durch Expansion: Hier ist $\delta Q = 0$.

Beschreibung: Das Gas wird vom Wärmereservoir getrennt und expandiert weiter. Eine solche thermisch isolierte reversible Zustandsänderung nennt man adiabatisch. Die Energie für die dabei geleistete Arbeit stammt aus dem Gas, welches sich daher abkühlt und danach die niedrigere Temperatur T_2 hat.

3. Reversible isotherme Kompression: Durch $\delta Q = T dS$ wird die Wärme $Q_2 = T_2(S_1 - S_2)$ von Bad 2 aufgenommen.

Beschreibung: Das Gas wird mit einem zweiten (kälteren) Wärmereservoir der Temperatur T_2 in Kontakt gebracht und dann isotherm komprimiert. Dazu wird mechanische Arbeit benötigt und in Wärme umgesetzt, die an das Reservoir abgegeben wird.

4. Reversible adiabatische Erwärmung durch Kompression: Auch hier ist $\delta Q = 0$.

Beschreibung: Das Gas wird vom zweiten Wärmereservoir getrennt und adiabatisch weiter komprimiert. Die hierbei am Gas verrichtete Arbeit erwärmt dieses wieder auf die Temperatur T_1 . Nach dem vierten Schritt muss sich das Gas wieder im Ausgangszustand befinden, weil nur dadurch ein Kreisprozess möglich ist, der periodisch fortgesetzt werden kann.

Die bei den ersten beiden Schritten gewonnene Arbeit ist größer als die bei den letzten beiden Schritten hineingesteckte Arbeit, so dass sich insgesamt ein Arbeitsgewinn ergibt. Jedoch kann nicht die gesamte dem wärmeren Reservoir entzogene Wärmeenergie in Arbeit umgesetzt werden, da im dritten Schritt Wärmeenergie ans kältere Reservoir abgegeben wird.

Bemerkung: Die Tatsache, dass man stets zwei Energiereservoirs braucht, um eine Wärmekraftmaschine zu betreiben, ist das wichtigste Ergebnis von Carnot. Eine periodisch arbeitende Maschine, die nur einem Reservoir Wärme entzieht und diese in Arbeit umsetzt, wäre wieder ein **Perpetuum Mobile zweiter Art** und widerspräche dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.

5.6.4. Wirkungsgrad

Man betrachte eine beliebige Wärmekraftmaschine, die mit zwei Bädern der Temperatur $T_1 \geq T_2$ Wärme austauschen kann. Dann wird der **Wirkungsgrad** η des Vorgang durch

$$\eta = \frac{\text{die vom System geleistete Arbeit } -A}{\text{die vom wärmeren Bad abgegebene Wärme } Q_1}$$

definiert. Für die gesamte während eines Kreisprozesses abgegebene Wärme gilt nach dem ersten Hauptsatz $Q = Q_1 - Q_2 = -A$, sodass für den Wirkungsgrad

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

folgt. Im **Spezialfall des Carnot-Prozesses** gilt dann wegen

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = \frac{T_2}{T_1}$$

für den Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} .$$

5.6.5. Zweite Formulierung des zweiten Hauptsatzes (Clausius)

Kommen wir nun zu der oben bereits erwähnten alternativen Formulierung des zweiten Hauptsatzes durch Clausius:

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik (2. Form): *Es gibt keinen Kreisprozess, der ausschließlich einem Wärmebad der Temperatur T_2 die Wärme $-Q_2 > 0$ entzieht, und diese einem Wärmebad der höheren Temperatur $T_1 > T_2$ zuführt. Kurz gesagt: „Wärme fließt nicht bergauf.“*

Der Beweis dieser Aussage ist eine Übung.

Bemerkung: • Soll Wärme in Arbeit umgewandelt werden, so muss also gleichzeitig Wärme von höherer Temperatur in Wärme von niedriger Temperatur verwandelt werden.

- Wenn umgekehrt Wärme niedriger Temperatur in solche höherer Temperatur verwandelt werden soll, muss auch gleichzeitig Arbeit in Wärme umgewandelt werden.
- Für jede beliebige Wärmekraftmaschine, die allein mit zwei Wärmebädern der Temperatur $T_1 > T_2$ Wärme austauschen kann, gilt

$$\eta \leq \eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} ,$$

d.h. der Carnot-Prozess beschreibt den theoretisch **idealen Wirkungsgrad**. Die Gleichheit ist dabei zu einer reversiblen Prozessführung äquivalent, d.h. für alle realen Prozesse gilt die Ungleichheit.

Zum Beweis dieser Aussage betrachte man, dass man durch Nachschalten eines umgekehrt laufenden Carnot-Prozesses Wärme von T_2 nach T_1 pumpen könnte, ohne Arbeit zu leisten.

Beispiel: Man betrachte Dampf mit der Temperatur $T_1 = 450\text{ K}$ sowie die Erdatmosphäre mit $T_2 = 300\text{ K}$, so ergibt sich ganz allgemein für reale Maschinen

$$\eta < \frac{450\text{ K} - 300\text{ K}}{450\text{ K}} \approx 33\% .$$

5.6.6. Mathematische Form des zweiten Hauptsatzes

Wir wollen nun zu einer sauberen, mathematischen Formulierung des zweiten Hauptsatzes kommen, den wir zuvor in den Kreisprozessen verwendet haben. Dazu betrachte man einen **infinitesimalen Prozess**, bei dem ein System in Kontakt mit einem Bad der Temperatur T steht. Außerdem treffe man die folgenden Annahmen:

1. Die Relaxion ins begleitende Gleichgewicht läuft schnell genug ab (bzw. die Kopplung ist schwach genug), dass $\delta Q_{\text{Bad}} = T dS_{\text{Bad}}$ gilt, also der erste Hauptsatz erfüllt ist.
2. Das Gesamtsystem aus Wärmebad und System ist **adiabatisch abgeschlossen**, also gilt $\delta Q_{\text{Total}} = \delta Q_{\text{Bad}} + \delta Q = 0$.

Gemäß der Entropie-Extremalitätseigenschaft (4.22) von Seite 69 gilt dann für die differentiellen Änderung der Gesamtentropie $dS_{\text{Total}} = dS_{\text{Bad}} + dS \geq 0$, wobei die Gleichheit äquivalent zu einer reversiblen Prozessführung ist. Somit gilt

$$dS \geq -dS_{\text{Bad}} = -\frac{\delta Q_{\text{Bad}}}{T} = \frac{\delta Q}{T}$$

wobei die Gleichheit wieder äquivalent zu einer reversiblen Prozessführung ist, und T für die jeweilige Badtemperatur steht. Der **zweite Hauptsatz der Thermodynamik** lässt sich also kurz als

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

formulieren. Für adiabatische Systeme (d.h. $\delta Q = 0$) folgt insbesondere $dS \geq 0$.

5.7. Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik (Nernstsches Theorem)

Bereits auf Seite 60 haben wir darauf hingewiesen, dass sich die Entropie $S(E, \tilde{x})$ im Grenzwert $E \rightarrow E_0$ für klassische und quantenmechanische Systeme sehr unterschiedlich verhält:

$$S(E, \tilde{x}) \rightarrow \begin{cases} -\infty & : \text{klassisch} \\ k \ln g_0(\tilde{x}) & : \text{quantenmechanisch} \end{cases} \quad \text{für } E \rightarrow E_0 \iff T \rightarrow 0 ,$$

wobei g_0 der **Entartungsgrad des quantenmechanischen Grundzustands** der Energie E_0 war. Da die Quantenmechanik im Zweifelsfall als „fundamentaler“ als die klassische Mechanik angesehen wird, führt das quantenmechanische Ergebnis zum dritten Hauptsatz. Auch dieser lässt sich wieder in mehrere Variationen formulieren, zuerst nach Nernst, weshalb der dritte Hauptsatz manchmal auch als **Nernstsches Theorem** bezeichnet wird:

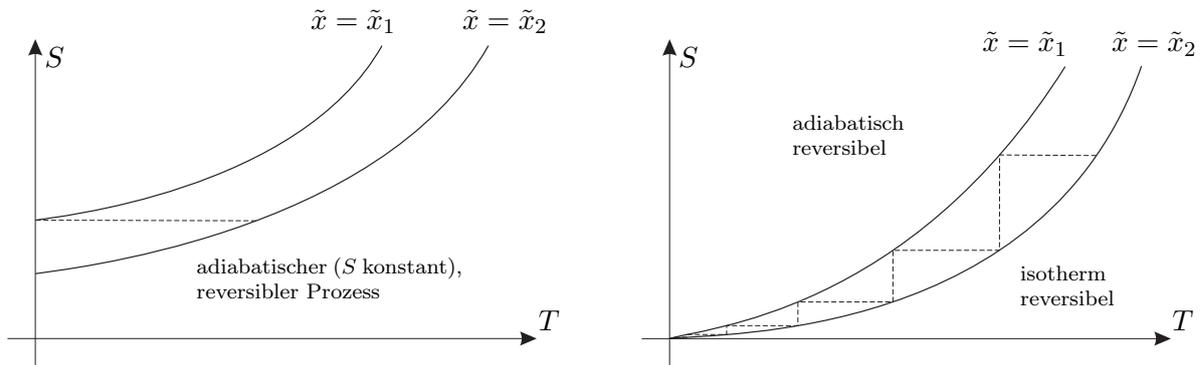


Abbildung 5.1.: Angenommene und realistische Annäherung an den Temperatur-Nullpunkt.

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik (1. Form): *Bei Annäherung an den absoluten Temperatur-Nullpunkt gilt für die Entropie*

$$S(T, \tilde{x}) \rightarrow k \ln g_0(\tilde{x}) \quad \text{für } T \rightarrow 0 .$$

Nach der Gleichung (4.24) von Seite 70 liegt die Entropie etwa in der Größenordnung der Teilchenzahl, genauer $\frac{S}{k} = \mathcal{O}(N)$. Für alle realistischen Modelle erwartet man dagegen aber $\ln g_0 \ll N$, oft sogar nur $g_0 = 1$. In diesem Sinn folgt die Formulierung nach Planck:

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik (2. Form): *Bei Annäherung an den absoluten Temperatur-Nullpunkt gilt für die Entropie*

$$S(T, \tilde{x}) \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0 .$$

Bemerkung: • Von klassisch betrachteten Systemen ist der dritte Hauptsatz immer verletzt (vgl. Übungen). Für die Annäherung an den absoluten Temperatur-Nullpunkt erhält man bei klassischer und quantenmechanischer Betrachtung also extreme Unterschiede.

- Der dritte Hauptsatz ist aus empirischer Sicht universell erfüllt. In Ausnahmefällen ist er scheinbar verletzt, da die Systeme im Grenzprozess $T \rightarrow 0$ das thermodynamische Gleichgewicht nicht innerhalb realistischer Zeiträume erreichen.
- Gemäß Abschnitt 5.5 gilt $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}$. Mit der Maxwell-Relation $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N}$ und dem dritten Hauptsatz folgt

$$\alpha V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0 .$$

- Analog gilt für $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}$ das Grenzverhalten

$$\beta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0 .$$

- Für spezifische Wärmen $c_{\tilde{x}} = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\tilde{x}} = c_{\tilde{x}}(T, \tilde{x})$ folgt aus der zweiten Formulierung des dritten Hauptsatzes und $S(T, \tilde{x}) = S(0, \tilde{x}) + \int_0^T \left(\frac{\partial S}{\partial T'} \right)_{\tilde{x}} dT' < \infty$, dass bei Annäherung an

den absoluten Temperatur-Nullpunkt für die Antwortkoeffizienten der spezifischen Wärme gilt:

$$c_{\tilde{x}} \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad T \rightarrow 0 .$$

- Der absolute **Temperatur-Nullpunkt** $T = 0$ ist durch keinen realen Prozess erreichbar, d.h. in endlicher Zeit und durch endlich viele Prozess-Schritte. Um dies zu beweisen, nehmen wir an, dass die Entropie $S(T, \tilde{x})$ von der Form wie in der linken Darstellung von Abbildung 5.1 ist, dann wäre $T = 0$ durch einen einzigen reversiblen adiabatischen Prozess-Schritt erreichbar. In Wirklichkeit ist die Entropie $S(T, \tilde{x})$ aber gemäß dem dritten Hauptsatz in etwa wie in der rechten Darstellung von Abbildung 5.1 verteilt. Die waagerechten gestrichelten Prozessstücke entsprechen dabei den isotherm reversiblen, die senkrechten den adiabatisch reversiblen Prozessabschnitten.

Allgemein ist jeder reale Prozess in reversible, adiabatische und isotherme Teilschritte zerlegbar, oder eben „schlechter“ als eine geeignete solche Prozesszerlegung.

6. Kanonischer Formalismus

Nachdem wir uns in Abschnitt 4 ab Seite 55 ausführlich mit dem mikrokanonischen Formalismus beschäftigt haben, wollen wir dies nun auch für den sogenannten kanonischen Formalismus tun, der praktisch einem makroskopischen Formalismus für Systeme im Wärmebad entspricht. Im Anschluß daran werden wir auch noch kurz den sogenannten großkanonischen Formalismus betrachtet, der in gewisser Weise komplementär zu diesem Abschnitt ist.

6.1. Herleitung

Wir betrachten im Folgenden ein Gesamtsystem, das aus dem eigentlich interessierenden **System in einem Wärmebad** besteht, es sei isoliert, irreduzibel und befinde sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Insbesondere besitze das System nur eine schwache Kopplung, gemäß Abschnitt 3.6 auf Seite 51, und die Temperatur sei durch

$$T_{\text{Ges}} = T = T_{\text{Bad}}$$

gegeben, wobei die jeweiligen Symbole ohne Index das eigentlich betrachtete Subsystem kennzeichnen.

Zunächst betrachten wir den klassischen Fall¹, wobei die Zustände, der Phasenraum und die äußeren Parameter durch

$$\phi_{\text{Ges}} = (\phi, \phi_{\text{Bad}}) \in \Gamma_{\text{Ges}} = \Gamma \times \Gamma_{\text{Bad}} \quad \text{und} \quad \tilde{x}_{\text{Ges}} = \tilde{x}$$

gegeben sind, d.h. bei den **Gesamtsystem-Parametern** werden die **Badparameter** als fest angesehen. Aufgrund der vorausgesetzten schwachen Kopplung von Bad und System ist die Wechselwirkung $H_{\text{wv}}(\phi)$ zwischen beiden vernachlässigbar, sodass die Hamilton-Funktion von der allgemeinen Form

$$H_{\text{Ges}}(\phi_{\text{Ges}}, \tilde{x}) = H(\phi, \tilde{x}) + H_{\text{Bad}}(\phi_{\text{Bad}})$$

ist, also gilt auch für die Energie $E_{\text{Ges}} = E + E_{\text{Bad}}$. Dabei ist E_{Ges} ein äußerer Parameter, während die Subsystem-Energie E und Bad-Energie E_{Bad} beide Erwartungswerte innerer Variablen sind. Geht man nun davon aus, dass zwischen System und Bad kein Teilchenaustausch stattfinden kann, so gilt für die Konstante c des Integrationsmaßes $d\Gamma$

$$c_{\text{Ges}} = c \cdot c_{\text{Bad}} .$$

Gemäß der Extensivität der Entropie in Abschnitt 4.10 auf Seite 69 und der obigen Zerlegung der Hamilton-Funktion folgt dann ähnlich für die Gesamtentropie

$$S_{\text{Ges}}(E_{\text{Ges}}, \tilde{x}) = S(E, \tilde{x}) + S_{\text{Bad}}(E_{\text{Ges}} - E) . \quad (6.1)$$

¹Der klassische Fall verläuft analog zur Übungsaufgabe 19 a, in der Phasenraum Γ und Hamilton-Funktion $H(\phi, \tilde{x})$ bzw. Hilbertraum \mathcal{H} und Hamilton-Operator \hat{H} eines Gesamtsystems, bestehend aus K irreduziblen isolierten Teilsystemen, aus den entsprechenden Einzelobjekten Γ_k , $H_k(\phi_k, \tilde{x}_k)$ bzw. \mathcal{H}_k und $\hat{H}_k(\tilde{x}_k)$ zusammensetzen war.

