

Theoretische Physik IV

Statistische Mechanik

Begleitendes Material zur Vorlesung

Prof. Dr. Dieter W. Heermann

Institut für Theoretische Physik
Universität Heidelberg
Philosophenweg 19
D-69120 Heidelberg

©2006-2008 D.W. Heermann

17. April 2008

Inhaltsverzeichnis

0.1	Vorwort	6
1	Terminologie und Methodik	7
1.1	Beschreibung von Zuständen	7
1.2	Phasenraum	10
1.3	Probabilistische Interpretation	12
1.4	Thermodynamische Variable	17
1.5	Überprüfen Sie Ihr Wissen	17
1.6	Übungen	17
2	Elementare Wahrscheinlichkeitstheorie	23
2.1	Wahrscheinlichkeit, Zufallsvariable	23
2.2	Grundgesamtheit, Verteilungen	25
2.3	Gesetz der großen Zahlen	34
2.4	Überprüfen Sie Ihr Wissen	35
2.5	Übungen	35
3	Ein Beispiel: Der Random Walk	39
3.1	Überprüfen Sie Ihr Wissen	51
3.2	Übungen	51
4	Klassische Statistische Mechanik (Klassische N-Teilchensysteme)	55
4.1	Postulate	55
4.2	Ensemble	62
4.2.1	Mikrokanonische Gesamtheit	67
4.2.2	Kanonische Gesamtheit	70
4.2.3	Großkanonische Gesamtheit	73
4.3	Potentiale	73
4.4	Das ideale Gas	79

4.4.1	Thermodynamische Eigenschaften	79
4.4.2	Formale Ableitung	82
4.5	Klassische Flüssigkeiten	84
4.5.1	Harte Kugeln	85
4.5.2	Lennard-Jones-Flüssigkeit	88
4.5.3	Van der Waals-Theorie und Zustandsgleichung	90
4.6	Virialentwicklung	95
4.7	Der Gleichverteilungssatz	98
4.8	Response-Funktionen	102
4.9	Fluktuationen	103
4.10	Überprüfen Sie Ihr Wissen	106
4.11	Übungen	106
5	Thermodynamik	113
5.1	Erstes, zweites und drittes Gesetz	114
5.2	Legendre Funktionen	116
5.3	Maxwell-Relationen	118
5.4	Zur Temperatur	119
5.5	Kreisprozesse, Wärmekraftmaschinen	123
5.6	Zusammenhang zwischen makroskopischen und mikroskopischen Größen	127
5.7	Überprüfen Sie Ihr Wissen	133
5.8	Übungen	133
6	Klassische N-Spin Systeme	137
6.1	Das Ising-Modell	137
6.2	Überprüfen Sie Ihr Wissen	156
6.3	Übungen	157
7	Phasenübergänge	163
7.1	Phasendiagramme	163
7.2	Kritische Phänomene	171
7.2.1	Korrelationsfunktion	174
7.3	Überprüfen Sie Ihr Wissen	181
7.4	Projekte	181
7.5	Übungen	185

8	Quantumstatistik	189
8.1	Bosonen und Fermionen	189
8.2	Bose-Einstein-Kondensation	192
8.3	Klassischer Grenzfall	194
8.4	Übungen	196
9	Anhang	199
9.1	Maßtheorie	199
9.2	Gesetz der großen Zahlen	201
9.3	Verallgemeinerte homogene Funktionen	203
9.4	Übungen	206

0.1 Vorwort

Besonderer Dank für die Mitarbeit am Skript gilt Frau Bartsch, Frau Merkel und Frau Steiert für einen Teil der Schreibaarbeit und das Korrekturlesen. Herrn Odenheimer möchte ich recht herzlich für die Anregungen und das inhaltliche Korrekturlesen danken.

1 Terminologie und Methodik

Wir befassen uns mit **thermodynamischen Systemen** (engl. thermodynamic system). Dies sind meist makroskopische physikalische Systeme mit vielen mikroskopischen Freiheitsgraden, deren Wechselwirkung mit der Umgebung durch Transportströme beschrieben werden können. Die Thermodynamik (statistische Physik) beschreibt die Wechselwirkungen von Systemen mit ihrer Umgebung. Ein thermodynamisches System ist also von seiner Umgebung durch eine Grenze getrennt. Allerdings zeigt es sich, dass “viele” Freiheitsgrade nicht unbedingt “viel” im Sinne von Anzahl von Teilchen bedeutet. Auch Systeme mit “wenig” Freiheitsgraden wollen wir als thermodynamisches System verstehen. Als Zugang zu diesen Systemen wählen wir die Beschreibung mittels Wahrscheinlichkeiten.

Makroskopische Parameter charakterisieren das makroskopische System in seiner Gesamtheit und sein Verhältnis zur Umgebung, z.B. Dichte, Volumen, Elastizität, Konzentration, Druck.

1.1 Beschreibung von Zuständen

Wichtige Begriffe

Thermodynamisches System (thermodynamic system), thermodynamischer Limes (thermodynamic limit), Observable (observable), intensive und extensive Observable (intensive, extensive observable)

Die Methoden der statistischen Mechanik werden vorwiegend für Systeme benutzt, deren Teilchenzahl N groß ist ($N \sim 10^{23}$) und deren Volumen V , gemessen an mikroskopischen Längenskalen, ebenfalls groß ist. Diese typische Größenordnung ist durch die **Avogadro-Konstante (Loschmidt-Zahl)** (Atome bzw. Moleküle eines chemischen Reinstoffes)

$$N_A = 6,02214199 \times 10^{23} = \frac{\text{Atome}}{\text{Mol}} \quad (1.1)$$

gegeben. Abbildung 1.1 zeigt solch ein typisches System mit “vielen” Atomen in einem Volumen. In der Praxis erweist es sich, dass die statistischen Methoden sogar für we-

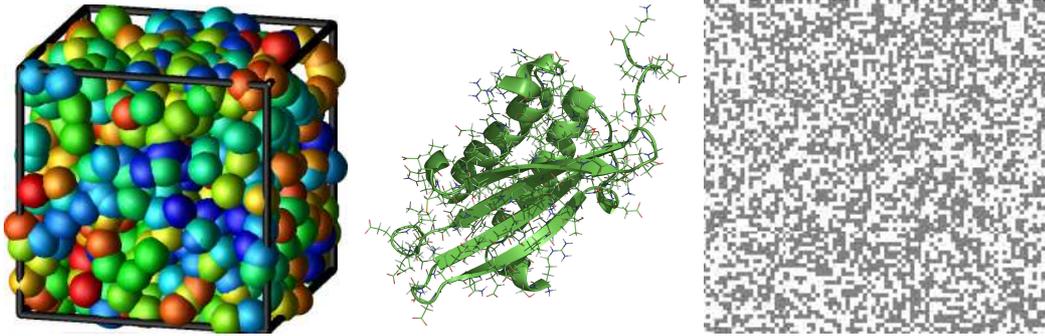


Abbildung 1.1: Typische Systeme von Teilchen, welche Gegenstand unserer Untersuchungen sein werden. Das Bild links zeigt ein Modell einer Flüssigkeit, das Bild in der Mitte ein biologisches Makromolekül und das rechte Bild gibt die Konfiguration eines Modells eines Ferromagneten wieder.

nige Teilchen erstaunlich gut sind. Solche mesoskopischen Systeme wie z.B. Makro- und Biomoleküle, Vielelektronen-Atome, Schwerionen-Kernreaktionen können mit Erfolg behandelt werden. Jedoch gibt es Phänomene, die erst bei sehr großen Teilchenzahlen auftreten. Ein Beispiel hierfür sind kritische Phänomene bei Phasenübergängen. In solchen Fällen ist es notwendig, den **thermodynamischen Limes** $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$ zu untersuchen, wobei etwa die **Dichte** (engl. density) $n = N/V$ (manchmal benutzen wir auch das Symbol ρ) konstant gehalten wird.