Analog zum Abschnitt 5.4 auf Seite 76 über thermodynamische Potentiale lässt sich die **Subsystem-Temperatur** T statt der Gesamtenergie E_{Ges} als unabhängige Variable betrachten, d.h. T ist vorgegeben und man erhält die Zustandsfunktionen

$$E_{\text{Ges}} = E_{\text{Ges}}(T, \tilde{x}) \quad \text{bzw.} \quad E = E(E_{\text{Ges}}, \tilde{x}) = E(T, \tilde{x}) . \quad (6.2)$$

Eine beliebige klassische Observable des eigentlich betrachteten Subsystem hängt auch nur vom Zustand des Systems ab, sodass

$$A(\phi_{\text{Ges}}, t) = A(\phi, t)$$

gilt. Mit der Erwartungswertgleichung (3.10) von Seite 44 einer klassischen Observable im thermodynamischen Gleichgewicht und den obigen Voraussetzungen folgt

$$\begin{aligned} \langle A(t) \rangle &= \int A(\phi_{\text{Ges}}, t) \rho_{\text{mk}}(\phi_{\text{Ges}}, E_{\text{Ges}}, \tilde{x}) \cdot \underbrace{c_{\text{Ges}} d\phi_{\text{Ges}}}_{d\Gamma_{\text{Ges}}} \\ &= \int cA(\phi, t) \cdot \underbrace{\int c_{\text{Bad}} \rho_{\text{mk}}((\phi, \phi_{\text{Bad}}), E_{\text{Ges}}(T, \tilde{x}), \tilde{x}) d\phi_{\text{Bad}} d\phi}_{\rho_{\text{kan}}(\phi, T, \tilde{x})} , \end{aligned}$$

sodass wir einen Erwartungswert wie gehabt kurz durch die Gleichung

$$\langle A(t) \rangle = \int A(\phi, t) \rho_{\text{kan}}(\phi, T, \tilde{x}) d\Gamma \quad (6.3)$$

darstellen können. Ähnlich der Darstellung in 3.3.2 auf Seite 36 der mikrokanonischen Verteilung findet sich somit

$$\begin{aligned} \rho_{\text{kan}}(\phi, T, \tilde{x}) &= \frac{1}{\Omega_{\text{Ges}}(E_{\text{Ges}}, \tilde{x})} \cdot \int \Theta(E_{\text{Ges}} - H(\phi, \tilde{x}) - H_{\text{Bad}}(\phi_{\text{Bad}})) \\ &\quad \cdot \Theta(H(\phi, \tilde{x}) + H_{\text{Bad}}(\phi_{\text{Bad}}) - E_{\text{Ges}} + \delta E) d\Gamma_{\text{Bad}} \end{aligned}$$

für die **kanonische Verteilung**. Mit der Zustandssumme (3.8) von Seite 43 folgt dann schließlich

$$\rho_{\text{kan}}(\phi, T, \tilde{x}) = \frac{\Omega_{\text{Bad}}(E_{\text{Ges}} - H(\phi, \tilde{x}))}{\Omega_{\text{Ges}}(E_{\text{Ges}}, \tilde{x})} = \frac{\exp\left(\frac{1}{k} S_{\text{Bad}}(E_{\text{Ges}} - H(\phi, \tilde{x}))\right)}{\exp\left(\frac{1}{k} S_{\text{Ges}}(E_{\text{Ges}}, \tilde{x})\right)} = e^{-\frac{1}{k} S(E, \tilde{x}) + R}$$

mit dem R -Term als Abkürzung für

$$\begin{aligned} R &:= \frac{1}{k} S_{\text{Bad}}(E_{\text{Ges}} - H(\phi, \tilde{x})) - \frac{1}{k} S_{\text{Bad}}(E_{\text{Bad}}) \\ &= \frac{1}{k} \frac{\partial S_{\text{Bad}}}{\partial E_{\text{Bad}}} (E - H(\phi, \tilde{x})) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{k} \frac{\partial^2 S_{\text{Bad}}}{\partial E_{\text{Bad}}^2} (E - H(\phi, \tilde{x}))^2\right) . \end{aligned}$$

Es gilt nach Gleichung (4.24) von Seite 70 durch die Extensivität der Entropie $S_{\text{Bad}} \propto N_{\text{Bad}}$, und nach Abschnitt 3.6.3 auf Seite 53 ist $E_{\text{Bad}} \propto N_{\text{Bad}}$. Zudem ist $E \propto N$ der Erwartungswert der Subsystem-Hamilton-Funktion $H(\phi, \tilde{x})$ und die Differenz $E - H(\phi, \tilde{x})$ eine innere Variable mit Mittelwert Null und einer Fluktuation in der Größenordnung $\mathcal{O}(\sqrt{n})$.

Somit ist der letzte Term der obigen R -Gleichung proportional $\frac{N}{N_{\text{Bad}}}$ und deshalb vernachlässigbar, da das Bad wesentlich größer als das System ist. Mit obiger Darstellung (6.2) folgt

$$\frac{\partial S_{\text{Bad}}}{\partial E_{\text{Bad}}} = \frac{1}{T_{\text{Bad}}} = \frac{1}{T} ,$$

und damit gilt für die kanonische Verteilung

$$\rho_{\text{kan}}(\phi, T, \tilde{x}) = \exp\left(-\frac{1}{k}S(E, \tilde{x}) + \frac{1}{kT}(E - H(\phi, \tilde{x}))\right) \Big|_{E=E(T, \tilde{x})}.$$

Der Kürze und des besseren Verständnisses wegen, stellen wir diesen Term in der Form

$$\rho_{\text{kan}}(\phi, T, \tilde{x}) = \frac{e^{-\beta H(\phi, \tilde{x})}}{Z(T, \tilde{x})} \quad \text{mit} \quad \beta := \frac{1}{kT}$$

dar, wobei β die **inverse thermische Energie** angibt. Das Objekt ρ_{kan} wir dann (genau wie das mikrokanonische Äquivalent) nach Boltzmann und Gibbs als **kanonische Verteilung, Dichte, Gesamtheit, Schar** oder **Ensemble** bezeichnet. Aufgrund der Normierungsbedingung

$$\int \rho_{\text{kan}}(\phi, T, \tilde{x}) d\Gamma = 1 \quad \implies \quad Z(T, \tilde{x}) = \int e^{-\beta H(\phi, \tilde{x})} d\Gamma$$

wird Z als **kanonische Zustandssumme** oder **Zustandsintegral** bezeichnet, für die im wesentlichen die gleichen Eigenschaften gelten, die auch für die bisherige Zustandssumme Ω galten, wie wir sogleich zeigen.

Verwendet man die Legendre-Transformation der freien Energie (vgl. 5.4.2 auf Seite 76)

$$F(T, \tilde{x}) = E(S, \tilde{x}) - TS|_{S=S(T, \tilde{x})} = E - TS(E, \tilde{x})|_{E=E(T, \tilde{x})}$$

und die normierungsbedingte Gleichheit

$$\int \rho_{\text{kan}}(\phi, T, \tilde{x}) d\Gamma = 1 = e^{\frac{1}{kT}(E - TS(E, \tilde{x}))} \Big|_{E=E(T, \tilde{x})} \cdot \underbrace{\int e^{-\beta H(\phi, \tilde{x})} d\Gamma}_{Z(T, \tilde{x})},$$

dann folgt für die **freie Energie** die Darstellung

$$F(T, \tilde{x}) = -kT \ln Z(T, \tilde{x}) \tag{6.4}$$

mithilfe der neuen kanonische Zustandssumme. Wie oben in Gleichung (6.3) schon erwähnt, können wir mit $\rho_{\text{kan}}(\phi, T, \tilde{x})$ auch die **Erwartungswerte** in der alten Form

$$\langle A(t) \rangle = \int A(\phi, t) \rho_{\text{kan}}(\phi, T, \tilde{x}) d\Gamma = \frac{\int A(\phi, t) e^{-\beta H(\phi, t)} d\phi}{\int e^{-\beta H(\phi, t)} d\phi} \tag{6.5}$$

schreiben. Damit hätten wir grundlegende Herleitung des klassischen kanonischen Formalismus bereits abgeschlossen.

Der quantenmechanische Fall lässt sich dann wieder mithilfe des Übersetzungsschlüssels

$$\int \dots d\Gamma = \int \dots c d\phi \quad \longleftrightarrow \quad \text{Sp}(\dots)$$

ähnlich wie auf Seite 44 behandeln. Dabei ist $\hat{H}(\tilde{x}) : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ der System-Hamilton-Operator, $\text{Sp}(\dots)$ die Spur über eine beliebige Orthonormalbasis von \mathcal{H} , und $\hat{A}(t) : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ eine beliebige quantenmechanische Systemobservable.

Nach dem „Ausspuren des Bades“ erhält man dann das darstellungsfreie Resultat

$$\hat{\rho}_{\text{kan}}(T, \tilde{x}) = \frac{e^{-\beta \hat{H}(\tilde{x})}}{Z(T, \tilde{x})}$$

für das quantenmechanische Äquivalent der kanonischen Dichteverteilung, welches dann als **kanonischer Dichteoperator**, **Dichtematrix**, **Gesamtheit**, **Schar** oder **Ensemble** bezeichnet wird. Die Normierungsbedingung - die zugleich die **quantenmechanische kanonische Zustandssumme** bestimmt - lautet im quantenmechanischen Fall

$$\text{Sp}(\hat{\rho}_{\text{kan}}(T, \tilde{x})) = 1 \quad \implies \quad Z(T, \tilde{x}) = \text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}(\tilde{x})}) .$$

Dann gilt analog zum kanonischen Formalismus der klassischen Mechanik

$$F(T, \tilde{x}) = -kT \ln Z(T, \tilde{x})$$

für die **freie Energie** und für den **Erwartungswert** einer quantenmechanischen Systemobservablen folglich

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \text{Sp}(\hat{A}(t) \hat{\rho}_{\text{kan}}(T, \tilde{x})) . \quad (6.6)$$

In der **Energiedarstellung** gilt für das kanonische Ensemble

$$\hat{\rho}_{\text{kan}}(T, \tilde{x}) = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n(\tilde{x})}}{Z(T, \tilde{x})} |n(\tilde{x})\rangle \langle n(\tilde{x})| \quad \text{mit} \quad Z(T, \tilde{x}) = \sum_n e^{-\beta E_n(\tilde{x})} ,$$

sodass sich der Erwartungswert einer Observablen in Energiedarstellung durch

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \sum_n \langle n(\tilde{x}) | \hat{A}(t) | n(\tilde{x}) \rangle \frac{e^{-\beta E_n(\tilde{x})}}{Z(T, \tilde{x})}$$

formulieren lässt. Eine klassische Energiedarstellung ist auch im kanonischen Formalismus ungebräuchlich, vgl. auch den Abschnitt 3.3.8 auf Seite 43 über das Integrationsmaß.

Es bleibt jetzt eigentlich nur die Frage, wozu genau wir überhaupt all diese Betrachtungen durchgeführt haben, die zwar keine großen Ideen benutzen, aber vergleichsweise umfangreich sind. Die Antwort darauf ist recht einfach: Wir haben uns durch den kanonischen Formalismus eine mathematische Umgebung geschaffen, in der sich Systeme im Wärmebad besonders einfach behandeln lassen. Später werden wir im großkanonischen Formalismus noch ein wenig weiter gehen.

Bemerkung: • *Der kanonische Formalismus ist unabhängig von jeglicher Badeigenschaft außer der Temperatur T , sodass der kanonische Formalismus eine mathematische Umgebung für die Betrachtung von Systemen im Kontakt mit Wärmebädern liefert.*

- Die einzigen beiden Voraussetzungen, die wir eingangs gefordert hatten, waren
 - eine schwache Kopplung zwischen Bad und System,
 - das Bad ist wesentlich größer als das eigentlich betrachtete Subsystem.

Durch entsprechende Gegenbeispiele kann man zeigen, dass ohne diese beiden Voraussetzungen der kanonische Formalismus in der Tat ungültig ist.

- Die Anzahl der Systemfreiheitsgrade muss nicht notwendigerweise groß sein, lediglich das Verhältnis zwischen Bad und System muss stimmen.
- Im Prinzip findet sich hier nichts Neues gegenüber dem mikrokanonischen Formalismus (der kanonische Formalismus wurde schließlich aus eben diesem abgeleitet), aber in der Praxis ist der kanonische oft bequemer anzuwenden.

- Es gilt die Ergodenhypothese $\langle A \rangle = \bar{A}$, wobei $\langle A \rangle$ nach „Ausintegrieren“ bzw. „Ausspuren“ des Bades durch Gleichung (6.5) bzw. im quantenmechanischen Fall durch (6.6) gegeben ist.

Im letzten Abschnitt über den großkanonischen Formalismus werden wir neben einem Wärmereservoir dann auch noch ein Teilchenreservoir in das Bad integrieren, sodass ein weiterer Austausch möglich ist. Folglich werden dann die Erwartungswerte nochmal eine neue Bedeutung bekommen.

6.2. Anwendungen, Beispiele und Folgerungen

6.2.1. Entropie

Im neuen kanonischen Formalismus gilt sowohl klassisch wie auch quantenmechanisch die Gleichung für den Erwartungswert, den wir bisher als **Entropie** definiert hatten,

$$\langle -k \ln \rho_{\text{kan}}(T, \tilde{x}) \rangle = \langle k(\beta H(\tilde{x}) + \ln Z(T, \tilde{x})) \rangle = k \ln Z(T, \tilde{x}) + \frac{1}{T} E(T, \tilde{x}) . \quad (6.7)$$

Verwendet man nun weiter den Zusammenhang (6.4) zwischen freier Energie und der kanonischen Zustandssumme, so folgt

$$k \ln Z = -\frac{F}{T} = -\frac{E - ST}{T} = -\frac{E}{T} + S$$

und damit können wir die Entropie nach Gibbs auch im kanonischen Formalismus in völliger Analogie zur mikrokanonischen Gleichung (4.2) von Seite 55 durch

$$S(T, \tilde{x}) := -k \langle \ln \rho_{\text{kan}}(T, \tilde{x}) \rangle$$

definieren. Zusammen mit der obigen Erwartungswertgleichung (6.7) folgt außerdem

$$S(T, \tilde{x}) = k \ln Z(T, \tilde{x}) + \frac{1}{T} E(T, \tilde{x}) ,$$

was eine gewisse Ähnlichkeit zur Definitionsgleichung (4.1) der Entropie nach Boltzmann aufweist - effektiv kommt durch das Wärmebad also der $\frac{1}{T} E(T, \tilde{x})$ -Term in der Gleichung hinzu.

6.2.2. Quantenteilchen mit vernachlässigbarer Wechselwirkung

Betrachten wir nun N unterscheidbare quantenmechanische Teilchen, zwischen denen nur eine vernachlässigbare Wechselwirkung herrscht, wobei es egal ist, ob diese identisch oder verschieden sind. Da die Wechselwirkung vernachlässigbar ist, lässt sich der zugehörige Hilbertraum als direktes Tensorprodukt

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_N = \bigotimes_{i=1}^N \mathcal{H}_i$$

schreiben. Die äußeren Parameter sind durch $\tilde{x} = (\tilde{x}_1, \dots, \tilde{x}_N)$ spezifiziert, und der Hamilton-Operator ist mit

$$\hat{H}(\tilde{x}) = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i(\tilde{x}_i)$$

durch die Summe aller Einteilchen-Operatoren gegeben. Die Einteilchen-Energien erfüllen zudem die Eigenwertgleichungen

$$\hat{H}_i(\tilde{x}_i)|n_i(\tilde{x}_i)\rangle_i = E_{n_i}^{(i)}(\tilde{x}_i)|n_i(\tilde{x}_i)\rangle_i$$

für $n_i = 0, 1, 2, \dots$ und $i = 0, \dots, N$. Zudem bildet die Menge dieser Energieeigenvektoren $\{|n_i(\tilde{x}_i)\rangle_i\}$ für ein festes i jeweils eine Orthonormalbasis des zugehörigen Einteilchen-Hilbertraums \mathcal{H}_i , sodass $\{|n_1(\tilde{x}_1), \dots, n_N(\tilde{x}_N)\rangle\}$ eine Orthonormalbasis von \mathcal{H} ist.