Obwohl die Hamiltonfunktion H und damit die Bewegungsgleichungen i.A. bekannt sind (etwa durch eine geeignete Modellbildung für das zu untersuchende System), ist deren Lösung i.A. sehr schwierig und analytisch exakt nur in Ausnahmefällen möglich. In der Regel müssen die Gleichungen approximativ oder numerisch gelöst werden. Kommt nun der Aspekt dazu, dass es sehr viele Teilchen im Problem gibt und dass man den Anfangszustand eines komplexen physikalischen Systems und dessen Wechselwirkung mit der Umgebung nicht im Detail bestimmen kann, nutzen wir einen Ansatz, so dass das System durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung (etwas später werden wir uns genauer mit dem Begriff auseinandersetzen) repräsentiert wird. Die Observablen sind also die Erwartungswerte von stochastischen Variablen. Damit ist es nur noch möglich, Wahrscheinlichkeitsaussagen über die zeitliche Entwicklung eines Systems zu machen.

Beobachtbare Größen differenziert man in intensive und extensive Größen (engl. intensive observable). Als **extensive Observable** (engl. extensive observable) bezeichnet man eine Größe, deren Erwartungswert im Grenzfall $V \rightarrow \infty$ so divergiert, dass $\langle A \rangle / V$ endlich bleibt (für Erwartungswerte werden wir i.A. das Symbol $\langle \cdot \rangle$ benutzen). Beispiele sind die Teilchenzahl N , die Energie E , das magnetische Moment m und andere. Für diese

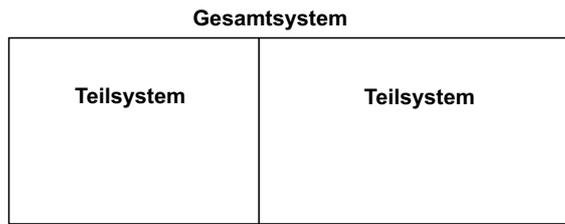


Abbildung 1.2: Ein Gesamtsystem kann als zusammengesetzt aus Teilsystemen aufgefasst werden.

Größen kann man zugehörige Dichten konstruieren, so dass

$$\langle A \rangle = \int d^3\mathbf{r} n_A(\mathbf{r}) A(\mathbf{r}) \quad . \quad (1.2)$$

Beispielsweise ist die Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ am Ort \mathbf{r}

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}_i) \quad (1.3)$$

oder die Stromdichte

$$j(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}_i) \mathbf{p}_i \right) \quad (1.4)$$

oder die Energiedichte $n_E(r)$, ohne äußere Kräfte,

$$n_E(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{1}{m_i} \sum_{\alpha} p_{i\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}_i) p_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} - \frac{1}{2}(\mathbf{q}_i + \mathbf{q}_j)) W(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \quad , \quad (1.5)$$

wobei die beiden Beiträge die Dichte der kinetischen Energie und die Dichte der potentiellen Energie darstellen. Die entsprechenden Dichten $\hat{n}_A(\mathbf{r})$ im quantenmechanischen Fall erhält man aus dem Korrespondenzprinzip, wobei im Beispiel der kinetischen Energie oder der Stromdichte auf die Reihenfolge der einzelnen Terme zu achten ist (hermitesche Operatoren).

Anders ausgedrückt kann eine extensive Größe auch wie folgt betrachtet werden: Man denke sich ein thermodynamisches System in zwei Teile geteilt (siehe Abbildung 1.2). Extensive Größen sind dann also solche, die sich additiv aus den Teilsystemen zusammensetzen.

Intensive Größen sind solche, deren Werte in den Untersystemen und im Gesamtsystem gleich groß sind, z.B Druck P oder Temperatur T .

Neben diesen makroskopischen beobachtbaren Größen gibt es auch die mikroskopischen Observablen, wie

$$x_i, p_i, x_i \times p_i \quad . \quad (1.6)$$

Während in Experimenten diese in der Regel nicht zugänglich sind, sind sie in Computersimulationen zugänglich und von großem Nutzen.

1.2 Phasenraum

Wichtige Begriffe

Phasenraum (phase space), Trajektorie im Phasenraum (trajectory in phase space), Phasenraumfunktion (phase space function)

Seien q_1, \dots, q_f die Koordinaten (verallgemeinerte), die notwendig sind, um ein System zu beschreiben. f heißt Anzahl der Freiheitsgrade. Das f -Tuple (q_1, \dots, q_f) , $q \in \mathbb{R}$ heißt **Konfiguration** oder **Zustand** eines Systems. Falls das System ein klassisches ist, kommen noch die p_1, \dots, p_f korrespondierenden Impulse hinzu $\phi = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$. Die Menge aller Konfigurationen bildet den **Phasenraum** (engl. phase space) Ω mit der Dimension $\dim \Omega = 2f$, und der Zustand ist durch einen Punkt in Ω charakterisiert (siehe Abbildung 1.3).

Observable sind also **Phasenraumfunktionen** (engl. phase space function)

$$A : \Omega \rightarrow \mathbb{R} \quad . \quad (1.7)$$

Sei g ein Propagator, der einen Phasenraumpunkt in einen anderen unter Fortschreiten der Zeit in einen anderen fortschreibt (z.B. die Hamiltonischen Bewegungsgleichungen). Eine **Trajektorie** (engl. trajectory) im Phasenraum ist die Menge von Konfigurationen (Phasenraumpunkten), die man durch Propagation von einem Startpunkt ϕ erhält

$$T_x = \{\psi \in \Omega | g^t(\phi) = \psi \text{ mit } t \in \mathbb{R}\} \quad . \quad (1.8)$$

Es sei $H(p, q; t)$ die Hamilton-Funktion, die explizit von der Zeit abhängen kann, falls zeitabhängige Kräfte auf das System wirken. Wir werden uns aber fast immer auf Systeme beschränken, für die eine zeitunabhängige Hamilton-Funktion existiert, also auf konservative Systeme. Für wechselwirkende Teilchen ist beispielsweise

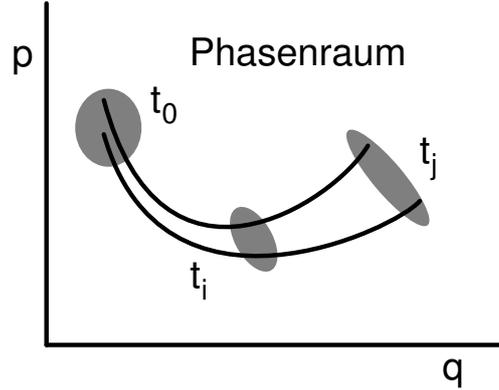


Abbildung 1.3: Darstellung des Phasenraums mit Trajektorien

$$H(p, q) = \sum_i \left\{ \frac{1}{2m_i} \sum_\alpha \left(p_{i\alpha} + \frac{e_i}{c} A_{i\alpha}(q_i) \right)^2 + V_i(q_i) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} W(q_i, q_j), \quad (1.9)$$

wobei e_i die Ladung des Teilchens i ist, $V(q_i)$ und $A_\alpha(q_i)$ Potential und Vektorpotential äußerer Kräfte sind und $W(q_i, q_j)$ die Wechselwirkung beschreibt.