Für das System sind dann $\{|n_1(\tilde{x}_1), \dots, n_N(\tilde{x}_N)\rangle\}$ zugleich die Energieeigenzustände, und es gilt die Eigenwertgleichung

$$\hat{H}(\tilde{x})|n_1(\tilde{x}_1), \dots, n_N(\tilde{x}_N)\rangle = \left(\sum_{i=1}^N E_{n_i}^{(i)}(\tilde{x}_i) \right) |n_1(\tilde{x}_1), \dots, n_N(\tilde{x}_N)\rangle .$$

Somit gelangt man in der Energiedarstellung der quantenmechanischen Zustandssumme für das betrachtete System zu der Gleichung

$$\begin{aligned} Z(T, \tilde{x}) &= \sum_{n_1, \dots, n_N} \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N E_{n_i}^{(i)}(\tilde{x}_i) \right) \\ &= \underbrace{\sum_{n_1} e^{-\beta E_{n_1}^{(1)}(\tilde{x}_1)}}_{Z_1(T, \tilde{x}_1)} \cdot \underbrace{\sum_{n_2} e^{-\beta E_{n_2}^{(2)}(\tilde{x}_2)}}_{Z_2(T, \tilde{x}_2)} \cdots \underbrace{\sum_{n_N} e^{-\beta E_{n_N}^{(N)}(\tilde{x}_N)}}_{Z_N(T, \tilde{x}_N)} = \prod_{i=1}^N Z_i(T, \tilde{x}_i) \end{aligned}$$

und für das kanonische Ensemble folgt damit eine ähnliche Form

$$\rho_{\text{kan}}(T, \tilde{x}) = \frac{e^{-\beta \hat{H}(\tilde{x})}}{Z(T, \tilde{x})} = \frac{\prod_i e^{-\beta \hat{H}_i(\tilde{x}_i)}}{\prod_i Z_i(T, \tilde{x}_i)} = \prod_{i=1}^N \hat{\rho}_{\text{kan}}^{(i)}(T, \tilde{x}_i) ,$$

wobei für die kanonischen Einzel-Ensembles wiederum

$$\hat{\rho}_{\text{kan}}^{(i)}(T, \tilde{x}_i) = \frac{e^{-\beta \hat{H}_i(\tilde{x}_i)}}{Z_i(T, \tilde{x}_i)}$$

gilt. Aus dem **Zerfall der Gesamt-Zustandssumme** $Z(T, \tilde{x})$ in das Produkt der Einteilchen-Zustandssummen $Z_i(T, \tilde{x}_i)$ folgt durch die Logarithmenregeln zudem für die freie Energie

$$F(T, \tilde{x}) = -kT \ln Z(T, \tilde{x}) = \sum_{i=1}^N F_i(T, \tilde{x}_i) \quad \text{mit} \quad F_i(T, \tilde{x}_i) = -kT \ln Z_i(T, \tilde{x}_i) .$$

Kurz gesagt ist das ganze Problem, das wir betrachten, auf ein Einteilchen-Problem reduzierbar. Hier sieht man bereits einen schönen Vorteil des kanonischen Formalismus.

Bemerkung: • Für klassischen Systeme kann man völlig analog vorgehen, wobei die konkrete Durchführung sogar einfacher ist. Man gelangt zu den gleichen Resultaten einer Produkt- und Summen-Darstellung für $Z(T, \tilde{x})$, $\rho_{\text{kan}}(\phi, T, \tilde{x})$ und $F(T, \tilde{x})$.

- Betrachtet man ununterscheidbare Teilchen, so kommen wieder die zusätzlichen kombinatorischen Faktoren hinzu. Für klassische System ist dies offensichtlich durch Vorfaktoren gelöst, für echte Quantensysteme aber ist die Sache komplizierter, sodass der großkanonische Formalismus wesentlich praktischer ist.
- Für N nicht miteinander wechselwirkende Teilsysteme statt Teilchen kann man genauso vorgehen, bis auf die kombinatorischen Faktoren bei ununterscheidbaren Teilchen.

6.2.3. Allgemeines klassisches System

Analog zu Abschnitt 4.3 auf Seite 58 betrachten wir ein klassisches System mit der Hamilton-Funktion

$$H(\phi, \tilde{x}) = T + V = \sum_{i=1}^N \frac{(\vec{p}_i - q_i^{\text{el}} \vec{A}(\vec{x}_i))^2}{2m_i} + V(\tilde{q}, \tilde{x}),$$

wobei wir den Zustandsvektor ϕ wieder als $\phi = (\tilde{q}, \tilde{p}) = (\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ interpretieren und die \tilde{x} die äußeren Parameter spezifizieren, die aber nur in das Potential $V(\tilde{q}, \tilde{x})$ einfließen - \vec{x}_i hat also nichts mit \tilde{x} zu tun. Dann gilt für die Zustandssumme in der klassischen Energiedarstellung

$$\begin{aligned} Z(T, \tilde{x}) &= \int e^{-\beta H(\phi, \tilde{x})} d\Gamma = \int ce^{-\beta T(\phi)} e^{-\beta V(\phi, \tilde{x})} d\phi \\ &= \int ce^{-\beta V(\tilde{q}, \tilde{x})} \underbrace{\int \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{(\vec{p}_i - q_i^{\text{el}} \vec{A}(\vec{x}_i))^2}{2m_i}\right) d\tilde{p}}_{I_2} d\tilde{q}. \end{aligned}$$

Das zweite Integral I_2 lässt sich ähnlich wie in 4.3 mithilfe einer Koordinatentransformation

$$\tilde{p} \mapsto \tilde{y}(\tilde{p}) = (\tilde{y}_1, \dots, \tilde{y}_N) \quad \text{mit} \quad \tilde{y}_i := \frac{\vec{p}_i - q_i^{\text{el}} \vec{A}(\vec{x}_i)}{\sqrt{\frac{2m_i}{\beta}}}$$

lösen, wobei für die Determinante der Jacobi-Matrix dann

$$\left| \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{y}} \right| = \det \left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{y}} \right) = \prod_{i=1}^N \sqrt{\frac{2m_i}{\beta}}^3$$

gilt. Damit erhalten wir dann für das zweite Integral

$$I_2 = \int \left| \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{y}} \right| \exp\left(-\sum_{i=1}^N \tilde{y}_i^2\right) d\tilde{y} = \prod_{i=1}^N \sqrt{\frac{2m_i}{\beta}}^3 \int \exp\left(-\sum_{i=1}^N \tilde{y}_i^2\right) d\tilde{y} = \prod_{i=1}^N \left(\frac{2\pi m_i}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}},$$

es ist also von \tilde{q} bzw. \vec{A} unabhängig. Für die Zustandssumme erhalten wir schließlich

$$Z(T, \tilde{x}) = \left(\prod_{i=1}^N \lambda_i^{-3} \right) \int \tilde{c} e^{-\beta V(\tilde{q}, \tilde{x})} d\tilde{q},$$

wobei das neu auftauchende Objekt

$$\lambda_i := \frac{h}{\sqrt{2\pi k T m_i}}$$

die sogenannte **thermische de Broglie-Wellenlänge** ist, und

$$\tilde{c} := c \cdot h^{3N} = \frac{1}{\prod_k N_k!}$$

ein **rein kombinatorischer Vorfaktor**.

6.2.4. Quantenmechanische eindimensionale Oszillatoren

Zunächst betrachten wir nur einen einzelnen eindimensionalen quantenmechanischen Oszillator mit der Frequenz ω und ohne äußere Parameter \tilde{x} . Aus der Quantenmechanik wissen wir, dass für das Energiespektrum dann

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

gilt. Die Zustandssumme lässt sich folglich in der Energiedarstellung mithilfe der geometrischen Reihe und der Sinus hyperbolicus-Funktion zu

$$\begin{aligned} Z(T) &= \sum_n e^{-\beta E_n} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\ &= \frac{1}{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} \end{aligned}$$

angeben. Für N identische und anhand ihrer Ruheposition unterscheidbare Oszillatoren folgt dann mit der Produktregel aus dem zweiten Beispiel und $\tilde{x} = N$

$$Z(T, N) = \left[2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \right]^{-N}$$

und mit der Gleichung $F(T, \tilde{x}) = -kT \ln Z(T, \tilde{x})$ der freien Energie somit

$$F(T, N) = -kT \ln Z(T, N) = kTN \ln \left(2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \right) .$$

6.2.5. Klassisches ideales Gas

Wir betrachten wie in Abschnitt 4.2 auf Seite 56 ein Volumen V mit N ununterscheidbaren Teilchen, die äußeren Parameter sind also durch $\tilde{x} = \{V, N\}$ gegeben. Für die Hamilton-Funktion gilt dann

$$H(\phi, \tilde{x}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N W(\vec{x}_i) \quad \text{mit} \quad W(\vec{x}) = \begin{cases} 0 & : \vec{x} \in V \\ \infty & : \text{sonst} \end{cases} .$$

Mit der Produktformel und der thermischen de Broglie-Wellenlänge des dritten Beispiels folgt dann für die Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z(T, \tilde{x}) &= \left(\prod_{i=1}^N \lambda_i^{-3} \right) \int \tilde{c} e^{-\beta V(\tilde{q}, \tilde{x})} d\tilde{q} = \frac{1}{\lambda^{3N} \cdot N!} \prod_{i=1}^N \underbrace{\int_V e^{-\beta W(\vec{x}_i)} d\vec{x}_i}_V \\ \iff Z(T, V, N) &= \frac{V^N}{\lambda^{3N} \cdot N!} \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi kTm}} . \end{aligned}$$

Verwenden wir nun die Stirling-Näherungsformel der Fakultät

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \cdot N^N \cdot e^{-N + \mathcal{O}(1/N)}$$

und die Gleichung der freien Energie aus der Zustandssumme, so folgt für diese

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) = -kTN \left[\ln \left(\frac{V}{\lambda^3 N} + 1 \right) \right] .$$

6.2.6. Klassisches ideales Gas im Schwerfeld

Wir versuchen nun, ein klassisches ideales Gas in einem realistischeren Rahmen zu betrachten, d.h. wir wollen der **Einfluß der Schwerkraft** auf die Gasatome berücksichtigen. Man verwendet dazu kartesische Koordinaten $\vec{x} = (x, y, z)$. Außerdem bezeichne $A(z)$ die Querschnittsfläche des zugänglichen Gesamtvolumens in der Höhe z , sodass wir das Gesamtvolumen prinzipiell durch

$$V = \int A(z) dz$$

ausdrücken können. Durch $\tilde{x} = \{[A(z)], N\}$ können wir die für uns wichtige Information der Form des Volumens durch überabzählbar viele äußere Parameter spezifizieren. Die Hamiltonfunktion ist dann ähnlich wie im Fall freier Teilchen, lediglich das Schwerfeld kommt in den Potentialterm hinzu:

$$H(\phi, \tilde{x}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \tilde{W}(\vec{x}_i) \quad \text{mit} \quad \tilde{W}(\vec{x}) = \begin{cases} mgz & : \vec{x} \in V \\ \infty & : \text{sonst} \end{cases} .$$

Dann ergibt sich ähnlich wie im fünften Beispiel für die Zustandssumme

$$Z(T, \tilde{x}) = \frac{1}{\lambda^{3N} \cdot N!} \prod_{i=1}^N \int e^{-\beta \tilde{W}(\vec{x}_i)} d\vec{x}_i = \frac{1}{\lambda^{3N} \cdot N!} \prod_{i=1}^N \int A(z) e^{-\beta mgz} dz$$

und somit folgt für die freie Energie des Systems

$$F(T, [A(z)], N) = -kTN \left[\ln \left(\frac{1}{\lambda^{3N}} \int A(z) e^{-\beta mgz} dz \right) + 1 \right] .$$

Man betrachte nun eine kleine Variation $\delta A(z)$ der Querschnittsfläche, wobei $\delta A(z) \neq 0$ nur in der Nähe eines beliebigen, aber festen $\tilde{z} \in [z_{\min}, z_{\max}]$ ist. Für die Volumenänderung gilt dann

$$\delta V = \int \delta A(z) dz$$

und analog für die Änderung der freien Energie durch Variationsrechnung

$$\delta F = -kTN \underbrace{\left(\int \delta A(z) e^{-\beta mgz} dz \right)}_{I_1} \left(\int A(z) e^{-\beta mgz} dz \right)^{-1} ,$$

wobei für die erste Integralklammer

$$I_1 = \int \delta A(z) e^{-\beta mgz} dz = \int \delta A(z) e^{-\beta mg\tilde{z}} dz = e^{-\beta mg\tilde{z}} \delta V$$

gilt. Mit der thermischen Zustandsgleichung aus Abschnitt 4.7 (siehe Seite 65) ist dann

$$\frac{\delta F}{\delta V} = -p(\tilde{z})$$

der Druck in der Höhe \tilde{z} und $p(z) = p_0 e^{-\beta mgz}$ entspricht der **barometrischen Höhenformel**.

6.2.7. Weitere Beispiele

Es gibt unzählige weitere Beispiele, die man im Rahmen des kanonischen Formalismus betrachten könnte - leider aber sprengen diese die vorhandene Vorlesungszeit. Bei Gelegenheit sollte man sich aber die folgenden Beispiele in der entsprechenden Literatur durchlesen:

- Für klassische Systeme erhält man mit dem kanonischen Formalismus für die **Maxwell-Verteilung**, die **Äquipartition** und den **Virialsatz** dieselben Resultate wie in 4.8 auf Seite 66, aber die Herleitung ist einfacher. Quantenmechanische Gegenstücke existieren aber außer für den Virialsatz nicht.
- Wichtige weitere Beispiele sind quantenmechanische Zwei-Niveau-Systeme, klassische ideale Gase mit inneren Freiheitsgraden, usw.

6.3. Das klassische Fluktuations-Dissipations-Theorem

Mit dem kanonischen Formalismus wollen wir nun auf das Fluktuations-Dissipations-Theorem eingehen, das wir bereits auf Seite 79 erwähnt hatten. Dazu betrachten wir die „Hilfs-Hamilton-Funktion“

$$\tilde{H}(\phi, \tilde{x}, y) := H(\phi, \tilde{x}) - yA(\phi) , \quad (6.8)$$

in der $H(\phi, \tilde{x})$ das ungestörte System mit

$$\rho_{\text{kan}}(\phi, T, \tilde{x}) = \frac{e^{-\beta H(\phi, \tilde{x})}}{Z(T, \tilde{x})} ,$$

$A(\phi)$ eine beliebige Phasenraumfunktion (die Arbeitskoordinate) und y ein Hilfsparameter (die Kraftkoordinate) seien, sodass $-yA(\phi)$ eine **Störung der Hamilton-Funktion** darstellt. Kurz gesagt beschreibt Gleichung (6.8) also ein System unter Einwirkung einer äußeren Störkraft y . Der zugehörige **lineare Antwortkoeffizient** bzw. die (**Nullfeld-**)**Suszeptibilität** ist

$$\chi := \left. \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial y} \right|_{y=0} .$$

Um diese Definition und Konstruktion zu veranschaulichen, betrachten wir ein kleines Beispiel.

Beispiel: Sei y ein vorgegebener Druck (bzw. die Kraft auf einen Kolben) und A das Volumen (bzw. die Position des Kolbens) in Form einer inneren Variable. Dann ist χ äquivalent zum isothermen Kompressibilitäts-Koeffizienten

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} .$$

Wir werden aber nicht weiter auf dieses konkrete Beispiel eingehen.

Für die freie Energie des so gestörten Systems gilt

$$\tilde{F}(T, \tilde{x}, y) = -kT \ln \underbrace{\int e^{-\beta H(\phi, \tilde{x})} e^{\beta y A(\phi)} d\Gamma}_{\tilde{Z}(T, \tilde{x}, y)} = -kT \ln \int Z(T, \tilde{x}) \rho_{\text{kan}}(\phi, T, \tilde{x}) e^{\beta y A(\phi)} d\Gamma$$

sodass für die partielle Ableitung nach y

$$\left. \frac{\partial \tilde{F}(T, \tilde{x}, y)}{\partial y} \right|_{y=0} = -kT \left. \frac{\int \beta A(\phi) \rho_{\text{kan}}(\phi, T, \tilde{x}) e^{\beta y A(\phi)} d\Gamma}{\int \rho_{\text{kan}}(\phi, T, \tilde{x}) e^{\beta y A(\phi)} d\Gamma} \right|_{y=0} = -\langle A \rangle \Big|_{y=0}$$

folgt, sowie analog für die zweite Ableitung

$$\left. \frac{\partial^2 \tilde{F}(T, \tilde{x}, y)}{\partial y^2} \right|_{y=0} = \dots = -\beta \underbrace{(\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2)}_{\sigma^2} \Big|_{y=0} .$$

Bemerkung: Betrachtet man weitere partielle Ableitungen, so erhält man entsprechend höhere Kumulanten. Konkret gilt also

$$\chi = \left. \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial y} \right|_{y=0} = - \left. \frac{\partial^2 \tilde{F}(T, \tilde{x}, y)}{\partial y^2} \right|_{y=0} = \frac{1}{kT} (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2) \Big|_{y=0}$$

Die lineare Antwort auf eine äußere Kraft ist also „ $\frac{1}{kT} \times$ Varianz der thermischen Zufallsfluktuationen bei verschwindender Kraft“. Dies ist das sogenannte **Fluktuations-Dissipations-Theorem** (FDT). Weniger gebräuchliche - aber zutreffendere - Bezeichnungen sind **Fluktuations-Response-Theorem**, oder einfach nur **Fluktuations-Theorem**.

Wie man durch die zweiten partiellen Ableitungen oben gesehen hat, sind die Stabilitätsbedingungen somit tatsächlich eng mit der Positivität von Varianzen innerer Zustandsvariablen verknüpft (vgl. Seite 79).

7. Großkanonischer Formalismus

Im abschließendes Kapitel wollen wir nun noch den großkanonischen Formalismus einführen. Prinzipiell entspricht dieser einer erweiterten Version des kanonischen Formalismus, den wir im vorigen Kapitel behandelt haben, daher auch die Bezeichnung. Die Herleitung verläuft dabei größtenteils analog zur Herleitung des kanonischen Formalismus ab Seite 88, weshalb die folgenden Details recht kurz ausgeführt werden und der Schwerpunkt insbesondere auf Quantensystemen liegt.

7.1. Herleitung

Wir betrachten nun ein Gesamtsystem, dass aus dem eigentlich interessierenden Subsystem und einem Bad zusammengesetzt ist. Anders als im vorigen Kapitel ist das Bad diesmal nicht nur ein Wärme-Reservoir, sondern hält auch Teilchen bereit. Das Gesamtsystem sei auch hier isoliert, irreduzibel und befinde sich im thermodynamischen Gleichgewicht.

***Beispiel:** Ein Beispiel eines derartigen Gesamtsystems findet sich etwa bei elektrischen Leitern, wo die Teilchen gerade die ladungstragenden Elektronen sind, und das Bad den Zuleitungen entspricht.*

Im Folgenden wollen wir nur den wichtigsten Fall einer einzigen Sorte ununterscheidbarer Teilchen betrachten. Die schwache Kopplung ist wieder eine wichtige Voraussetzung, die für die weiteren Ausführungen unbedingt erfüllt sein muss. Es gilt dann wieder

$$T_{\text{Ges}} = T = T_{\text{Bad}} \quad \text{und} \quad \mu_{\text{Ges}} = \mu = \mu_{\text{Bad}} ,$$

wir bekommen also noch die Ausgeglichenheit des chemischen Potentials als Folgerung hinzu. Diesmal sind **Gesamtteilchenzahl** N_{Ges} und **Gesamtenergie** E_{Ges} die äußeren Parameter, während N und N_{Bad} sowie die System- und Badenergie E und E_{Bad} innere Variablen sind.

Im Folgenden bezeichnen wir nun mit \bar{N} und \bar{N}_{Bad} sowie E und E_{Bad} die Erwartungswerte der entsprechenden inneren Variablen.¹ Außerdem sollen dann die Nebenbedingungen

$$N + N_{\text{Bad}} = \bar{N} + \bar{N}_{\text{Bad}} = N_{\text{Ges}} \quad \text{und} \quad E + E_{\text{Bad}} = E_{\text{Ges}}$$

erfüllt sein. Dann gilt analog zum vorigen Kapitel für die Gesamtentropie

$$S_{\text{Ges}}(E_{\text{Ges}}, \tilde{x}, N_{\text{Ges}}) = S(E, \tilde{x}, \bar{N}) + S_{\text{Bad}}(E_{\text{Bad}}, \bar{N}_{\text{Bad}}) ,$$

wobei \tilde{x} die Systemparameter angibt - man beachte, dass die Teilchenzahl N nicht zu diesen gehört, da sie eine innere Variable ist. Die Badparameter nehmen wir wieder als fest an.

Analog zu Gleichung (6.2) von Seite 89 kann man auch die Temperatur T und das chemische Potential μ anstelle der Gesamtenergie E_{Ges} und Gesamtteilchenzahl N_{Ges} als unabhängige

¹Zuvor haben wie diese Erwartungswerte mit N und N_{Bad} bezeichnet.

Variablen betrachten, d.h. T und μ sind dann durch das Bad vorgegeben, während E_{Ges} , N_{Ges} , usw. Zustandsfunktionen sind, insbesondere gilt dann

$$E = E(T, \tilde{x}, \mu) \quad \text{und} \quad \bar{N} = \bar{N}(T, \tilde{x}, \mu) . \quad (7.1)$$

In der Praxis ist das chemische Potential μ allerdings schwer zu betrachten, ähnlich wie die Entropie S , und deshalb nur schwierig vorzugeben. Dann kann man ebenso gut $\langle N \rangle$ als vorgegeben betrachten, und μ stillschweigend als Funktion von T , \tilde{x} und \bar{N} auffassen.

Um nun weitere Betrachtungen tätigen zu können, muss das System zunächst im Rahmen der Quantenmechanik modelliert werden.

7.1.1. Quantenmechanische Modellierung

Es bezeichne \mathcal{H}_N den Hilbertraum des betrachteten Systems, wenn sich N Teilchen darin befinden. Der zugehörige Hamilton-Operator ist in Energie- bzw. Spektraldarstellung dann durch

$$\hat{H}_N(\tilde{x}) = \sum_n E_n(\tilde{x}, N) |n(\tilde{x})\rangle_N \langle n(\tilde{x})| : \mathcal{H}_N \longrightarrow \mathcal{H}_N \quad \text{für} \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

gegeben. Außerdem sei mit $\mathcal{H}_N^{\text{Bad}}$ der Hilbertraum des Bades bezeichnet, falls sich $N_{\text{Ges}} - N$ Teilchen in diesem befinden. Der Bad-Hamilton-Operator ist durch

$$\hat{H}_N^{\text{Bad}} = \sum_m E_m(N) |m\rangle_N^{\text{Bad}} \langle m| : \mathcal{H}_N^{\text{Bad}} \longrightarrow \mathcal{H}_N^{\text{Bad}} \quad \text{für} \quad m = 0, 1, 2, \dots$$

definiert. Der Gesamt-Hilbertraum ist - sofern sich N Teilchen im System und $N_{\text{Ges}} - N$ Teilchen im Bad befinden - durch das Tensorprodukt

$$\mathcal{H}_N^{\text{Ges}} := \mathcal{H}_N \otimes \mathcal{H}_N^{\text{Bad}}$$

definiert, für das eine Orthonormalbasis in Form von

$$\{|n(\tilde{x}), m\rangle_N^{\text{Ges}} := |n(\tilde{x})\rangle_N |m\rangle_N^{\text{Bad}} : n, m = 0, 1, 2, \dots\}$$

existiert. Der Gesamt-Hamilton-Operator schließlich ist als die Summe

$$\hat{H}_N^{\text{Ges}} := \hat{H}_N(\tilde{x}) + \hat{H}_N^{\text{Bad}} : \mathcal{H}_N^{\text{Ges}} \longrightarrow \mathcal{H}_N^{\text{Ges}}$$

erklärt, die wir in der eigentlich wichtige Energiedarstellung auch als

$$\hat{H}_N^{\text{Ges}} = \sum_{n,m} (E_n(\tilde{x}, N) + E_m^{\text{Bad}}(N)) |n(\tilde{x}), m\rangle_N^{\text{Ges}} \langle n(\tilde{x}), m|$$

darstellen können. Die Wechselwirkungsterme \hat{H}_N^{ww} sind dabei aufgrund der vorausgesetzten schwachen Kopplung vernachlässigbar, sodass sie im eh schon relativ umfangreichen Formalismus nicht mehr auftauchen. Um nun den Teilchenaustausch zwischen Bad und System zuzulassen, erklärt man abschließend noch den Hilbertraum des Gesamtsystems als die „orthogonale Summe“ bzw. direkte Summe

$$\mathcal{H}_{\text{Ges}} := \bigoplus_{N=0}^{N_{\text{Ges}}} \mathcal{H}_N^{\text{Ges}} ,$$

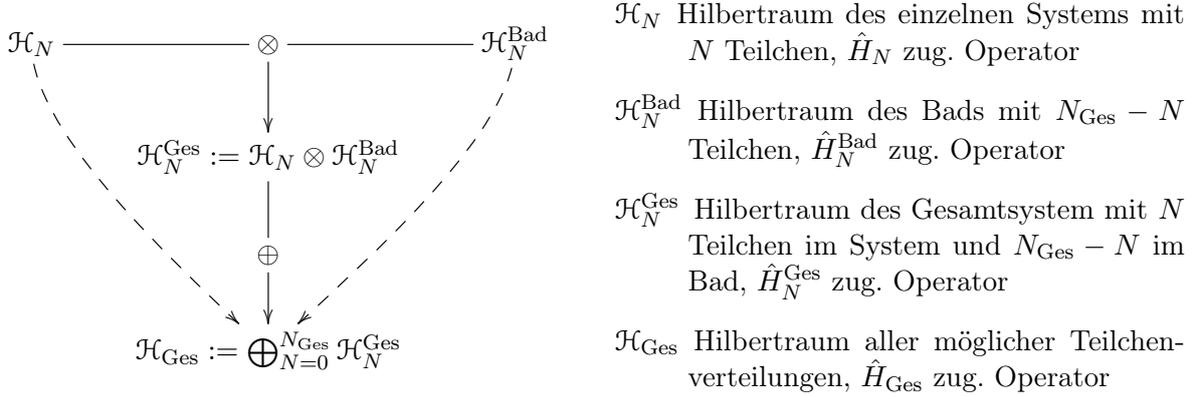


Abbildung 7.1.: Schematische Darstellung der Konstruktion des Hilbertraums \mathcal{H}_{Ges} .

was mit anderen Worten $\mathcal{H}_N^{\text{Ges}} \perp \mathcal{H}_{N'}^{\text{Ges}}$ für $N \neq N'$ bedeutet. Für diesen Hilbertraum ist nun wiederum eine Orthonormalbasis durch

$$\{|n(\tilde{x}), m\rangle_N^{\text{Ges}} : N = 0, 1, \dots, N_{\text{Ges}}; n, m = 0, 1, 2, \dots\}$$

gegeben, wobei die Orthogonalitätsbedingung durch ${}_{\text{Ges}}\langle n(\tilde{x}), m | n'(\tilde{x}), m' \rangle_{N'}^{\text{Ges}} = \delta_{nn'} \delta_{mm'} \delta_{NN'}$ spezifiziert ist. Der Gesamt-Hamilton-Operator ist dann schließlich durch

$$\hat{H}_{\text{Ges}}(\tilde{x}) := \sum_N \hat{H}_N^{\text{Ges}}(\tilde{x}) : \mathcal{H}_{\text{Ges}} \longrightarrow \mathcal{H}_{\text{Ges}}$$

gegeben, was sich in entsprechender Energiedarstellung wieder als

$$\hat{H}_{\text{Ges}}(\tilde{x}) = \sum_{N, n, m} (E_n(\tilde{x}, N) + E_m^{\text{Bad}}(N)) |n(\tilde{x}), m\rangle_N^{\text{Ges}} {}_{\text{Ges}}\langle n(\tilde{x}), m|$$

darstellen lässt. Ein eigentlich zu erwartender Term \hat{H}_{ex} , der den **Teilchenaustausch zwischen System und Bad** (also die Übergänge zwischen beiden N -Werten) beschreibt, aufgrund der schwachen Kopplung wieder zu vernachlässigen ist. Wir können die Konstruktion der Hilbertraums \mathcal{H}_{Ges} somit wie in Abbildung 7.1 darstellen.

Eine beliebige Observable $\hat{A}(t)$ des eigentlich betrachteten Systems hängt natürlich nur vom System selbst ab, d.h. es gilt für die Energiedarstellung einer solchen Observable

$${}_{\text{Ges}}\langle n(\tilde{x}), m | \hat{A}(t) | n'(\tilde{x}), m' \rangle_{N'}^{\text{Ges}} = {}_N\langle n(\tilde{x}) | \hat{A}(t) | n'(\tilde{x}) \rangle_{N'} \underbrace{{}_{\text{Bad}}\langle m | m' \rangle_{N'}^{\text{Bad}}}_{\delta_{NN'} \delta_{mm'}}.$$

7.1.2. Elimination des Bades

Mit den obigen Vorbereitungen und der quantenmechanischen Erwartungswertgleichung (3.7) von Seite 43 folgt nun weiter

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{A}(t) \rangle &= \text{Sp}_{\text{Ges}} (\hat{A}(t) \rho_{\text{mk}}(E_{\text{Ges}}, \tilde{x}, N_{\text{Ges}})) & (7.2) \\
 &= \sum_{N, n, m}^{\text{Ges}} \left\langle n(\tilde{x}), m \left| \hat{A}(t) \frac{\Theta(E_{\text{Ges}} - \hat{H}_{\text{Ges}}(\tilde{x})) \cdot \Theta(\hat{H}_{\text{Ges}}(\tilde{x}) - E_{\text{Ges}} + \delta E)}{\Omega_{\text{Ges}}(E_{\text{Ges}}, \tilde{x}, N_{\text{Ges}})} \right| n(\tilde{x}), m \right\rangle_N^{\text{Ges}} \\
 &= \sum_{N, n} {}_N\langle n(\tilde{x}) | \hat{A}(t) | n(\tilde{x}) \rangle_N \cdot p(E_n(\tilde{x}, N), \tilde{x}, N)
 \end{aligned}$$

mit der abkürzenden Definition

$$p(E_n, \tilde{x}, N) := \sum_m \frac{\Theta(E_{\text{Ges}} - E_n - E_m^{\text{Bad}}(N)) \cdot \Theta(E_m^{\text{Bad}}(N) - (E_{\text{Ges}} - E_n) + \delta E)}{\Omega_{\text{Ges}}(E_{\text{Ges}}, \tilde{x}, N_{\text{Ges}})}$$

$$= \frac{\Omega_{\text{Bad}}(E_{\text{Ges}} - E_n, N_{\text{Ges}} - N)}{\Omega_{\text{Ges}}(E_{\text{Ges}}, \tilde{x}, N_{\text{Ges}})} = \frac{\exp\left(\frac{1}{k} S_{\text{Bad}}(E_{\text{Ges}} - E, N_{\text{Ges}} - N)\right)}{\exp\left(\frac{1}{k} S_{\text{Ges}}(E_{\text{Ges}}, \tilde{x}, N_{\text{Ges}})\right)} = e^{\frac{R}{k}},$$

in der wiederum die Abkürzung R stellvertretend für den Term

$$R := -S_{\text{Ges}}(E_{\text{Ges}}, \tilde{x}, N_{\text{Ges}}) + \underbrace{S_{\text{Bad}}(E_{\text{Ges}} - E + E - E_n, N_{\text{Ges}} - \bar{N} + \bar{N} - N)}_{\Upsilon}$$

auftaucht. Die umfangreichen Argumente der Bad-Entropie S_{Bad} , oben mit Υ bezeichnet, lassen sich nun mithilfe der Taylor-Formel zu

$$\Upsilon = S_{\text{Bad}}(E_{\text{Bad}}, \bar{N}_{\text{Bad}}) + \underbrace{\left(\frac{\partial S_{\text{Bad}}}{\partial E_{\text{Bad}}}\right)_{\bar{N}_{\text{Bad}}}}_{\frac{1}{T_{\text{Bad}}} = \frac{1}{T}} \cdot (E - E_n) + \underbrace{\left(\frac{\partial S_{\text{Bad}}}{\partial \bar{N}_{\text{Bad}}}\right)_{E_{\text{Bad}}}}_{-\frac{\mu_{\text{Bad}}}{T_{\text{Bad}}} = -\frac{\mu}{T}} \cdot (\bar{N} - N) + \dots$$

entwickeln. Analog zur Herleitung des kanonischen Formalismus sind dabei wieder die Terme höherer Ordnung vernachlässigbar, da das Bad wesentlich größer als das eigentlich betrachtete System ist. Deshalb sei von jetzt an auch stets $N_{\text{Ges}} \rightarrow \infty$ angenommen. Mit der Entropiezerlegung (6.1) von Seite 88 und den Erwartungswert-Zustandsgleichungen (7.1) folgt dann

$$p(E_n, \tilde{x}, N) = \exp\left(\frac{1}{kT}(-TS(E, \tilde{x}, N) + E - E_n - \mu\bar{N} + \mu N)\right) \Big|_{\substack{E=E(T, \tilde{x}, \mu) \\ \bar{N}=\bar{N}(T, \tilde{x}, \mu)}}.$$