Die zeitliche Entwicklung dieses Zustandes ist durch die **Hamiltonschen Bewegungsgleichungen**

$$\frac{d}{dt} p_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} = \{H, p_k\} \quad \frac{d}{dt} q_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} = \{H, q_k\} \quad (1.10)$$

gegeben. Dabei haben wir die Definition der Poisson-Klammern

$$\{A, B\} = \sum_k \left(\frac{\partial A}{\partial p_k} \frac{\partial B}{\partial q_k} - \frac{\partial A}{\partial q_k} \frac{\partial B}{\partial p_k} \right) \quad (1.11)$$

benutzt. Die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen können als Bewegungsgleichungen eines Punktes im Phasenraum Ω angesehen werden. Dessen "Geschwindigkeit" v_Ω ist ein $6N$ -dimensionaler Vektor mit Komponenten

$$v_\Omega = (\dot{p}_k; \dot{q}_k) = \left(-\frac{\partial H}{\partial q_k}; \frac{\partial H}{\partial p_k} \right). \quad (1.12)$$

Betrachtet man nicht nur einen Zustand, sondern alle möglichen Zustände, erhält man eine Strömung in Ω . Diese Strömung ist inkompressibel

$$\operatorname{div}_\Omega v_\Omega = \sum_k \left(\frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} + \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} \right) = \sum_k \left(-\frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} + \frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} \right) = 0 \quad (1.13)$$

Betrachtet man also die Bewegung der Punkte, die zur Zeit t_0 ein Volumen $\Delta V_\Omega(t_0)$ im Phasenraum füllen, füllen sie zur Zeit t ein Volumen $\Delta V_\Omega(t)$, wobei

$$\Delta V_\Omega(t) = \Delta V_\Omega(t_0) \quad (1.14)$$

(siehe Mechanik).

In der Quantenmechanik wird der Zustand eines Systems (Mikrozustand) durch einen Vektor $|\psi\rangle$ mit Norm $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ in einem Hilbertraum repräsentiert. Im Schrödinger-Bild ändert sich dieser Vektor als Funktion der Zeit entsprechend der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad , \quad (1.15)$$

wobei H der Hamilton-Operator des Systems ist, den man beispielsweise mit Hilfe des Korrespondenzprinzips aus der klassischen Hamiltonfunktion erhält, indem man Orte q_k und Impulse p_k durch die entsprechenden Operatoren \hat{q}_k und \hat{p}_k ersetzt. Letztere erfüllen die Vertauschungsrelationen $[\hat{p}_k, \hat{q}_l] = -i\hbar\delta_{kl}$.

Im Allgemeinen ist also eine Observable A explizit von der Zeit abhängig

$$A = A(x, p, t) \quad . \quad (1.16)$$

Wie bereits gesagt, gehen wir in der Regel von einer Hamiltonfunktion aus, die nicht explizit zeitabhängig ist und davon, dass der Grundzustand des Systems existiert, d.h.

$$E_g := \left| \min_{\phi \in \Omega} H(\phi) \right| < \infty \quad . \quad (1.17)$$

1.3 Probabilistische Interpretation

Wichtige Begriffe

Liouville-Gleichung (Liouville equation), statistischer Operator (statistical operator), Dichtematrix (Dichteoperator) (density matrix, density operator)

Bei unvollständiger Kenntnis des Anfangszustandes sei das System durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $\mathcal{P}_\Omega(p, q; t_0)$ im Phasenraum Ω repräsentiert.

Betrachten wir einen Punkt $(\overset{\circ}{p}(t_0), \overset{\circ}{q}(t_0))$ und ein ihn umgebendes Volumen $\Delta V_\Omega(t_0)$, so ist $\Delta V_\Omega(t_0) \mathcal{P}_\Omega(\overset{\circ}{p}(t_0), \overset{\circ}{q}(t_0); t_0)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Anfangszustand einer der Zustände ist, die durch Punkte in $\Delta V_\Omega(t_0)$ repräsentiert sind, wobei die Zustandsdichte den Wert $\Omega(p, q) = 1$ habe. Die zeitliche Entwicklung des Zustandes

$(\overset{\circ}{p}(t_0), \overset{\circ}{q}(t_0))$ ist durch (1.10) gegeben und zur Zeit t sei dieser Zustand $(\overset{\circ}{p}(t), \overset{\circ}{q}(t))$. Das ihn umgebende Volumenelement sei $\Delta V_\Omega(t)$. Aus (1.14) folgt aber dann

$$\mathcal{P}_\Omega(\overset{\circ}{p}(t_0), \overset{\circ}{q}(t_0), t_0) = \mathcal{P}_\Omega(\overset{\circ}{p}(t), \overset{\circ}{q}(t), t) \quad (1.18)$$

oder in Form einer Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}_\Omega(p, q; t) + \sum_k \left\{ \dot{p}_k \frac{\partial}{\partial p_k} + \dot{q}_k \frac{\partial}{\partial q_k} \right\} \mathcal{P}_\Omega(p, q; t) = 0. \quad (1.19)$$

Mit den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen (1.10) erhält man die sogenannte Liouville-Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}_\Omega(p, q; t) &= -\{H, \mathcal{P}_\Omega\} \\ &= -\sum_k \left\{ \frac{\partial H(p, q; t)}{\partial p_k} \frac{\partial \mathcal{P}_\Omega(p, q; t)}{\partial q_k} - \frac{\partial H(p, q; t)}{\partial q_k} \frac{\partial \mathcal{P}_\Omega(p, q; t)}{\partial p_k} \right\}. \end{aligned} \quad (1.20)$$

Dabei ist $\{H, \mathcal{P}_\Omega\}$ die Poisson-Klammer.

Vorausgesetzt haben wir dabei, dass die a-priori-Wahrscheinlichkeit $\Omega(p, q)$ für jeden Punkt im Phasenraum gleich ist und damit $\Omega(p, q) = 1$ gewählt werden kann. Diese Annahme erscheint plausibel und folgt, wenigstens für ein einzelnes Teilchen, aus Translations- und Galilei-Invarianz, stellt aber im Grunde genommen ein Postulat dar.

Bekanntlich sind die Poisson-Klammern invariant gegenüber kanonischen Transformationen, also Transformationen der ursprünglichen Koordinaten $p_k q_k$ in neue $\bar{p}_k(p, q; t) \bar{q}_k(p, q; t)$, so dass

$$\{\bar{p}_k, \bar{p}_\ell\} = 0 \quad \{\bar{q}_k, \bar{q}_\ell\} = 0 \quad \{\bar{p}_k, \bar{q}_\ell\} = \delta_{kl}. \quad (1.21)$$

Für solche Transformationen ist die Jacobi-Determinante gleich 1 und damit ist auch $\Omega(\bar{p}, \bar{q}) = 1$. Außerdem ist die Form der Liouville-Gleichung invariant. Für andere als kanonische Transformationen erhält man i.A. eine nichttriviale Zustandsdichte und eine geänderte Form der Liouville-Gleichung.

In der Quantenmechanik wird eine physikalische Observable durch einen hermiteschen Operator \hat{A} beschrieben. Aus der Eigenwertgleichung

$$\hat{A}|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle \quad (1.22)$$

erhält man die reellen Eigenwerte a_n und die Eigenvektoren $|\varphi_n\rangle$, die eine vollständige orthonormierte Basis mit $\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = \delta_{n,m}$ bilden. Eine Messung an einem beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ liefert einen der Eigenwerte a_n mit Wahrscheinlichkeit $p_n = |\langle\varphi_n|\psi\rangle|^2$.