Durch Vergleich mit dem großkanonischen Potential $\Omega(T, \tilde{x}, \mu)$ aus 5.4.5 auf Seite 78 folgt

$$\Omega(T, \tilde{x}, \mu) := F(T, \tilde{x}, \bar{N}) - \mu\bar{N} \Big|_{\bar{N}=\bar{N}(T, \tilde{x}, \mu)} = E - TS(E, \tilde{x}, \bar{N}) - \mu\bar{N} \Big|_{\substack{E=E(T, \tilde{x}, \mu) \\ \bar{N}=\bar{N}(T, \tilde{x}, \mu)}},$$

sodass wir die Funktion $p(E_n, \tilde{x}, N)$ durch

$$p(E_n, \tilde{x}, N) = \exp\left(\frac{1}{kT}\Omega(T, \tilde{x}, \mu)\right) \cdot \exp\left(-\frac{1}{kT}(E_n - \mu N)\right) =: \frac{e^{-\frac{1}{kT}(E_n - \mu N)}}{Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu)}$$

darstellen können bzw. umgekehrt das **großkanonische Potential** durch

$$\Omega(T, \tilde{x}, \mu) = -kT \ln Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu). \quad (7.3)$$

Es erweist sich nun als sinnvoll, einen **Hilbertraum des Systems ohne die Nebenbedingungen** an die Teilchenzahl N zu definieren. Dieser hat die Form

$$\mathcal{H} := \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N$$

mit der Orthonormalbasis $\{|n(\tilde{x})\rangle_N : N, n = 0, 1, 2, \dots\}$. Auf diesem Raum können wir nun endlich den sogenannten **großkanonischen Dichteoperator**, **Dichtematrix**, **Gesamtheit**, **Schar** oder **Ensemble** durch

$$\hat{\rho}_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu) := \sum_{N, n} \frac{e^{-\beta(E_n(\tilde{x}, N) - \mu N)}}{Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu)} |n(\tilde{x})\rangle_N \langle n(\tilde{x})| : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$$

| | | |
|--|---|---|
| Mikrokanonischer Formalismus: | | |
| $\rho_{\text{mk}}^{\hat{}}(\tilde{x})$ | $\frac{\Theta(E - \hat{H}(\tilde{x}))\Theta(\hat{H}(\tilde{x}) - E + \delta E)}{\Omega(\tilde{x})}$ | $\sum_n \frac{\Theta(E - E_n(\tilde{x}))\Theta(E_n(\tilde{x}) - E + \delta E)}{\Omega(\tilde{x})} n(\tilde{x})\rangle\langle n(\tilde{x}) $ |
| $\Omega(\tilde{x})$ | $\text{Sp} [\Theta(E - \hat{H}(\tilde{x}))\Theta(\hat{H}(\tilde{x}) - E + \delta E)]$ | $\sum_n \Theta(E - E_n(\tilde{x}))\Theta(E_n(\tilde{x}) - E + \delta E)$ |
| $\langle \hat{A}(t) \rangle$ | $\text{Sp} (\rho_{\text{mk}}^{\hat{}}(\tilde{x})\hat{A}(t))$ | $\sum_n \langle n(\tilde{x}) \hat{A}(t) n(\tilde{x}) \rangle$ |
| Kanonischer Formalismus: | | |
| $\rho_{\text{kan}}^{\hat{}}(T, \tilde{x})$ | $\frac{e^{-\beta(T)\hat{H}(\tilde{x})}}{Z(T, \tilde{x})}$ | $\sum_n \frac{e^{-\beta(T)E_n(\tilde{x})}}{Z(T, \tilde{x})} n(\tilde{x})\rangle\langle n(\tilde{x}) $ |
| $Z(T, \tilde{x})$ | $\text{Sp} (e^{-\beta(T)\hat{H}(\tilde{x})})$ | $\sum_n e^{-\beta(T)E_n(\tilde{x})}$ |
| $\langle \hat{A}(t) \rangle$ | $\text{Sp} (\rho_{\text{kan}}^{\hat{}}(T, \tilde{x})\hat{A}(t))$ | $\sum_n \langle n(\tilde{x}) \hat{A}(t) n(\tilde{x}) \rangle \frac{e^{-\beta(T)E_n(\tilde{x})}}{Z(T, \tilde{x})}$ |
| Großkanonischer Formalismus: | | |
| $\rho_{\text{gk}}^{\hat{}}(T, \tilde{x}, \mu)$ | $\frac{e^{-\beta(T)(\hat{H}(\tilde{x}) - \mu\hat{N})}}{Z(T, \tilde{x}, \mu)}$ | $\sum_{N,n} \frac{e^{-\beta(T)(E_n(\tilde{x}, N) - \mu N)}}{Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu)} n(\tilde{x})\rangle_{N N} \langle n(\tilde{x}) $ |
| $Z(T, \tilde{x}, \mu)$ | $\text{Sp} (e^{-\beta(T)(\hat{H}(\tilde{x}) - \mu\hat{N})})$ | $\sum_{N,n} e^{-\beta(T)(E_n(\tilde{x}, N) - \mu N)}$ |
| $\langle \hat{A}(t) \rangle$ | $\text{Sp} (\rho_{\text{gk}}^{\hat{}}(T, \tilde{x}, \mu)\hat{A}(t))$ | $\sum_{N,n} \langle n(\tilde{x}) \hat{A}(t) n(\tilde{x}) \rangle_{N N} \frac{e^{-\beta(T)(E_n(\tilde{x}, N) - \mu N)}}{Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu)}$ |

Tabelle 7.1.: Übersicht über den statistischen Operator, die Zustandssumme und den Erwartungswert der drei thermodynamischen Formalismen in quantenmechanischer Formulierung.

definieren. Damit lässt sich der Erwartungswert (7.2) in die Gleichung

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \sum_{N,n} \langle n(\tilde{x}) | \hat{A}(t) | n(\tilde{x}) \rangle_{N N} \frac{e^{-\beta(T)(E_n(\tilde{x}, N) - \mu N)}}{Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu)} = \text{Sp} (\hat{A}(t)\rho_{\text{gk}}^{\hat{}}(T, \tilde{x}, \mu))$$

für beliebige Observablen $\hat{A}(t) : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ umschreiben. Das Wärme- und Teilchenbad ist nun also im Formalismus versteckt.

7.1.3. Teilchenzahl-Darstellung

Mit Ausnahme der vorigen Erwartungswert-Gleichung wurde bisher nur in der Energiedarstellung gearbeitet. Wir wollen nun zu einer darstellungsfreien Repräsentation übergehen. In diesem Fall sind Hilbertraum und System-Hamilton-Operator durch

$$\mathcal{H} := \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N \quad \text{und} \quad \hat{H}(\tilde{x}) := \sum_N \hat{H}_N(\tilde{x}) = \sum_{n,N} E_n(\tilde{x}, N) |n(\tilde{x})\rangle_{N N} \langle n(\tilde{x})|$$

gegeben. Außerdem definieren wir nun einen sogenannten **Teilchenzahloperator** durch

$$\hat{N}(\tilde{x}) := \sum_N N \cdot \sum_n |n(\tilde{x})\rangle_{N N} \langle n(\tilde{x})| = \sum_N N \hat{P}_{\mathcal{H}_N} ,$$

wobei $\hat{P}_{\mathcal{H}_N}$ der Projektor auf den N -Teilchen-Hilbertraum \mathcal{H}_N ist. Mit diesem neuen Operator lassen sich dann die großkanonische Verteilung sowie die großkanonische Zustandssumme durch

$$\rho_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu) = \frac{e^{-\beta(\hat{H}(\tilde{x}) - \mu\hat{N})}}{Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu)} : \mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H} \quad \text{und} \quad Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu) = \text{Sp}(e^{-\beta(\hat{H}(\tilde{x}) - \mu\hat{N})})$$

ausdrücken. Anstelle der obigen darstellungsfreien Form erweist sich eine Art „Zwischen-Form“, die sogenannten **Teilchendarstellung** von \mathcal{H} , als besonders zweckmäßig. Man geht hierbei von einem Hilbertraum

$$\mathcal{H} := \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N$$

aus, wobei innerhalb einzelner \mathcal{H}_N stets darstellungsfrei gearbeitet wird. Dann ergeben sich die Ausdrücke

$$\rho_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu) = \sum_N \frac{e^{-\beta(\hat{H}_N(\tilde{x}) - \mu N)}}{Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu)} \hat{P}_{\mathcal{H}_N} : \mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H} \quad \text{und}$$

$$Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu) = \sum_N \text{Sp}_{\mathcal{H}_N}(e^{-\beta(\hat{H}_N(\tilde{x}) - \mu N)}),$$

wobei $\text{Sp}_{\mathcal{H}_N}$ die Spur bezüglich des N -Teilchen-Hilbertraums \mathcal{H}_N bezeichnet. Typischerweise sind dann auch die Systemobservablen $\hat{A}(t)$ von der Form

$$\hat{A}(t) = \sum_N \hat{A}_N(t) : \mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H}$$

mit den N -Teilchenraum-Observablen $\hat{A}_N(t) : \mathcal{H}_N \longrightarrow \mathcal{H}_N$, sodass der **Erwartungswert** als

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \sum_N \text{Sp}_{\mathcal{H}_N} \left(\hat{A}_N(t) \frac{e^{-\beta(\hat{H}_N(\tilde{x}) - \mu N)}}{Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu)} \right)$$

darstellbar ist. Damit hätten wir den quantenmechanischen großkanonischen Formalismus komplett hergeleitet.

7.1.4. Klassischer großkanonischer Formalismus

Bei Betrachtung klassischer Systeme verfährt man prinzipiell analog, der System-Phasenraum wird dann durch die Vereinigung aller N -Teilchen-Phasenräume

$$\Gamma = \bigcup_N \Gamma_N$$

erklärt, d.h. für jeden Zustand $\phi \in \Gamma$ existiert ein N mit $\phi = \phi_N \in \Gamma_N$. In diesem Sinne ist dann auch das **klassische großkanonische Ensemble**

$$\rho_{\text{gk}}(\phi, T, \tilde{x}, \mu) = \frac{e^{-\beta(H_N(\phi_N, \tilde{x}) - \mu N)}}{Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu)} : \Gamma \longrightarrow \mathbb{R}$$

mit der **klassischen großkanonischen Zustandssumme**

$$Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu) = \sum_N \int e^{-\beta(H_N(\phi_N, \tilde{x}) - \mu N)} d\Gamma_N$$

definiert, sodass wir einen **Erwartungswert im klassischen großkanonischen Formalismus** schließlich durch

$$\langle A(t) \rangle = \sum_N \int A_N(t) \frac{e^{-\beta(H_N(\phi_N, \tilde{x}) - \mu N)}}{Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu)} d\Gamma_N$$

erhalten. Genau wie zuvor erhalten wir somit einen Übersetzungsschlüssel zwischen klassischer Integralformulierung und quantenmechanischen Spuren.

Bemerkung: Die Folgerungen für den großkanonischen Formalismus ergeben sich nun analog zum Ende von Abschnitt 6.1 des kanonischen Formalismus von Seite 91.

- Für die **chemische Zustandsgleichung** ergibt sich insbesondere

$$\bar{N}(T, \tilde{x}, \mu) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, \tilde{x}} .$$

Falls \bar{N} anstelle von μ vorgegeben ist (was zumeist praktischer ist, da das chemische Potential μ nur schwer zu messen ist), so liefert dies eine Bestimmungsgleichung für $\mu(T, \tilde{x}, N)$.

- Außerdem findet sich in Analogie zur bisherigen Definition der Entropie

$$S(E, \tilde{x}) = -k \langle \ln \rho_{\text{mk}}(E, \tilde{x}) \rangle \quad \text{und} \quad S(T, \tilde{x}) = -k \langle \ln \rho_{\text{kan}}(T, \tilde{x}) \rangle$$

auch für den großkanonischen Formalismus die Gleichung für die **Gibbs-Entropie**

$$S(T, \tilde{x}, \mu) = -k \langle \ln \rho_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \bar{N}) \rangle .$$

Auch diese Entropie steht wieder im engen Zusammenhang mit der Shannonschen Informationstheorie.

7.2. Ununterscheidbare Quantenteilchen mit vernachlässigbarer Wechselwirkung

Im letzten Abschnitt der Vorlesung wollen wir nun noch den großkanonischen Formalismus anwenden, um ein quantenmechanisches Äquivalent zur klassischen idealen Gasgleichung herzuleiten. Dabei werden wir sehen, dass diese bis auf mehrere Korrekturterme der klassischen Gleichung sehr ähnlich ist.

7.2.1. Der Zustandsraum

Man betrachte nun ein System mit einer beliebigen festen Teilchenanzahl N . Die Einteilchen-Hilberträume \mathcal{H}_i mit $i = 1, \dots, N$ seien alle identisch, und für die zugehörigen Einteilchen-Hamilton-Operatoren \hat{H}_i gilt

$$\hat{H}_i(\tilde{x}) = \sum_k E_k(\tilde{x}) |k(\tilde{x})\rangle_i \langle k(\tilde{x})| : \mathcal{H}_i \longrightarrow \mathcal{H}_i \quad \text{mit } k = 0, 1, 2, \dots ,$$

welche ebenfalls identisch für alle $i = 1, \dots, N$ sind. Der N -Teilchen-Hilbertraum \mathcal{H}_N wird in der Besetzungszahldarstellung (vgl. Seite 28) durch die Orthonormalbasen

$$\left\{ |\tilde{n}(\tilde{x})\rangle_N := |n_0, n_1, \dots(\tilde{x})\rangle_N : n_k \in \mathbb{N}, \sum_k n_k = N \right\} \quad \text{für Bosonen,}$$

$$\left\{ |\tilde{n}(\tilde{x})\rangle_N := |n_0, n_1, \dots(\tilde{x})\rangle_N : n_k \in \{0, 1\}, \sum_k n_k = N \right\} \quad \text{für Fermionen,}$$

aufgespannt, wobei n_k jeweils der Teilchenzahl im Zustand k entspricht. Damit haben wir den benötigten Zustandsraum bereits vollständig beschrieben.

Es sei explizit darauf hingewiesen, dass keine Aussage darüber gemacht wird, welches Teilchen sich in welchem Zustand befindet, was auch überhaupt nicht möglich ist, da die Teilchen nach Voraussetzung ununterscheidbar sind. Der zugehörige Hamilton-Operator ist wegen der zu vernachlässigenden Wechselwirkung zwischen den Teilchen dann durch

$$\hat{H}_N(\tilde{x}) = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i(\tilde{x}) = \sum_n E_{\tilde{n}}(\tilde{x}, N) |\tilde{n}(\tilde{x})\rangle_N \langle \tilde{n}(\tilde{x})| : \mathcal{H}_N \longrightarrow \mathcal{H}_N$$

mit den Energieeigenwerten der **Besetzungszahldarstellung**

$$E_{\tilde{n}}(\tilde{x}, N) := \sum_k n_k E_k(\tilde{x})$$

gegeben. Man beachte, dass wir dabei eine leicht geänderte Notation gegenüber dem ersten Abschnitt des Kapitels verwendet haben, anstelle von $|n(\tilde{x})\rangle_N$ und $E_n(\tilde{x}, N)$ benutzen wir hier $|\tilde{n}(\tilde{x})\rangle_N$ und $E_{\tilde{n}}(\tilde{x}, N)$. Dies hat allerdings keine weiteren Auswirkungen, da n und \tilde{n} nur die Laufindizes zur Nummerierung der Energieeigenzustände und -vektoren sind.

7.2.2. Vorteile des großkanonischen Formalismus

Bevor wir nun mit der Herleitung der quantenmechanischen idealen Gasgleichung beginnen, wollen wir zunächst noch betrachten, aufgrund welcher Probleme sich der großkanonische Formalismus besonders gut zur Darstellung eines Quantengases eignet.