In einer statistischen Beschreibung können wir nicht davon ausgehen, dass der Zustand $|\psi\rangle$ exakt bekannt ist. Stattdessen betrachten wir mehrere Zustände $|\psi_i\rangle$ und geben Wahrscheinlichkeiten p_i für deren Auftreten an. Diese Zustände sollen normiert sein, müssen aber nicht eine orthogonale Basis bilden. Der Erwartungswert einer Observablen \hat{A} ist dann

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle. \quad (1.23)$$

Eine vollständige orthonormierte Basis im Hilbert-Raum sei durch die Vektoren $|\nu\rangle$ gegeben. Dann kann man (1.23) umformen und erhält

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_{\nu\mu} \sum_i p_i \langle \psi_i | \nu \rangle \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle \langle \mu | \psi_i \rangle \\ &= \sum_{\nu\mu} \rho_{\mu\nu} A_{\nu\mu}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Der Operator ρ , dessen Matrixelemente

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i \langle \mu | \psi_i \rangle p_i \langle \psi_i | \nu \rangle \quad (1.25)$$

sind, ist der **statistische Operator** (engl. statistical operator), **Dichtematrix** (engl. density matrix) oder **Dichteoperator** (engl. density operator). Damit kann ein Erwartungswert als Spur geschrieben werden

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_{\nu\mu} \langle \mu | \rho | \nu \rangle \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle = \sum_{\mu} \langle \mu | \rho \hat{A} | \mu \rangle \\ &= \text{Tr } \rho \hat{A}. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Diese Schreibweise hat den Vorteil, dass sie unabhängig von der Wahl der Basis $|\nu\rangle$ ist, da die Spur in jeder beliebigen vollständigen orthonormierten Basis ausgewertet werden kann. Da die p_i reell sind, ist $\rho_{\mu\nu} = \rho_{\nu\mu}^*$ und ρ ist damit ein hermitescher Operator. Aus (1.25) mit $\mu = \nu$ erhält man $\rho_{\nu\nu} \geq 0$. Da dies in jeder beliebigen Basis gilt, ist ρ ein positiv semidefiniter Operator, also ein Operator, dessen Eigenwerte nicht negativ sind. Den statistischen Operator können wir formal in der Form

$$\rho = \sum_{\mu,\nu} |\mu\rangle \rho_{\mu\nu} \langle \nu| \quad (1.27)$$

schreiben. Der statistische Operator ist normiert:

$$\text{Tr } \rho = \sum_i p_i = 1 \quad . \quad (1.28)$$

Die zeitliche Entwicklung des statistischen Operators erhält man aus der Schrödinger-Gleichung (1.15) und aus (1.25)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{\mu\nu}(t) = \sum_i \left\{ \langle \mu | H | \psi_i(t) \rangle p_i \langle \psi_i(t) | \nu \rangle - \langle \mu | \psi_i(t) \rangle p_i \langle \psi_i(t) | H | \nu \rangle \right\} \quad (1.29)$$

und damit die von Neumann-Gleichung

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} [H(t), \rho(t)]. \quad (1.30)$$

Die formale Ähnlichkeit mit der Liouville-Gleichung (1.20) ist offensichtlich. Auch Erwartungswerte in der klassischen statistischen Mechanik können wir entsprechend (1.26) schreiben, indem wir als Spur ein Integral über den Phasenraum Ω benutzen

$$\text{Tr } \rho \hat{A} = \int \mathcal{P}_\Omega(p, q; t) A(p, q) d^{3N} p d^{3N} q \quad . \quad (1.31)$$

Dieses Integral kann mittels eines beliebigen Satzes kanonischer Variablen berechnet werden. Dies entspricht der Unabhängigkeit der Spur von der gewählten vollständigen orthonormalen Basis im Fall der Quantenmechanik. Diese vereinheitlichte Notation gestattet es auch, die statistische Physik für klassische und quantenmechanische Systeme weitgehend simultan zu entwickeln.

BEISPIEL 1.0 (Dichtematrix)

Um mit dem Begriff der Dichtematrix etwas vertrauter zu werden, berechnen wir in der Ortsraumdarstellung die Dichtematrix

$$\rho = \exp(-\beta H) \quad , \quad (1.32)$$

wobei wir β als einen Parameter annehmen und H die Hamiltonfunktion eines freien Teilchens ($H = p^2/2m$) der Masse m ist. Wir berechnen den Operator für $L \rightarrow \infty$, wobei wir annehmen, dass die Wellenfunktion des Teilchens periodisch in der Box $V = L^3$ ist. Für das freie Teilchen haben wir

$$H\phi_E = E\phi_E \quad (1.33)$$

$$-\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \phi_E = E\phi_E \quad (1.34)$$

mit den Lösungen der Form

$$\phi_E(x, y, z) = C \exp\{i(k_x x + k_y y + k_z z)\} \quad . \quad (1.35)$$

Wegen der Randbedingung muss gelten

$$k_x L = 2\pi n_x \quad \text{usw.} \quad (1.36)$$

und für die Energie

$$E(n_x, n_y, n_z) = E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad . \quad (1.37)$$

Aus der Definition (1.25) erhalten wir

$$\langle r|\rho|r'\rangle = \sum_E \langle r|E\rangle e^{-\beta E} \langle E|r'\rangle \quad (1.38)$$

$$= \sum_E \phi_E(r) e^{-\beta E} \phi_E(r') \quad . \quad (1.39)$$

Beachte, dass ρ nicht normiert ist. Einsetzen der Eigenwerte und der Eigenfunktionen ergeben

$$\langle r|\rho|r'\rangle = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} \frac{1}{L^3} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right) \quad (1.40)$$

$$+ \frac{2\pi i}{L} \{n_x(x - x') + n_y(y - y') + n_z(z - z')\} \quad , \quad (1.41)$$

wobei $\frac{1}{L^3}$ wegen der Normierung der Wellenfunktion eingefügt worden ist. Wegen der Unabhängigkeit der Koordinaten haben wir

$$\langle r|\rho|r'\rangle = \langle x|\rho|x'\rangle \langle y|\rho|y'\rangle \langle z|\rho|z'\rangle \quad , \quad (1.42)$$

wobei

$$\langle x|\rho|x'\rangle = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \frac{1}{L} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{2mL^2}n_x^2 + \frac{2\pi i}{L}n_x(x - x')\right) \quad . \quad (1.43)$$

Für $L \rightarrow \infty$ gilt

$$\sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \frac{1}{L} \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \quad . \quad (1.44)$$

Damit ergibt sich

$$\langle x|\rho|x'\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{2mL^2}n_x^2 + \frac{2\pi i}{L}n_x(x-x')\right) dk_x \quad (1.45)$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(x-x')^2\right) \quad (1.46)$$

und analog für y und z mit dem Gesamtergebn

$$\langle r|\rho|r'\rangle = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(r-r')^2\right) \quad (1.47)$$

1.4 Thermodynamische Variable

Thermodynamische Variable (thermodynamische Zustandsgrößen) sind direkt messbare Eigenschaften des Systems (Volumen, Druck, Temperatur, ...). Thermodynamische Variable bestimmen den **thermodynamischen Gleichgewichtszustand** (engl. thermodynamic equilibrium), d.h. sie haben im Gleichgewicht einen festen Wert. Der thermodynamische Gleichgewichtszustand ist der Zustand eines Systems, der sich durch zeitliche Konstanz aller makroskopischen Parameter auszeichnet. Er ist somit ein stationärer Zustand.

Wie oben bereits diskutiert, unterscheiden wir zwischen extensiven und intensiven Größen.

1.5 Überprüfen Sie Ihr Wissen

Überprüfen Sie die folgenden Aussagen und Fragen:

- Können extensive Größen von einem System zu einem anderen strömen?
- Können extensive Größen erzeugt oder vernichtet werden?
- Welche Bedingungen muß ein Operator ρ erfüllen, um Dichteoperator eines physikalischen Systems zu sein?

1.6 Übungen

1. Zeige: Wenn Trajektorien sich schneiden, dann sind sie identisch.

2. Sei f^t ein Propagator. Zeige: Die Trajektorie ist eine Ein-Parameter-Gruppe:

$$f^{t+s} = f^t \circ f^s \quad (1.48)$$

3. Der Hamiltonian für den eindimensionalen harmonischen Oszillator lautet:

$$H(q, p) = \frac{1}{2}kq^2 + \frac{1}{2m}p^2$$

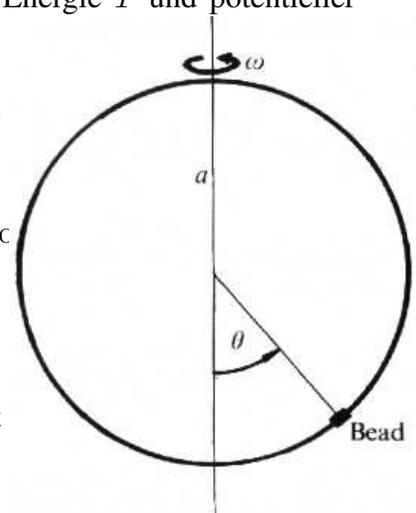
mit Masse m und Federkonstanten k .