Betrachten wir die **mikrokanonische Zustandssumme** für ein isoliertes System, für die

$$\Omega(E, \tilde{x}, N) = \text{Anzahl der zugänglichen Zustände}$$

gilt, d.h. sie entspricht der Anzahl aller Energiezustands-Besetzungszahlen \tilde{n} mit

$$\sum_k n_k = N \quad \text{und} \quad \sum_k n_k E_k(\tilde{x}) = E_{\tilde{n}}(\tilde{x}, N) \in [E - \delta E, E].$$

Das Problem sind die hier die auf den ersten Blick unscheinbaren Nebenbedingungen, die eine Auswertung von Ω sehr schwierig machen.

Für die **kanonische Zustandssumme** der vorigen Kapitels gilt es es auf ähnliche Weise

$$Z(T, \tilde{x}, N) = \sum_{\tilde{n}} e^{-\beta E_{\tilde{n}}(\tilde{x}, N)} \quad \text{mit} \quad \sum_k n_k = N$$

zu erfüllen. Auch hier stellt die Auswertung von $Z(T, \tilde{x}, N)$ aufgrund der Nebenbedingungen ein große Schwierigkeit dar.

7.2.3. Herleitung des Quantengases für Fermionen und Bosonen

Inwiefern hilft uns also nun die neue großkanonische Zustandssumme? Zunächst einmal gilt nach der vorigen Herleitung im betrachteten Fall die Gleichung

$$\begin{aligned} Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu) &= \sum_N \sum_{\substack{\tilde{n}: \\ \sum_k n_k = N}} e^{-\beta(E_{\tilde{n}}(\tilde{x}, N) - \mu N)} = \sum_{\tilde{n}} \exp \left(-\beta \left(\sum_k n_k E_k(\tilde{x}) - \mu \sum_k n_k \right) \right) \\ &= \sum_{n_0} \sum_{n_1} \dots \prod_k e^{-\beta n_k (E_k(\tilde{x}) - \mu)}, \end{aligned}$$

und diese ist nun leicht auszuwerten, da keine weiteren Nebenbedingungen mehr existieren. Es gilt also kurz geschrieben

$$Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu) = \prod_k z_k(T, \tilde{x}, \mu) \quad \text{mit} \quad z_k(T, \tilde{x}, \mu) := \sum_n e^{-\beta n (E_k(\tilde{x}) - \mu)}.$$

Im Spezialfall ununterscheidbarer **Fermionen** ist nach dem Pauli-Prinzip $n \in \{0, 1\}$, also gilt

$$z_k(T, \tilde{x}, \mu) = 1 + e^{-\beta(E_k(\tilde{x}) - \mu)},$$

während für **Bosonen** mit $n \in \mathbb{N}$ mithilfe der geometrischen Reihe $\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{1}{1-x}$ die Gleichung

$$z_k(T, \tilde{x}, \mu) = \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_k(\tilde{x}) - \mu)}} \quad (7.4)$$

folgt. Somit ergibt sich für das großkanonische Potential mit der Gleichung (7.1.2) von Seite 102

$$\Omega(T, \tilde{x}, \mu) = -kT \ln Z_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu) = \sum_k \omega_k(T, \tilde{x}, \mu)$$

mit der Abkürzung

$$\omega_k(T, \tilde{x}, \mu) = -kT \ln z_k(T, \tilde{x}, \mu) = \mp kT \ln(1 \pm e^{-\beta(E_k(\tilde{x}) - \mu)}),$$

wobei die oberen Vorzeichen („−“ und „+“) für den Fall von Fermionen und die unteren („+“ und „−“) für bosonische Systeme stehen. Ganz analog findet man dann für die großkanonische Verteilung ebenfalls eine Produktzerlegung der Form

$$\hat{\rho}_{\text{gk}}(T, \tilde{x}, \mu) = \prod_k \hat{\rho}_k(T, \tilde{x}, \mu)$$

widerum mit der Abkürzung

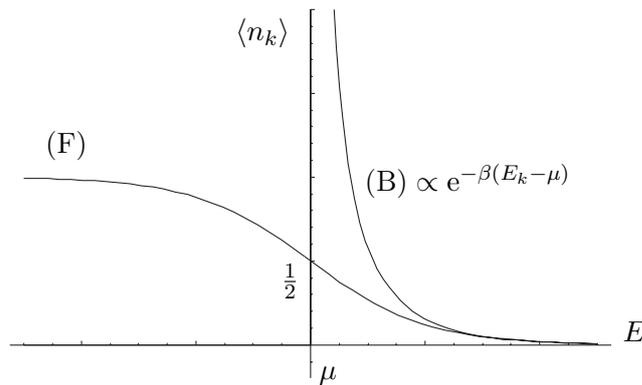
$$\hat{\rho}_k(T, \tilde{x}, \mu) := \sum_n \frac{e^{-\beta n (E_k(\tilde{x}) - \mu)}}{z_k(T, \tilde{x}, \mu)} |n\rangle_k \langle n| = \sum_n p_k(n) \hat{P}_{|n\rangle_k},$$

wobei die $\hat{P}_{|n\rangle_k}$ wie üblich Projektoren sind. Mit der $z_k(T, \tilde{x}, \mu)$ -Gleichung (7.4) folgt dann, dass die Spur $\text{Sp}(\hat{\rho}_k) = 1$ ist. Demnach sind die $\hat{\rho}_k$ jeweils Dichteoperatoren und es gilt jeweils

$$p_k(n) = \langle \hat{P}_{|n\rangle_k} \rangle = \begin{array}{l} \text{die Wahrscheinlichkeit, dass der} \\ \text{Zustand } k \text{ mit } n \text{ Teilchen besetzt ist} \end{array}$$

Für die **mittlere Besetzungszahl eines Zustands** k findet man dann weiter

$$\begin{aligned} \langle n_k \rangle &= \sum_n n p_k(n) = \frac{\sum_n n e^{-\beta n (E_k(\tilde{x}) - \mu)}}{z_k(T, \tilde{x}, \mu)} = \frac{1}{\beta} \frac{\left(\frac{\partial z_k}{\partial \mu} \right)_{T, \tilde{x}}}{z_k(T, \tilde{x}, \mu)} = - \left(\frac{\partial \omega_k}{\partial \mu} \right)_{T, \tilde{x}} \\ &= \frac{1}{e^{\beta(E_k(\tilde{x}) - \mu)} \pm 1} \end{aligned} \quad (7.5)$$



- T groß $\Leftrightarrow \beta$ klein \Leftrightarrow Kurven „flach“
- T klein $\Leftrightarrow \beta$ groß \Leftrightarrow Kurven „steil“
- $\sum_k \langle n_k \rangle = \bar{N}$, so gilt $\mu(T, \tilde{x}, \bar{N})$, falls \bar{N} vorgegeben ist
- Für Bosonen ist nur $\mu < E_0(\tilde{x})$ für das chemische Potential möglich

Abbildung 7.2.: Darstellung der mittleren Besetzungszahl $\langle n_k \rangle$ für Bosonen und Fermionen

7.2.4. Praktisches Vorgehen

Wir können die durchgeführte Herleitung der Verteilung des Quantengases ein wenig zusammenfassen und verallgemeinern:

1. Man bestimme zunächst das Einteilchen-Spektrum $\{E_k(\tilde{x})\}$.
2. Damit lässt sich gemäß Gleichung (7.5) die mittlere Besetzungszahl $\langle n_k \rangle$ bestimmen.
3. Alle weiteren Systemeigenschaften lassen sich nun durch

$$e^{\beta(E_k(\tilde{x}) - \mu)} = \frac{1}{\langle n_k \rangle} \mp 1$$

durch diese mittlere Besetzungszahl $\langle n_k \rangle$ ausdrücken.

Die große und praktische Bedeutung der mittleren Besetzungszahlen lässt sich an den Darstellungsmöglichkeiten

$$\begin{aligned} \bar{N}(T, \tilde{x}, \mu) &= \sum_k \langle n_k \rangle, \\ E(T, \tilde{x}, \mu) &= \sum_k E_k(\tilde{x}) \cdot \langle n_k \rangle \quad \text{und} \\ \omega_k(T, \tilde{x}, \mu) &= \pm kT \ln(1 \mp \langle n_k \rangle) \end{aligned}$$

bereits ablesen.² Ist nun das System homogen, wie es z.B. für das ideale Quantengas der Fall ist, so gilt nach der Euler-Gleichung $pV = \Omega = \sum_k \omega_k$, woraus dann die **thermische Zustandsgleichung**

$$pV = \mp kT \sum_k \ln(1 \mp \langle n_k \rangle) \tag{7.6}$$

des idealen Quantengases folgt. Betrachten wir nun noch einige Grenz- bzw. Spezialfälle.

²Der Beweis dieser Gleichungen sei als Übung empfohlen.

7.2.5. Hohe Temperaturen bzw. klassischer Grenzfall

In diesem Fall gilt $\beta(E_{k+1}(\tilde{x}) - E_k(\tilde{x})) \ll 1$ für alle $k \in \mathbb{N}$, genauer gesagt ist bei fest vorgegebenem \bar{N} die Differenz $\beta(E_k(\tilde{x}) - E_0(\tilde{x})) \approx 1$ für $k = k_0 \gg \bar{N}$. Für die **Bestimmungsgleichung des chemischen Potentials** $\mu = \mu(T, \tilde{x}, \bar{N})$ gilt dann

$$\bar{N} = \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(E_k(\tilde{x}) - \mu)} \pm 1}. \quad (7.7)$$

Dies ist nur dann lösbar, wenn die Bedingungen

$$\langle n_k \rangle \ll 1 \quad \text{und} \quad e^{\beta(E_k(\tilde{x}) - \mu)} \gg 1$$

für alle k erfüllt ist, wie sich mit einem einfachen Widerspruch beweisen lässt: Man nehme dazu an, dass die $\langle n_k \rangle$ für mindestens ein k nicht klein sind, also die erste Bedingung verletzen. Folglich ist auch n_k für alle $k < k_0$ nicht klein. Mit $k_0 \gg \bar{N}$ ergibt sich dann ein Widerspruch zur Gleichung (7.7).

Aus der Definitions-Gleichung (7.5) der $\langle n_k \rangle$ und den obigen beiden Bedingungen folgt dann die **Maxwell-Boltzmann-Statistik**

$$\langle n_k \rangle \approx e^{\beta\mu} e^{-\beta E_k(\tilde{x})},$$

aus der sich mithilfe der Gleichung (7.7) eine Normierungs- bzw. Bestimmungsgleichung für das chemische Potential $\mu = \mu(T, \tilde{x}, \bar{N})$ durch

$$e^{\beta\mu} = \frac{\bar{N}}{\sum_k e^{-\beta E_k(\tilde{x})}}$$

ergibt. Für homogene Systeme folgt dann mit der thermischen Zustandsgleichung (7.6)

$$pV = \mp kT \sum_k \ln(1 \mp \langle n_k \rangle) = \bar{N} kT \left(1 \pm \frac{1}{2\bar{N}} \sum_k \langle n_k \rangle^2 \right)$$

wegen der Taylor-Entwicklung $\ln(1 \mp \langle n_k \rangle) = \mp \langle n_k \rangle - \frac{1}{2} \langle n_k \rangle^2 \mp \dots$

Diese Gleichung ist nun die thermische Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases mit den quantenmechanischen Korrekturen, genau genommen also die **Zustandsgleichung des quantenmechanischen idealen Gases**. Dabei macht man die Feststellungen

$$\text{Fermionen: } pV > (pV)_{\text{klassisch}} \quad \text{und} \quad \text{Bosonen: } pV < (pV)_{\text{klassisch}},$$

d.h. die Ununterscheidbarkeit der Teilchen verursacht eine Art effektive Wechselwirkung, die sogenannte **Pauli-Abstoßung** bzw. die **Bose-Anziehung**.

7.2.6. Tiefe Temperaturen

Zum Schluß nun betrachten wir den anderen Grenzfall der tiefen Temperaturen. Hier ist umgekehrt $\beta(E_{k+1}(\tilde{x}) - E_k(\tilde{x})) \gg 1$ für alle k . Man beachte, dass dies nicht-entartete Eigenwerte voraussetzt, wobei allerdings die Verallgemeinerung kein Problem bereitet. Wir betrachten im Weiteren die beiden Teilchenarten separat:

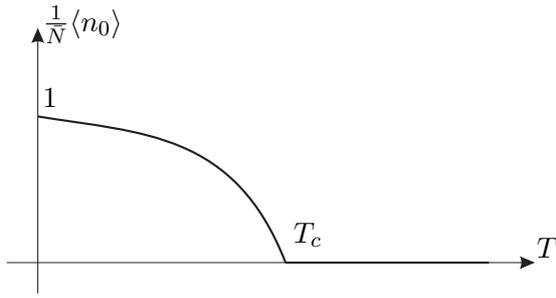


Abbildung 7.3.: Phasenübergang mit Koexistenz von Bose-Einstein-Kondensat und Gasphase.

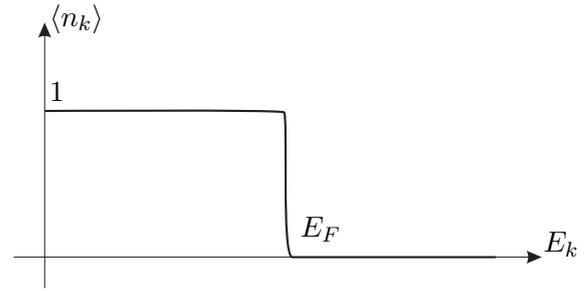


Abbildung 7.4.: Darstellung der Fermi-Energie.

- Bosonen: Gemäß der $\langle n_k \rangle$ -Definitionsgleichung (7.5) ist nur $E_0(\tilde{x}) > \mu$ möglich und es gilt zudem

$$\frac{\langle n_k \rangle}{\langle n_0 \rangle} \rightarrow 0 \quad \text{für } k > 0 .$$

Wegen $\bar{N} = \sum_k \langle n_k \rangle \rightarrow \langle n_0 \rangle$ folgen dann $\mu \rightarrow E_0-$ und $\langle n_k \rangle \rightarrow \delta_{k,0}$ für den Grenzprozess $T \rightarrow 0$.

Im thermodynamischen Limes gilt typischerweise $E_{k+1}(\tilde{x}) - E_k(\tilde{x}) \rightarrow 0$ für alle k , d.h. der thermodynamische Limes ist nicht mit dem Temperatur-Limes $T \rightarrow 0$ vertauschbar. Trotzdem kann der Grundzustand für genügend tiefe Temperaturen „makroskopisch besetzt“ sein, sodass

$$\langle n_0 \rangle = \mathcal{O}(\bar{N}) , \quad \langle n_{k>0} \rangle = \mathcal{O}(\bar{N}) \quad \text{für } T < T_c, \quad \bar{N} \rightarrow \infty .$$

Ist die kritische Temperatur $T_c > 0$, so spricht man von der sogenannten **Bose-Einstein-Kondensation**. In Abbildung 7.3 ist der Phasenübergang mit der Koexistenz von Bose-Kondensat ($k = 0$) und Gasphase für $T < T_c$ und $\bar{N} \rightarrow \infty$ dargestellt, der 1995 experimentell nachgewiesen wurde.

- Fermionen: Ebenfalls aus der $\langle n_k \rangle$ -Definitionsgleichung (7.5) erhält man für Fermionen

$$\langle n_k \rangle \rightarrow \Theta(E_F - E_k(\tilde{x}))$$

mit der **Fermi-Energie** $E_F := \mu(T \rightarrow 0)$, wobei mit $\bar{N} = \sum_k \langle n_k \rangle$ auch

$$E_F = \frac{1}{2}(E_N(\tilde{x}) - E_{N-1}(\tilde{x})) .$$

Mit $\vartheta \in]0, 1[$ findet sich dann die **Nullpunktsenergie**

$$E(T \rightarrow 0) = \sum_k E_k(\tilde{x}) \langle n_k \rangle = \sum_{k=0}^{N-1} E_k(\tilde{x}) = \left(E_0(\tilde{x}) + \vartheta(E_F - E_0(\tilde{x})) \right) \bar{N} ,$$

während für den Nullpunktsausdruck für homogene Systeme gemäß der Eulergleichung

$$\begin{aligned} p_0 V &= -E(T \rightarrow 0) + \underbrace{TS}_{\rightarrow 0} + \underbrace{\mu(T \rightarrow 0)}_{E_F} \bar{N} = (E_0 - \vartheta E_F + \vartheta E_0 + E_F) \bar{N} \\ &= (1 - \vartheta)(E_F + E_0(\tilde{x})) > 0 \end{aligned}$$

gilt.

Teil II.
Anhang

A. Übungsaufgaben

A.1. Übung 7 - Die Stirling-Formel

Aufgabenstellung:

- a) Nachweis der Funktionalgleichung: Es ist zu zeigen, dass die Eulersche Gamma-Funktion $\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt$ für alle reellen Zahlen $x > 0$ die Gleichungen

$$\Gamma(1) = 1, \quad \Gamma(x+1) = x\Gamma(x) \quad \text{und} \quad \Gamma(n+1) = n!$$

für $n \in \mathbb{N}$ erfüllt.

- b) Stirling-Formel: Man leite die Stirlingsche Approximations-Formel

$$\Gamma(x+1) = \sqrt{2\pi x} \cdot x^x e^{-x+O(1/x)}$$

für $n \gg 1$ durch eine sogenannte Sattelpunktsapproximation her.

Lösung:

- a) Man berechnet mittel partieller Integration zunächst einfach die Integrale

$$\Gamma(x+1) = \int_0^\infty e^{-t} t^x dt = \underbrace{[-e^{-t} t^x]_{t=0}^{t=\infty}}_0 + x \cdot \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt = x\Gamma(x)$$

$$\Gamma(1) = \int_0^\infty e^{-t} t^0 dt = \int_0^\infty e^{-t} dt = [-e^{-t}]_{t=0}^{t=\infty} = 1.$$

Per Induktion erhält man dann durch $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ direkt $n! = \Gamma(n+1)$ für alle $n \in \mathbb{N}$, wobei der Induktionsanfang durch $\Gamma(1) = 1$ gegeben ist.

- b) Zunächst bestimmt man durch ein gewöhnliches Extremwertproblem das Maximum des logarithmischen Integranden $\ln(e^{-t} t^x)$, also

$$\frac{d}{dt} \ln(e^{-t} t^x) = \frac{d}{dt} [-t + x \ln t] = -1 + \frac{x}{t} = 0 \iff t = x.$$

Um dieses Maximum $t = x$ entwickle man nun den Logarithmus durch

$$\ln t = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\frac{d^n}{dt^n} \ln(t)|_{t=x}}{n!} (t-x)^n = \ln x + \frac{t-x}{x} - \frac{1}{2} \frac{(t-x)^2}{x^2} + \dots$$

in eine Taylorreihe. Bezüglich dieser Entwicklung hat der logarithmische Integrand der Euler-Funktion dann die Form

$$\ln(e^{-t} t^x) = -t + x \ln t \stackrel{\text{Taylor}}{=} -t + x \ln x + (t-x) - \frac{1}{2} \frac{(t-x)^2}{x} + \dots$$

Indem man nun von dieser Entwicklung die Terme bis zur quadratischen Ordnung durch Exponieren wieder als Integranden in das Euler-Integral der Gamma-Funktion einsetzt, erhält man

$$\begin{aligned}\Gamma(x+1) &= \int_0^\infty e^{-t} t^x dt = \int_0^\infty e^{-t} x^x e^{t-x} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(t-x)^2}{x}\right) dt \\ &= x^x e^{-x} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{(t-x)^2}{2x}\right) dt.\end{aligned}$$

Ist nun x sehr groß, so ist der Integrand nur innerhalb einer kleinen Umgebung um x wesentlich verschieden von Null, und mit

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{(t-x)^2}{2x}\right) dt &= \int_x^\infty \exp\left(-\frac{t^2}{2x}\right) dt \\ &= \sqrt{2x} \int_{\frac{x}{\sqrt{2x}}}^\infty e^{-\tilde{t}^2} d\tilde{t} \approx \sqrt{2x} \int_{-\infty}^\infty e^{-\tilde{t}^2} d\tilde{t} = \sqrt{2\pi x}\end{aligned}$$

erhalten wir so schließlich die gesuchte Stirling-Formel

$$\Gamma(x+1) \approx \sqrt{2\pi x} x^x e^{-x}.$$

A.2. Übung 9 - Master-Gleichung, H-Theorem und detailliertes Gleichgewicht

Aufgabenstellung:

Man betrachte einen stochastischen Prozess auf N diskreten Zuständen, wobei die Diskretisierung nur zur Vereinfachung der Rechnungen benutzt wird. $p_i(t)$ sei die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t im Zustand i zu sein. Die Zeitentwicklung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten sei dann durch die sogenannte Master- bzw. Pauli-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} p_i(t) = \sum_{j=1}^N [W_{ij} p_j(t) - W_{ji} p_i(t)]$$

gegeben, wobei die Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeit $W_{ij} \geq 0$, d.h. Übergangsraten, von j nach i unabhängig von t sind.

- a) Man gebe eine anschauliche Interpretation der Master-Gleichung.

Man nehme nun an, dass die Übergangsraten W_{ij} die Bedingungen des detaillierten Gleichgewichts bzw. der Mikroreversibilität erfüllt, d.h. es existieren stationäre Lösungen p_i^{st} mit

$$W_{ij} p_j^{\text{st}} = W_{ji} p_i^{\text{st}}$$

für alle i und j . Dabei sei zur Vereinfachung zusätzlich $W_{ij} \neq 0$ für alle i und j angenommen.

- b) Man berechne die stationären Lösungen p_i^{st} als explizite Lösungen der Übergangsraten W_{ij} und zeige, dass insbesondere $p_i^{\text{st}} > 0$ für alle i gilt.
- c) Was ist die anschauliche Beschreibung des detaillierten Gleichgewichts?

Man betrachte nun die sogenannte H -Funktion nach Boltzmann, die durch

$$H[p] := \sum_{i=1}^N p_i(t) \ln \left(\frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} \right)$$

definiert ist.

- d) Man zeige, dass $H(t) \geq 0$ für alle t gilt.
 e) Man beweise das sogenannte H -Theorem (in Analogie zum Superpostulat)

$$\frac{d}{dt} H(t) \leq 0$$

und finde heraus, wann die Gleichheit gilt.

- f) Man zeige, dass im Langzeitlimites $t \rightarrow \infty$ die Wahrscheinlichkeiten $p_i(t) \rightarrow p_i^{\text{st}}$ konvergieren, und zwar unabhängig von den Anfangsbedingungen $p_i(t_0)$. Insbesondere ist dann die stationäre Lösung der Master-Gleichung eindeutig.

Lösung

- a) Die Master-Gleichung lässt sich als der Wahrscheinlichkeitsfluß interpretieren, der die zeitliche Änderung einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit $p_i(t)$ gerade als die Summe aller „zuffließenden“ und „wegfließenden“ Wahrscheinlichkeiten definiert.

- b) Mit der Gleichheit

$$W_{j-1,j} p_j^{\text{st}} = W_{j,j-1} p_{j-1}^{\text{st}} \iff p_j^{\text{st}} = \frac{W_{j,j-1}}{W_{j-1,j}} p_{j-1}^{\text{st}}$$

erhält man per Induktion direkt die Gleichung

$$p_n^{\text{st}} = \prod_{i=0}^{n-2} \frac{W_{n-i,n-i-1}}{W_{n-i-1,n-i}} p_1^{\text{st}},$$

d.h. alle Wahrscheinlichkeiten p_n^{st} lassen sich durch die p_1^{st} ausdrücken. Verwendet man nun noch die Gesamtwahrscheinlichkeits-Bedingung $\sum_i p_i^{\text{st}} = 1$, so folgt

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N p_n^{\text{st}} &= \sum_{n=1}^N \prod_{i=0}^{n-2} \frac{W_{n-i,n-i-1}}{W_{n-i-1,n-i}} p_1^{\text{st}} = p_1^{\text{st}} \left(1 + \frac{W_{21}}{W_{12}} \left(1 + \frac{W_{32}}{W_{23}} (1 + \dots) \right) \right) = 1 \\ \iff p_1^{\text{st}} &= \frac{1}{1 + \frac{W_{21}}{W_{12}} \left(1 + \frac{W_{32}}{W_{23}} (1 + \dots) \right)}. \end{aligned}$$

Durch alleinige Vorgabe der Übergangswahrscheinlichkeiten W_{ij} ist somit p_1^{st} und damit die p_i^{st} bestimmt.

- c) Beim stationären Gleichgewicht ist der Wahrscheinlichkeitsfluß von i nach j gerade dem Wahrscheinlichkeitsfluß von j nach i , d.h. die Wahrscheinlichkeiten sind zeitlich konstant und damit die Verteilung stationär.

d) Mithilfe der Darstellung

$$H[p] = \sum_{i=1}^N p_i(t) \ln \left(\frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} \right) = \sum_{i=1}^N p_i^{\text{st}} \left[\frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} \ln \left(\frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} \right) - \frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} + 1 \right]$$

und durch die Abschätzung $x \ln x \geq x - 1$ für alle $x > 0$, die aus dem Integral

$$\int_0^1 \ln x \, dx = [x \ln x - x]_{x \rightarrow 0}^{x=1} = -1$$

folgt, erhält man bereits die Aussage, da alle $p_i > 0$ sind, und deshalb auch p_i^{st} und $\frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}}$.

e) Unter Verwendung der Master-Gleichung erhält man für die zeitliche Ableitung der H-Funktion

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} H &= \sum_{i=1}^N \frac{\partial H}{\partial p_i(t)} \frac{\partial p_i(t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^N p_i^{\text{st}} \frac{\partial}{\partial p_i(t)} \left[\frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} \ln \left(\frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} \right) - \frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} + 1 \right] \frac{\partial p_i(t)}{\partial t} \\ &= \sum_{i=1}^N p_i^{\text{st}} \left[\frac{1}{p_i^{\text{st}}} \ln \left(\frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} \right) + \frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} \frac{1}{p_i(t)} - \frac{1}{p_i^{\text{st}}} \right] \frac{\partial p_i(t)}{\partial t} \\ &= \sum_{i=1}^N \ln \left(\frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} \right) \sum_{j=1}^N [W_{ij} p_j(t) - W_{ji} p_i(t)]. \end{aligned}$$

Da die stationäre Lösung die Gleichheit $W_{ij} p_j^{\text{st}} = W_{ji} p_i^{\text{st}}$ erfüllt, ist an dieser Stelle bereits zu erkennen, dass für $p_i(t) = p_i^{\text{st}}$ direkt $\frac{d}{dt} H = 0$ folgt. Mit

$$W_{ij} p_j^{\text{st}} = W_{ji} p_i^{\text{st}} \iff W_{ji} = \frac{p_i^{\text{st}}}{p_j^{\text{st}}} W_{ij}$$

lässt sich dann die obere Gleichung weiter zu

$$\begin{aligned} &\sum_{i=1}^N \ln \left(\frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} \right) \sum_{j=1}^N \left[W_{ji} \frac{p_i^{\text{st}}}{p_j^{\text{st}}} p_i(t) - W_{ji} p_i(t) \right] \\ &= \sum_{i=1}^N \ln \left(\frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} \right) \sum_{j=1}^N \frac{W_{ji}}{p_j^{\text{st}}} [p_i^{\text{st}} p_j(t) - p_j^{\text{st}} p_i(t)] \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \ln \left(\frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} \right) \frac{W_{ji}}{p_j^{\text{st}}} [p_i^{\text{st}} p_j(t) - p_j^{\text{st}} p_i(t)] \end{aligned}$$

umformen. Nun fasst man in der Doppelsumme jeweils die beiden Paar-Terme (i, j) und (j, i) zusammen, und erhält so

$$\begin{aligned} &\ln \left(\frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} \right) \left[\frac{W_{ji}}{p_j^{\text{st}}} [p_i^{\text{st}} p_j(t) - p_j^{\text{st}} p_i(t)] \right] + \ln \left(\frac{p_j(t)}{p_j^{\text{st}}} \right) \left[\frac{W_{ij}}{p_i^{\text{st}}} (p_j^{\text{st}} p_i(t) - p_i^{\text{st}} p_j(t)) \right] \\ &= \frac{W_{ji}}{p_j^{\text{st}}} (p_i^{\text{st}} p_j(t) - p_j^{\text{st}} p_i(t)) \left[\ln \left(\frac{p_i(t)}{p_i^{\text{st}}} \right) - \ln \left(\frac{p_j(t)}{p_j^{\text{st}}} \right) \right] \\ &= \frac{W_{ji}}{p_j^{\text{st}}} (p_i^{\text{st}} p_j(t) - p_j^{\text{st}} p_i(t)) \ln \left(\frac{p_i(t) p_j^{\text{st}}}{p_j^{\text{st}} p_i(t)} \right). \end{aligned}$$

A. Übungsaufgaben

Verwendet man nun noch die Abschätzung

$$\frac{x - y}{\ln\left(\frac{x}{y}\right)} > 0$$

für $x := p_i^{\text{st}} p_j(t) > 0$ und $y := p_j^{\text{st}} p_i(t) > 0$, so erhält man schließlich das H-Theorem, da jedes Summenpaar echt größer Null ist.

(Weitere Übungsaufgaben werden aus Zeitmangel hier nicht zur Verfügung gestellt.)

Index

- Äquipartitionsprinzip, 68, 97
- Äußere Parameter, 31
- Übersetzungsschlüssel, 28

- Abgeschlossenes System, 29
- Ablaufrichtung von Prozessen, 46
- Abschirmung, 52
- Absolute Breite, 15
- Adiabatisch, 34, 62
- Anfangsbedingungen, 32
- Anfangszustand, 38
- Antwortkoeffizient, 80
 - linearer, 97
- Approximation, 50
- Arbeit, 50
- Arbeitskoordinate, 64
- Ausdehnungskoeffizient, 81
- Autokorrelation, 13

- Badparameter, 88
- Barometrische Höhenformel, 96
- Basis, 22
 - Einteilchen-, 27
- Bedingungen
 - Anfangs-, 32
- Besetzungszahl
 - mittlere eines Zustands, 107
- Besetzungszahldarstellung, 28, 106
- Bewegungsgleichung, 17
- Bewegungskonstante, 19
- Birkhoffs erstes Theorem, 41
- Boltzmann-Entropie, 55
- Bose-Anziehung, 109
- Bose-Einstein-Kondensation, 110
- Boson, 107
- Breite
 - absolute, 15
 - relative, 15

- Carnot-Prozess, 83
 - Wirkungsgrad, 84
- Chemische Zustandsgleichung, 65, 105
- Chemisches Gleichgewicht, 72
- Chemisches Potential, 63, 109

- Darstellung
 - Besetzungszahl-, 28, 106
 - darstellungsfrei, 23
 - Eigen-, 23
 - Energie-, 91
 - Entropie, 65
 - spektrale, 23
 - Teilchenzahl-, 104
- Darstellungsfreie Observable, 23
- de Broglie-Wellenlänge, 94
- Determinante
 - Slater, 28
- Deterministischer Prozess, 20
- Dichte
 - des Energiezustands, 61
 - kanonische, 90
 - mikrokanonische, 37
 - Phasenraum-, 21
 - statistische, 21
- Dichtematrix, 26
 - großkanonische, 102
 - kanonische, 91
 - mikrokanonische, 42
- Dichteoperator, 26
 - großkanonischer, 102
 - kanonischer, 91
 - mikrokanonischer, 42
- Dritter Hauptsatz der Thermodynamik (1. Form), 86
- Dritter Hauptsatz der Thermodynamik (2. Form), 86
- Druck-Gleichgewicht, 72

- Eigenwert, 23
 - Entartung, 24
- Eigenwertprobleme, 23
- Einfaches System, 52
- Einteilchen-Hilbertraum, 27
- Endzustand, 38
- Energie
 - als Zustandsfunktion, 62
 - Austausch, 29
 - des Temperatur-Nullpunkts, 110
 - Fläche, 37
 - freie, 76, 90, 91
 - gesamte, 99
 - Grundzustands-, 25
 - innere, 76
 - Kugel, 37
 - Schale, 37
 - Stabilitätsbedingungen, 73
 - thermische, 61
- Energieaufwand
 - pro Teilchen, 64
- Energiedarstellung, 91
 - der Zustandssumme, 45
- Energiefläche, 37
- Energiekugel, 37
- Energieschale, 37
 - effektive Dicke, 61
 - effektives Volumen, 44
- Energiewahrscheinlichkeitsdichte, 61
- Energiezustandsdichte, 61
- Ensemble
 - großkanonisches, 102
 - großkanonisches klassisches, 104
 - kanonisches, 90, 91
 - mikrokanonisches, 37, 42
 - statistisches, 21
- Entartung, 24
 - des qm. Grundzustands, 85
- Enthalpie, 77
 - freie, 77
- Entropie, 48, 55, 92
 - Boltzmann, 55