- Wie lauten die Bewegungsgleichungen für p und q ?
 - Gebe die Gleichung für den Phasenraum an (in p und q).
 - In der Quantenmechanik sind die Energieeigenwerte gegeben durch $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$. Skizziere die Trajektorien für $n = 0, 1, 2$. Berechne die Fläche des Phasenraumes zwischen zwei aufeinander folgende Trajektorien.
4. Ein freies Teilchen der Masse m befinde sich in einer Box der Länge L (1-dimensional), deren Wände unendlich hoch sind.
- Wie groß ist das Volumen des *klassischen* Phasenraums mit Energien im Intervall $[E - \Delta, E + \Delta]$. Was ergibt sich für $\Delta \ll 1$?
 - Wie groß ist das Volumen des *klassischen* Phasenraums mit Energie kleiner gleich E ?
 - Wie groß ist die Anzahl an Zuständen mit Energien kleiner gleich E für das entsprechende *quantenmechanische* System? Vergleiche das Ergebnis mit dem klassischen für großes E .
5. Wir betrachten ein System mit folgender kinetischer Energie T und potentieller

Wir betrachten ein System mit folgender kinetischer Energie T und potentieller Energie V

$$\text{Energie } V \quad T = \frac{1}{2}ma^2(\dot{\theta}^2 + \omega^2 \sin^2 \theta) \quad V = -mga \cos \theta \quad (1.49)$$

Das System beschreibt ein Teilchen auf einer Kreisbahn mit Radius a , wobei die Kreisbahn mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω rotiert (siehe Grafik).



- a) Stelle die Bewegungsgleichung für das System auf mit Hilfe der Lagrange-Gleichung:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} \right) - \frac{\partial T}{\partial \theta} = - \frac{\partial V}{\partial \theta} \quad (1.50)$$

- b) Gebe die Phasenraumtrajektorien $f(\theta, \dot{\theta}) = C (\equiv \text{const.})$ für das System an.
 c) Bestimme die Gleichgewichtspunkte des Systems, d.h. $\ddot{\theta} = \dot{\theta} = 0$
 d) Wir möchten nun untersuchen, wie die Phasenraumtrajektorien in der Nähe des Punktes $(\theta, \dot{\theta}) = (0, 0)$ aussehen. Entwickle dazu in die Gleichung $f(\theta, \dot{\theta}) = C$ aus Aufgabenteil (b) bis zur zweiten Ordnung in $\dot{\theta}$ und θ . Wie sehen die Trajektorien für $a\omega^2/g < 1$ und $a\omega^2/g > 1$ aus. Zeichne eine Schar von Trajektorien für beide Fälle.

6. Im **Potts-Modell** können Spins auf ihren Gitterplätzen die Werte $1 \dots q$ annehmen. Der Hamiltonian für das q -state Potts-Modell ohne äußeres Feld lautet:

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J \delta_{n_i} \delta_{n_j} \quad .$$

Wie groß ist der Zustandsraum (die Mächtigkeit der Menge) für N Spins?

7. (Extensive Größen)

Eine Funktion $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ heißt *homogen vom Grade α* , wenn sie der Gleichung

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^\alpha f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

genügt. Zeigen Sie, dass für differenzierbare homogene Funktionen vom Grade α gilt:

$$\alpha f = \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)$$

Was ergibt sich hieraus für eine extensive Größe $g(x, y, z)$?

8. Der Hamiltonian für ein Elektron in einem Magnetfeld \mathbf{B} sei gegeben durch

$$H = -\mu_B (\hat{\sigma} \cdot \mathbf{B}) \quad ,$$

mit dem magnetischen Moment μ_B und den Pauli-Matrizen

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad .$$

Das Magnetfeld wirke in z-Richtung. In diesem Fall ist die Dichtematrix gegeben durch

$$\rho = \frac{\exp^{-\beta H}}{\text{Tr}(\exp^{-\beta H})} .$$

- a) Berechne die Dichtematrix explizit.
- b) Berechne den Erwartungswert von σ_z

9. Zeige:

- a) Für jede Komponente S_i , $i = x, y, z$ des Drehimpulsoperators S gilt:

$$\text{Tr } S = 0 .$$

- b) Jeder Dichteoperator für ein Spin-1/2 System hat die Form

$$\rho = \frac{1}{2}(\mathbf{1} + \mu\sigma) .$$

Dabei ist $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ ein Vektor aus den drei Pauli-Matrizen und μ ein reeller Parametervektor.

- c) μ ist identisch mit dem Mittelwert $\langle\sigma\rangle := \text{Tr } \rho\sigma$.
- d) Berechne die Eigenwerte von ρ und zeige, dass $|\mu| \leq 1$ ist.

10. Ein Operator heißt *Dichteoperator*, wenn er hermitesch ist, seine Spur eins beträgt und er positiv semidefinit ist. Überprüfen Sie, ob die folgenden Matrizen Dichteoperatoren physikalischer Systeme sein können

a)

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} \\ -\frac{1}{4} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (1.51)$$

b)

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & 0 & -\frac{1}{4} \end{pmatrix} \quad (1.52)$$

c)

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{6} & \frac{1}{18} & 0 \\ \frac{1}{18} & \frac{1}{6} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix} . \quad (1.53)$$

11. Betrachten Sie ein System von zwei unterschiedlichen Spins $s = 1/2$ bestehend aus einem Elektron (e) und einem Proton (p). Beide Teilchen befinden sich in Ruhe. Der Zustandsraum ist $H = H^e \otimes H^p$. Zu einem bestimmten Zeitpunkt t_0 liegt der reine Zustand

$$|u\rangle = \alpha|++\rangle + \beta|+-\rangle + \gamma|-+\rangle + \delta|--\rangle$$

mit $\|\alpha\|^2 + \|\beta\|^2 + \|\gamma\|^2 + \|\delta\|^2 = 1$ vor. Dabei sind die gemeinsamen Eigenzustände von S_z^e und S_z^p gegeben durch $|m_e m_p\rangle = |m_e\rangle^e |m_p\rangle^p$ (mit $m_{e,p} = \pm 1/2$).

- Wie lautet der Dichteoperator des reinen Zustandes $|u\rangle$?
 - Ermitteln Sie durch partielle Spurbildung den Dichteoperator ρ^e in H^e , der zum betrachteten Zeitpunkt den Zustand des Subsystems (e) des Elektrons beschreibt. Welche Beziehung muss zwischen α, β, γ und δ gelten, damit sich das Elektron (dann und nur dann) in einem reinen Zustand befindet?
12. Seien $|\psi_i\rangle$ normierte Zustände des Hilbertraums und $p_i \in [0, 1]$ mit $\sum_i p_i = 1$. Dann ist der Dichteoperator $\hat{\rho}$ definiert als

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (1.54)$$

Betrachte nun einen zweidimensionalen Hilbertraum mit Orthonormalbasis $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ und Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \alpha |1\rangle \langle 1| + \frac{1}{2} |x\rangle \langle x| \quad \text{mit } |x\rangle = \frac{|1\rangle + |2\rangle}{\sqrt{2}} \quad (1.55)$$

- Bestimme α so, dass $\hat{\rho}$ tatsächlich ein Dichteoperator ist.
- Berechne a) den Mittelwert $\langle \hat{B} \rangle$ des Operators $\hat{B} = |2\rangle \langle 2|$ und b) die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand $|1\rangle$ zu finden.
- Was ist die Matrixdarstellung des Dichteoperators in der Basis $\{|x\rangle, |y\rangle\}$ mit $|x\rangle = \frac{|1\rangle + |2\rangle}{\sqrt{2}}$ und $|y\rangle = \frac{|1\rangle - |2\rangle}{\sqrt{2}}$?
- Das System durchläuft eine Apparatur, welche nur die Zustände $|1\rangle$ durchlässt (z.B. eine Stern-Gerlach-Apparatur). Wie sieht der Dichteoperator des Systems nach Verlassen der Apparatur aus?