- Darstellung, 65
- Extensivität, 69
- Gibbs, 55, 105
- globale Stabilitätsbedingung, 73
- lokale Stabilitätsbedingung, 73
- Maximum, 48
- Shannonsche Informationsentropie, 48
- Entropiedarstellung, 65
- Entwicklung
 - zeitliche, 24
- Erfahrungstatsache 1, 32
- Erfahrungstatsache 2, 33
- Ergodenhypothese, 41
- Ergodizitätskomponente, 19, 37
- Erhaltungsgröße, 19
- Erster Hauptsatz
 - für reversible Prozesse, 63
- Erster Hauptsatz der Thermodynamik, 50
- Erwartungswert, 10, 90, 91, 104, 105
 - Langzeitverhalten, 40
- Extensivität, 52
 - der Entropie, 69
- Extremalitseigenschaft, 69
- Feinstruktur, 39, 49
- Fermi-Energie, 110
- Fermion, 107
- Fluktuation, 11, 31
 - mikroskopische, 31
 - thermische, 31
- Fluktuationen, 53
- Fluktuations-Dissipations-Theorem, 79, 98
- Fluktuations-Response-Theorem, 98
- Fluktuations-Theorem, 98
- Freie Energie, 75, 76, 90, 91
 - nach Gibbs, 77
- Freie Enthalpie, 77
- Freiheitsgrad, 16
 - mikroskopisch, 29
- Fundamentalpostulat 2, 46
- Funktion
 - charakteristische, 12
 - momenten-erzeugende, 12
- Gaskonstante, 66
- Gemisch
 - statistisches, 26
- Gemischter Zustand, 26
- Gesamtentropie, 70
- Gesamtheit
 - großkanonische, 102
 - kanonische, 90, 91
 - mikrokanonische, 37, 42
 - statistische, 21, 26
- Gesamtsystem, 29, 88
 - isoliertes, 30
- Gibbs
 - freie Energie, 77
- Gibbs-Entropie, 55, 105
- Gibbs-Potential, 77
- Gleichgewicht, 39
 - chemisches, 72
 - Druck, 72
 - partiell, 72
 - Symmetrie des detaillierten, 39
 - thermisches, 72
 - thermodynamisches, 31
- Gleichgewichtsbedingungen, 72
- Gleichung
 - Schrödinger-, 24
- Gleichungen
 - Bewegungs-, 17
 - Hamiltonsche, 17
 - kanonische, 17
 - Liouville, 21
- Gleichverteilungssatz, 68
- Gravitation, 96
- Großkanonische Dichtematrix, 102
- Großkanonische Gesamtheit, 102
- Großkanonische Schar, 102
- Großkanonischer Dichteoperator, 102
- Großkanonisches Ensemble, 102
- Großkanonisches Potential, 78, 102
- Grobkörnung, 40
- Grundzustand, 18
 - Rückkehr, 47
- Grundzustandsenergie, 25
- Höhenformel
 - barometrische, 96
- Hamilton-Funktion, 17
 - Störung der, 97
- Hamilton-Gleichungen, 17
- Harmonischer Oszillator, 68
- Hauptsatz
 - erster, 63
 - für reversible Prozesse, 63
- Helmholtzsche freie Energie, 75, 76
- Hemmung, 30
 - Hilfs-, 33
- Hermiteischer Operator, 23
- Hilbertraum, 22, 102
 - Einteilchen-, 27
 - für mehrere Teilchen, 27
 - für ununterscheidbare Teilchen, 27
 - Tensorprodukt-, 27
- Hilfshemmung, 33
- Hochskalierung, 53
- Homogenes System, 52
- Hyperfläche, 40
- Identische Teilchen, 18
- Infinitesimale Teiltransformation, 20
- Infinitesimaler Prozess, 85
- Informationsentropie, 48
- Innere Energie, 76
- Innere Variable, 31
- Instantane Messung, 42
- Integrationsmaß, 43
- Intensivität, 52
- Invarianz
 - Zeitumkehr-, 48
- Irreduzibles isoliertes System, 30
- Irreduzibles System, 30
- Irreversibilität
 - makroskopische, 48
- Irreversibler Prozess, 33
- Isoliertes Gesamtsystem, 30
- Isoliertes System, 29, 30
- Kühlmaschine, 82
- Kalorische Zustandsgleichung, 65
- Kanonische Dichte, 90
- Kanonische Dichtematrix, 91
- Kanonische Gesamtheit, 90, 91
- Kanonische Gleichungen, 17

- Kanonische Schar, 90, 91
 Kanonische Transformationen, 44
 Kanonische Verteilung, 89, 90
 Kanonische Zustandssumme, 90, 106
 Kanonischer Dichteoperator, 91
 Kanonisches Ensemble, 90, 91
 Kanonisches Zustandsintegral, 90
 Koeffizienten-Relationen, 81
 Kombinatorischer Vorfaktor, 43, 94
 Kommutator, 25
 Kompressibilität
 adiabatische, 81
 isotherme, 81
 Konjugierte Kraft, 64
 Konjugierte Variable
 thermodynamische, 78
 Konkave Funktion, 73, 74
 Kontinuierliche Symmetrie, 20
 Konvergenz des Zeitmittels, 41
 Koordinate
 Arbeits-, 64
 Kraft-, 64
 Kopplung
 schwache, 51
 Korrelation, 13
 Kovarianz, 13
 Kraft
 konjugierte, 64
 Kraftkoordinate, 64
 Kreisprozess, 82
 Kreuzkorrelation, 13
 Kumulanten, 12

 Ladung
 Austausch, 29
 Langzeitlimes, 32, 47
 Langzeitverhalten, 40
 stationäres, 36
 Le Châtelier, 74
 Legendre
 Rücktransformierte, 75
 Transformation, 75
 Transformierte, 75
 Limes
 Langzeit, 32
 Langzeit-, 47
 Linearer Operator, 23
 Liouville
 Satz, 22
 Liouville-Gleichung, 21
 Liouville-Operator, 21

 Makroskopisch
 klein, 46
 Makroskopische Irreversibilität, 48
 Makroskopische Parameter, 30
 Makroskopischer Zustand, 31
 Makroskopisches System, 29
 Massen-Funktionen, 78
 Matrix
 Dichte-, 26
 mikrokanonische Dichte-, 42
 statistische, 26
 Maximale Unkenntnis, 38
 Maximum, 48
 Maxwell-Boltzmann-Statistik, 109
 Maxwell-Relation, 79
 Maxwell-Verteilung, 67, 97

 Mechanische Stabilität, 82
 Mehrteilchen-Hilbertraum, 27
 Messprozess, 24
 Messung, 24
 instantane, 42
 Mikrokanonisch, 36
 Mikrokanonische Dichte, 37
 Mikrokanonische Dichtematrix, 42
 Mikrokanonische Gesamtheit, 37, 42
 Mikrokanonische Schar, 37, 42
 Mikrokanonische Verteilung, 36, 37
 Mikrokanonische Zustandssumme, 43, 106
 Mikrokanonischer Dichteoperator, 42
 Mikrokanonisches Ensemble, 37, 42
 Mikroreversibilität, 38
 Mikroskopisch
 Freiheitsgrade, 29
 groß, 46
 Mittelwert, 11
 zeitlicher, 41
 Mittlere Besetzungszahl, 107
 Molzahl, 64, 66
 Momente, 11
 Monotonie, 74

 Nernstsches Theorem, 85
 Nicht-Gleichgewichts-Zustand, 47
 Nichts-Gleichgewichts-Prozess, 47
 Normierungsbedingung, 43
 Normierungskonstante, 43
 Nullfeld-Suszeptibilität, 97
 Nullpunkt, 87
 Nullpunkts-Energie, 110

 Oberflächenteilchen, 51
 Observable, 17, 23
 darstellungsfreie, 23
 Erwartungswert, 91, 104, 105
 Spur, 23
 Operator
 Dichte-, 26
 hermitescher, 23
 linearer, 23
 Liouville, 21
 mikrokanonischer Dichte-, 42
 selbstadjungierter, 23
 statistischer, 26
 Zeitumordnungs-, 21
 Ordnungsstruktur, 47
 Orthonormalbasis, 22
 Orthonormalsystem, 22
 vollständiges, 22
 Oszillator
 harmonischer, 68

 Parameter
 äußere, 31
 des Gesamtsystems, 88
 des Wärmebads, 88
 makroskopische, 30
 Partielles Gleichgewicht, 72
 Pauli-Abstoßung, 109
 Pauli-Prinzip, 28
 Perpetuum Mobile
 zweiter Art, 84
 Phasenfluß, 17
 Phasengeschwindigkeit, 17
 Phasenraum, 16

- Bereich, 37
- Einschränkung, 40
- Grobkörnigkeit, 40
- Phasenraumbereich, 19, 37
- Phasenraumdichte, 21
- Phasenraumfunktion, 17
- Physikalisches System, 29
- Poincaré-Wiederkehr-Theorem, 48
- Poisson-Klammer, 19
- Potential
 - chemisches, 63, 109
 - Gibbs-, 77
 - großkanonisches, 78, 102
 - thermisches, 65
 - thermodynamisches, 55, 76
 - Vektor-, 58
- Prinzip
 - der Äquipartition, 68, 97
 - der maximalen Unkenntnis, 38
 - der Variation, 69
 - Pauli-, 28
 - von Le Châtelier, 74
- Produktraum, 27
- Projektor, 22
- Prozess
 - Ablaufrichtung, 46
 - adiabatischer, 34
 - Carnot-, 83
 - deterministischer, 20
 - erster Hauptsatz für reversible, 63
 - infinitesimaler, 85
 - irreversibler, 33
 - Kreis-, 82
 - Messprozess, 24
 - Nicht-Gleichgewichts-, 47
 - reversibler, 34
 - wegunabhängige Ordnungsstruktur, 47
- Prozesse
 - Rück-, 38
 - Vorwärts-, 38
- Rückkehr zu Grundzustand, 47
- Rückprozess, 38
- Reiner Zustand, 22
- Relative Breite, 15
- Reversibilität
 - Mikro-, 38
- Reversibler Prozess, 34
- Satz
 - der Gleichverteilung, 68
 - Fluktuations-Dissipations-Theorem, 79, 98
 - Fluktuations-Response-Theorem, 98
 - Fluktuations-Theorem, 98
 - Nernstsches Theorem, 85
 - Poincaré-Wiederkehr-Theorem, 48
 - Virialsatz, 68, 97
 - von Liouville, 22
- Schar, 21
 - großkanonische, 102
 - kanonische, 90, 91
 - mikrokanonische, 37, 42
- Schmitt, 41
- Schrödinger-Gleichung, 24
- Schwache Kopplung, 51
- Schwankung, 11
- Schwerkraft, 96
- Selbstadjungierter Operator, 23
- Shannon, 48
- Slater-Determinante, 28
- Spannungskoeffizient, 81
- Spektral-/Eigendarstellung, 23
- Spezifische Wärme, 81
- Spur, 23
- Störung, 97
- Stabilität
 - mechanische, 82
 - thermische, 82
- Stabilitätsbedingung
 - globale der Entropie, 73
 - lokale der Entropie, 73
- Stabilitätsbedingungen
 - der Energie, 73
- Standardabweichung, 11
- Stationär, 31
 - Langzeitverhalten, 36
- Statistische Dichte, 21
- Statistische Gesamtheit, 26
- Statistische Matrix, 26
- Statistischer Operator, 26
- Statistisches Gemisch, 26
- Stirling-Formel, 57
- Ströme
 - Transport, 29
- Streuung, 11
- Superposition, 21
- Superpostulat, 49
- Symmetrie
 - der detaillierten Bilanz, 39
 - des detaillierten Gleichgewichts, 39
 - kontinuierliche, 20
 - Teilchenvertauschung, 27
 - Vertauschung, 27
- System
 - abgeschlossenes, 29, 85
 - adiabatisches, 85
 - einfaches, 52
 - Gesamt-, 29
 - Hochskalierung, 53
 - homogenes, 52
 - im Wärmebad, 88
 - irreduzibles, 30
 - irreduzibles isoliertes, 30
 - isoliertes, 29, 30
 - makroskopisches, 29
 - physikalisches, 29
 - Teil-, 29
 - thermodynamisches, 29
- Teilchen
 - Austausch, 29
 - Basis des Hilbertraums, 27
 - Boson, 107
 - Einteilchen-Hilbertraum, 27
 - Energieaufwand pro, 64
 - Fermion, 107
 - identische, 18
 - Mehrteilchen-Hilbertraum, 27
 - Oberflächen-, 51
 - ununterscheidbare, 18, 27
 - Vertauschung, 27
- Teilchenaustausch, 101
- Teilchenzahl, 63
 - Darstellung, 104
 - gesamte, 99
- Teilchenzahloperator, 103

- Teilsystem, 29
 Teiltransformation, 20
 Temperatur, 61
 des Subsystems, 89
 Nullpunkt, 87
 Tensorprodukt, 27
 Thermische de Broglie-Wellenlänge, 94
 Thermische Energie, 61
 inverse, 90
 Thermische Stabilität, 82
 Thermische Zustandsgleichung, 65, 108
 Thermisches Gleichgewicht, 72
 Thermisches Potential, 65
 Thermodynamische Suszeptibilität, 80
 Thermodynamischer Koeffizient, 80
 Thermodynamisches Gleichgewicht, 31
 Thermodynamisches Potential, 76
 Thermodynamisches System, 29
 Theta-Funktion, 36
 Transformation
 infinitesimale, 20
 von Magnetfeldern, 58
 Transformationen
 kanonische, 44
 Transportströme, 29
 Trennung der Zeitskalen, 32

 Umgebung, 29
 Umkehrfunktion, 62
 Unkenntnis
 maximale, 38
 Unordnung
 Zustand größter, 49
 Ununterscheidbare Teilchen, 18, 27

 Variable
 innere, 31
 Varianz, 11
 Variationsprinzip, 69
 Vektorpotential, 58
 Vertauschung von Teilchen, 27
 Verteilung
 kanonische, 89, 90
 Maxwell, 67
 Maxwell-, 97
 Maxwell-Boltzmann-, 109
 mikrokanonische, 36, 37
 Virialsatz, 68, 97
 Vollständiges Orthonormalsystem, 22
 Volumen der Energieschale, 44
 Vorfaktor
 kombinatorischer, 43
 rein kombinatorischer, 94
 Vorprozesse, 38

 Wärme, 50
 spezifische, 81
 Wärmebad, 88
 Wärmekraftmaschine, 82
 Wärmepumpe, 82
 Wahrscheinlichkeitsdichte, 10
 der Energie, 61
 Wahrscheinlichkeitsverteilung
 Produkt, 15
 Wegtransformieren, 58
 Wirkungsgrad, 84
 idealer, 85

 Zeitliche Entwicklung, 24
 Zeitlicher Mittelwert, 41
 Zeitmittel
 Konvergenz, 41
 Zeitskalen
 Trennung, 32
 Zeitumkehr
 -Invarianz, 48
 Zeitumkehrinvarianz, 48
 Zeitumordnungsoperator, 21
 Zentraler Grenzwertsatz, 16
 Zufallsfluktuationen, 53
 Zufallsvariable, 10
 mehrdimensionale, 13
 unabhängig, 13
 Zustand, 16
 Anfangs-, 38
 End-, 38
 gemischter, 26
 größter Unordnung, 49
 Grundzustandsentartung, 85
 makroskopischer, 31
 Nicht-Gleichgewichts-, 47
 Rückkehr zum Grundzustand, 47
 reiner, 22
 Variable, 31
 zeitliche Entwicklung, 24
 Zustandsfunktion
 Energie, 62
 Zustandsgleichung
 chemische, 65, 105
 kalorische, 65
 qm. ideales Gas, 109
 thermische, 65, 108
 Zustandsraum, 16
 Ordnungsstruktur, 47
 quantenmechanischer, 22
 Zustandssumme
 Energiedarstellung, 45
 großkanonische klassische, 104
 kanonische, 90, 106
 kanonische qm., 91
 mikrokanonische, 43, 106
 Zerfall der, 93
 Zustandsvariable, 31
 chemisches Potential, 63
 extensive, 52
 intensive, 52
 thermodynamisch konjugierte, 78
 thermodynamische, 55, 61
 Zwangsbedingung, 30
 Zweiter Hauptsatz
 für reversible Prozesse, 85
 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik (1. Form), 83
 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik (2. Form), 84