2 Elementare Wahrscheinlichkeitstheorie

2.1 Wahrscheinlichkeit, Zufallsvariable

Wichtige Begriffe

Ereignisse (events), Elementarereignis (atom), Wahrscheinlichkeit (probability), Bayes-Gesetz (Bayesian law)

In der Statistik spricht man von Ereignissen (engl. events) und Wahrscheinlichkeiten (engl. probabilities) für das Auftreten dieser Ereignisse. Ereignisse sind Mengen, und unter einem Elementarereignis (engl. atom) versteht man eine Teilmenge, die nicht leer ist und nicht weiter zerlegt werden kann. Für Elementarereignisse a_i gilt

$$a_i \cap a_j = \emptyset \quad . \quad (2.1)$$

Es sei \mathcal{E} die Menge aller Elementarereignisse. In der statistischen Physik verstehen wir Mikrozustände als Elementarereignisse. Dies sind vollständig charakterisierte physikalische Zustände. In der klassischen Physik von N Teilchen in 3 Dimensionen sind sie durch Angabe aller Orte $q_1 \cdots q_{3N}$ und Impulse $p_1 \cdots p_{3N}$ gegeben. Den $6N$ -dimensionalen Raum bezeichnet man als Phasenraum (engl. phase space) und damit entspricht einem Mikrozustand ein Punkt im Phasenraum. In der Quanten-statistischen Mechanik ist ein Mikrozustand durch Angabe eines vollständigen Satzes von Quantenzahlen gegeben. Betrachtet man etwa Teilchen in einem Volumen der Lineardimension L , sind hierfür die Komponenten der Wellenvektoren aller Teilchen $k_i = 2\pi n_{i,\alpha}/L$ und deren Spins s_i geeignet. Dabei sind $n_{i,\alpha}$ ganze Zahlen und $i = 1 \cdots N$, $\alpha = 1 \cdots 3$.

Es seien \mathcal{A} und \mathcal{B} Teilmengen von \mathcal{E} , nicht notwendigerweise elementar. Falls

$$\mathcal{A} \cap \mathcal{B} = \emptyset \quad , \quad (2.2)$$

nennt man \mathcal{A} und \mathcal{B} unvereinbar. $\bar{\mathcal{A}}$ ist komplementär zu \mathcal{A} , falls

$$\mathcal{A} \cap \bar{\mathcal{A}} = \emptyset \quad \text{und} \quad \mathcal{A} \cup \bar{\mathcal{A}} = \mathcal{E} \quad . \quad (2.3)$$

Die Vereinigung (Summe) ist $\mathcal{A} \cup \mathcal{B}$.

In der statistischen Physik werden wir Makrozustände einführen, die unvereinbare Teilmengen aus Mikrozuständen darstellen. Beispielsweise kann man alle Mikrozustände mit einer Energie in einem Intervall $E - \frac{1}{2} \leq E \cdots E + \frac{1}{2} \leq E$ zu einem Makrozustand der Energie E zusammenfassen.

In der Quantenmechanik sind die Energiewerte von Mikrozuständen, für N Teilchen in einem Volumen der Größe $V = L^3$, diskret. Der typische Abstand benachbarter Energieniveaus ist $\sim L^{-1}$, wogegen die typische Energie $E \sim N$ ist. Im thermodynamischen Grenzfall $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ kann also ΔE sehr klein gewählt werden und die Energie kann als kontinuierliche Variable aufgefasst werden.

In der Statistik wird einem Ereignis \mathcal{A} eine Wahrscheinlichkeit $P(\mathcal{A})$ für das Auftreten von \mathcal{A} zugeordnet und es soll gelten:

1. $0 \leq P(\mathcal{A}) \leq 1$ reell
2. $P(\mathcal{E}) = 1$ (das sichere Ereignis)
3. Für zwei Ereignisse \mathcal{A} und \mathcal{B} gilt

$$\begin{aligned} P(\mathcal{A} \cup \mathcal{B}) &= P(\mathcal{A}) + P(\mathcal{B}) && \text{falls } \mathcal{A} \cap \mathcal{B} = \emptyset \text{ oder } P(\mathcal{A} \cap \mathcal{B}) = 0 \\ P(\mathcal{A} \cup \mathcal{B}) &< P(\mathcal{A}) + P(\mathcal{B}) && \text{sonst} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Hieraus leitet man leicht ab:

- $P(\bar{\mathcal{A}}) = 1 - P(\mathcal{A})$
- $P(\bar{\mathcal{A}} \cup \mathcal{A}) = 1$

Dies lässt sich einfach auf mehr als zwei Ereignisse erweitern.

Für $P(\mathcal{B}) > 0$ definiert man eine bedingte Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von \mathcal{A} , falls sich \mathcal{B} ereignet hat (Bayes-Gesetz)

$$P(\mathcal{A}|\mathcal{B}) = \frac{P(\mathcal{A} \cap \mathcal{B})}{P(\mathcal{B})}. \quad (2.5)$$

Falls diese nicht vom Eintreffen von \mathcal{B} abhängt, also $P(\mathcal{A}|\mathcal{B}) = P(\mathcal{A})$, bezeichnet man \mathcal{A} und \mathcal{B} als unabhängig und dann gilt $P(\mathcal{A} \cap \mathcal{B}) = P(\mathcal{A})P(\mathcal{B})$.

2.2 Grundgesamtheit, Verteilungen

Wichtige Begriffe

Wahrscheinlichkeitsmaß (probability measure), Maßraum (measure space), stochastische Variable (stochastic or random variable), Verteilung einer stochastischen Variablen (probability distribution), Momente einer Verteilung (moments of a distribution), Gleichverteilung (uniform distribution), Binomial-Verteilung (binomial distribution), Gauss-Verteilung (gaussian distribution), Hypergeometrische-Verteilung (hypergeometric distribution), Korrelation (correlation), Korrelationslänge (correlation length)

Die Grundmenge, auf die wir uns beziehen, kann sowohl abzählbar, als auch überabzählbar sein. So ist

$$\Omega = \{s_1, \dots, s_N | s_i = \pm 1\}, \quad |\Omega| = 2^N$$

abzählbar. Weiter für ein System von N Teilchen mit der Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{i=1}^N p_i^2 / 2m + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_{ij}) \quad (2.6)$$

ist $\Omega = \mathbb{R}^{6N}$, also überabzählbar. Gewöhnlich ist Ω der Phasenraum.

Das primäre Maß (siehe Anhang), an dem wir interessiert sind, ist das Gibbs-Maß (engl. Gibbs measure)

$$e^{-H(\mathbf{s})/k_B T} d\mathbf{s} \quad , \quad (2.7)$$

jedoch lohnt es sich, allgemeiner vorzugehen.

Eine **Zufallsvariable** (engl. random variable) ist eine Funktion

$$X : \Omega \longrightarrow \mathbb{R} \quad (2.8)$$

mit der Eigenschaft

$$\forall x \in \mathbb{R} : \{\omega \in \Omega | X(\omega) \leq x\} \in \Sigma \quad (2.9)$$

also eine messbare Funktion von einem Wahrscheinlichkeitsraum in einen Messraum (Σ ist die Ereignisalgebra (siehe Anhang)). Eine **Verteilungsfunktion** (engl. distribution function) einer Zufallsvariable X ist die Funktion

$$F : \mathbb{R} \longrightarrow [0, 1] \quad (2.10)$$

gegeben durch

$$F(x) = P(X \leq x) \quad (2.11)$$

d.h. $F(x) = P(A(x))$ mit $A(x) \subseteq \Omega$ mit $A(x) = \{\omega \in \Omega | X(\omega) \leq x\}$ und P ist ein Wahrscheinlichkeitsmaß (siehe Anhang).

BEISPIEL 2.0 (Zufallsvariable)

Angenommen, wir hätten einen Spin \uparrow und \downarrow . Der Zustandsraum ist

$$\Omega = \{\uparrow, \downarrow\} \quad .$$

Ein Wahrscheinlichkeitsmaß P ist durch

$$P(\emptyset) = 0, \quad P(\uparrow) = p, \quad P(\downarrow) = 1 - p, \quad P(\Omega) = 1$$

gegeben mit p fest aus $[0, 1]$. Sei $X : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ durch

$$X(\uparrow) = 1, \quad X(\downarrow) = 0$$

gegeben (**Bernoulli-Variable**). Die Verteilungsfunktion F ist durch

$$F(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 - p & 0 \leq x < 1 \\ 1 & x \geq 1 \end{cases}$$

Man sagt, X habe eine **Bernoulli-Verteilung** (engl. Bernoulli distribution).

Eine Zufallsvariable ist stetig, wenn wir die Verteilungsfunktion als

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(u) du \quad x \in \mathbb{R} \quad (2.12)$$

für eine integrierbare Funktion $f : \rightarrow [0, 1]$ ausdrücken können. f heißt **Wahrscheinlichkeitsdichte** (engl. probability density).

BEISPIEL 2.0 (Gleichverteilung)

Die Zufallsvariable X ist **gleichverteilt** (engl. uniformly distributed) auf $[a, b]$, wenn

$$F(x) = \begin{cases} 0 & x \leq a \\ \frac{x-a}{b-a} & a < x \leq b \\ 1 & x > b \end{cases} \quad (2.13)$$

Wir wollen nun praktisch Zahlen erzeugen, die einer **Gleichverteilung** (engl. uniform distribution), d.h. einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, bei der für jeden möglichen Zustand die gleiche Wahrscheinlichkeit bzw. Wahrscheinlichkeitsdichte des Zutreffens besteht, genügen. Diese generieren wir mit Hilfe einer Rekursion

$$x_{i+1} = G(x_i), \quad x_0 = \text{Anfangswert} \quad . \quad (2.14)$$

Da die Zahlen rekursiv erzeugt werden, sind sie zwar korreliert, aber man kann zeigen, dass sie statistische Eigenschaften besitzen, die der gewünschten sehr nahe kommen. Typisch ist die folgende Form der Rekursion

$$G(x) = (xa + b) \bmod M \quad , \quad (2.15)$$

wobei es eine Vielzahl von verschiedenen Parametern gibt. So wählt man etwa $a = 16807$, 630360016 oder 397204094 zusammen mit $M = 2^{31} - 1$.

R 2.2.1

```
RANDU <- function() {
  seed <- ((2^16 + 3) * seed) %% (2^31)
  seed/(2^31)
}
```

```
y<-rep(0,300000)
seed<-45813
for (i in 1:300000){
  y[i]<-RANDU()
}
```

```
x<-cbind(y[1:299999],y[2:300000])
plot(x)
```

```
y<-matrix(y,ncol=3,byrow=T)
z<-y[(0.5<y[,2])&(y[,2]<0.51),c(1,3)]
plot(z[,1],z[,2])
```

Nehmen wir an, dass wir ein Computerprogramm geschrieben hätten und nun testen möchten, ob die Zahlen auch gleichverteilt sind. Dazu berechnen wir die **Momente der Verteilung** (engl. moments of a distribution) . Das k -te **Moment** einer Verteilung $P(x)$ bzw. das k -te **zentrale Moment** ist

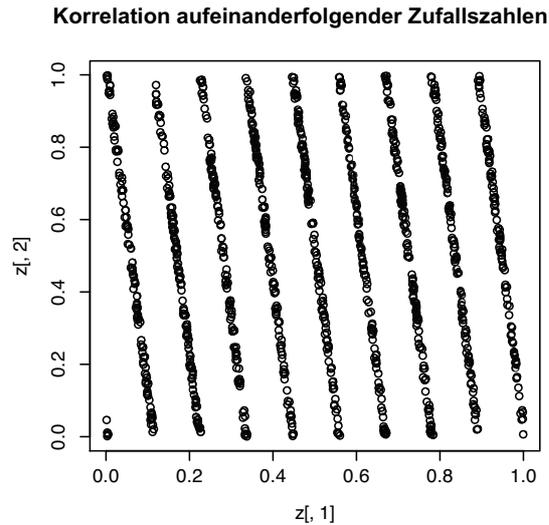


Abbildung 2.1: Test der Gleichverteilung des Zufallszahlengenerators RANDU. Geplotet sind jeweils aufeinanderfolgende Paare von Zufallszahlen. Klar zu erkennen ist die erwartete Streifenbildung.

$$\langle x^k \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^k F(x_i) \quad (2.16)$$

$$\langle (x - \langle x \rangle)^k \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^k F(x_i) \quad k = 2, \dots \quad (2.17)$$

Wenn die Verteilung also gleichmäßig im Definitionsbereich sein soll, dann darf sie nicht schief sein. Dies messen wir durch Schiefe (engl. skew)

$$S = \frac{\langle (x - \langle x \rangle)^3 \rangle}{[\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle]^{3/2}} \quad (2.18)$$

Für spätere Betrachtungen ist noch der **Excess** von Interesse

$$e = \frac{\langle (x - \langle x \rangle)^4 \rangle}{[\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle]^2 - 3} \quad (2.19)$$

Er berechnet die Abweichung der Verteilung von einer Gauss-Verteilung.

BEISPIEL 2.0 (Verteilung)

Wir befassen uns nun mit einigen praktischen Verteilungen von Zufallsvariablen. Als ers-

tes widmen wir uns der **Binomial-Verteilung** (engl. binomial distribution)

$$P_n(x) = \binom{n}{x} p^x (1-p)^{n-x} \quad (2.20)$$

Die Binomialverteilung gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein bestimmtes Ereignis bei n unabhängigen Ausführungen eines Experimentes genau x -mal eintritt, wenn es bei einer Einzelausführung die Wahrscheinlichkeit p besitzt. Die Varianz ergibt sich zu

$$np(1-p) \quad .$$

Der Erwartungswert ist

$$np \quad .$$

MAPLE 2.2.1

```
> restart;
> with(stats);
> n:=100;
> p:=0.4;
> binom:=(x)->statevalf[ pf, binomiald[n,p]](x);
> pts:=seq([i,binom(i)],i=1..100);
> plot([pts],x=1..100,style=point,symbol=circle);
```

Wir betrachten nun die Approximation der Binomial-Verteilung durch die Gauss-Verteilung (siehe Figure ??)

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.21)$$

wobei σ die Standardabweichung ist.

MAPLE 2.2.2

```
> restart;
> with(plots, display):
> n := 6;
> binomials := n -> [seq([m, 2^(-n)*n!/(m! * (n-m)!)], m = 0..n)];
> Gaussian_approx := x -> exp(-(x-n/2)^2/(n/2)) / sqrt(Pi*n/2);
> plot({binomials(n), Gaussian_approx}, 0..n);
```

Als letztes Beispiel noch die **Hypergeometrische-Verteilung** (engl. hypergeometric distribution). Die Hypergeometrische-Verteilung beschreibt die Wahrscheinlichkeit dafür,

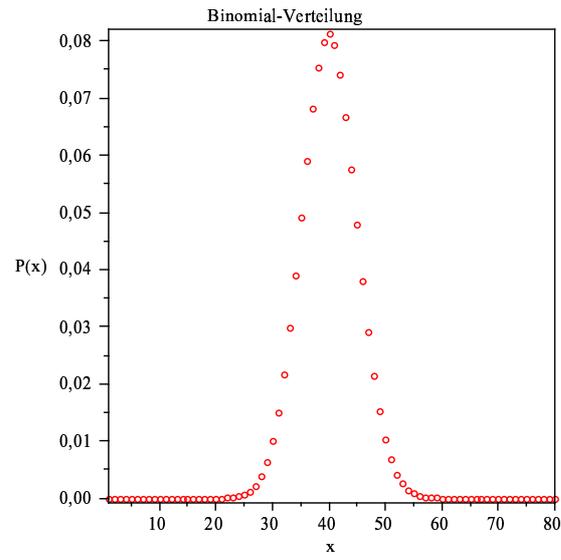


Abbildung 2.2: Binomial-Verteilung

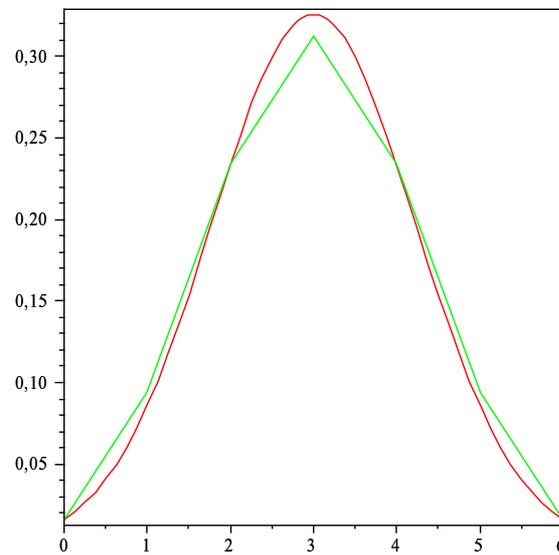


Abbildung 2.3: Approximation der Binomial-Verteilung durch eine Gauss-Verteilung

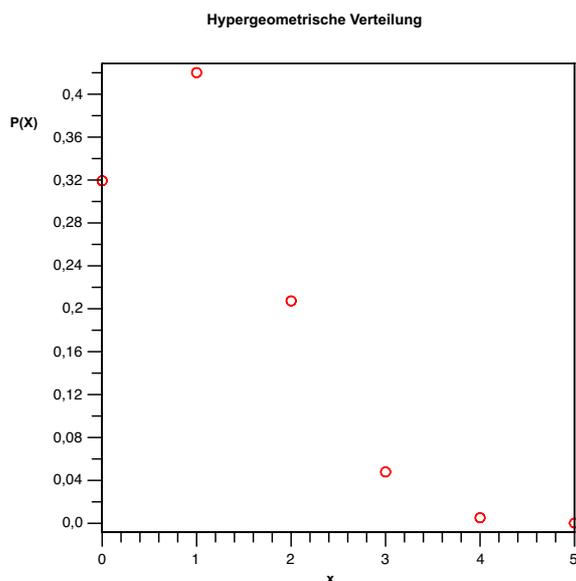


Abbildung 2.4: Hypergeometrische-Verteilung

dass bei N gegebenen Elementen, d.h. einer Grundgesamtheit vom Umfang N , von denen M die gewünschte Eigenschaft besitzt, beim Herausgreifen von n Probestücken, d.h. einer Stichprobe mit Umfang n , genau x Treffer erzielt werden.

$$f(x) = \frac{\binom{M}{x} \binom{N-M}{n-x}}{\binom{N}{n}} \quad (2.22)$$

MAPLE 2.2.3

```
> restart;
> with(stats);
> n:=20;
> a:=5;
> N:=100;
> pts:=seq([i,hypgeo(i)],i=0..5);
> plot([pts],x=0..5,style=point,symbol=circle);
```

X und Y sind stetig mit gemeinsamer Dichtefunktion $f : \mathbb{R}^2 \rightarrow [0, \infty)$, wenn für alle $x, y \in \mathbb{R}$ gilt:

$$F(x, y) = \int_{-\infty}^y \int_{-\infty}^x f(u, v) du dv \quad . \quad (2.23)$$

Die **marginale Verteilungsfunktion** (engl. marginal distribution) von X und Y ist jeweils durch

$$F_X(x) = P(X \leq x) = F(x, \infty) \quad (2.24)$$

$$F_Y(y) = P(Y \leq y) = F(\infty, y) \quad (2.25)$$

gegeben (die marginale Dichtefunktion ist $f_X(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) dy$).

Die **bedingte Verteilungsfunktion** (engl. conditional distribution) von Y bei gegebenem $X = x$ ist durch

$$F_{Y|X}(x, y) = \int_{v=-\infty}^y \frac{f(x, v)}{f_X(x)} dv \quad (2.26)$$

für x , so dass $f_X(x) > 0$ (analog Dichte).

Betrachten wir noch einmal das Bayes-Gesetz unter den nun entwickelten Aspekten, dann haben wir zunächst

$$\Pr(A|B) = \frac{\Pr(A \cap B)}{\Pr(B)} \quad (2.27)$$

und damit

$$\Pr(A|B) \Pr(B) = \Pr(A \cap B) = \Pr(B|A) \Pr(A) \quad (2.28)$$

Bzw. mit Wahrscheinlichkeitsdichten

$$f(x|y) f(y) = f(y|x) f(x) \quad (2.29)$$

D.h., wir erwarten eine Symmetrie in Form von Wahrscheinlichkeiten. Auf diesen Punkt werden wir im nächsten Kapitel noch einmal im Zusammenhang mit der Bedingung des Gleichgewichts eingehen.

Kommen wir zurück zur Physik. Für ein, wenigstens im Mittel, räumlich homogenes System hängt der Erwartungswert einer Dichte nicht vom Ort ab und damit wird

$$\langle \hat{A} \rangle = V \langle \hat{n}_A(r) \rangle. \quad (2.30)$$

Beobachtet man etwa zwei Dichten $\hat{n}_A(r)$ und $\hat{n}_B(r')$, so findet man im Regelfall, dass deren **Korrelation** (engl. correlation)

$$C_{AB}(r, r') = C_{AB}(|r - r'|) = \langle \hat{n}_A(r) \hat{n}_B(r') \rangle - \langle \hat{n}_A(r) \rangle \langle \hat{n}_B(r') \rangle \quad (2.31)$$

als Funktion des Abstandes der Punkte r und r' rasch abfallen. Für große Abstände findet man typischerweise

$$C_{AB}(r) \sim e^{-r/\xi} \quad , \quad (2.32)$$

wobei die **Korrelationslänge** (engl.) ξ auch im thermodynamischen Grenzfall endlich bleibt und von der Größenordnung der Reichweite der Wechselwirkung oder der mittleren freien Weglänge der Teilchen ist. Nur in unmittelbarer Nähe von kontinuierlichen Phasenübergängen kann ξ stark anwachsen.

Für die Korrelation der extensiven Observablen findet man

$$\langle \hat{A}\hat{B} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle = \int d^3r d^3\bar{r} \langle \hat{n}_A(r + \bar{r}) \hat{n}_B(r) \rangle^c \sim V\xi^3 \quad , \quad (2.33)$$

wobei zu beachten ist, dass die beiden Terme auf der linken Seite jeweils von der Größenordnung V^2 sind. Speziell für die Varianz der Observablen \hat{A} erhält man

$$\Delta A = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2} \sim \sqrt{V\xi^3} \quad , \quad (2.34)$$

und damit verschwinden die relativen Schwankungen $\Delta A / \langle \hat{A} \rangle$ einer extensiven Variablen im thermodynamischen Grenzfall

$$\Delta A / \langle \hat{A} \rangle \sim \sqrt{\xi^3 / V} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 0. \quad (2.35)$$

Als intensive Variablen bezeichnet man Größen, die auch im thermodynamischen Grenzwert endlich bleiben. Dazu gehören die Erwartungswerte von Dichten, Stromdichten aber auch Größen wie Temperatur, Druck oder chemisches Potential, die wir im weiteren Verlauf diskutieren werden.

Im Fall der Quantenmechanik, falls die Operatoren \hat{A} und \hat{B} nicht kommutieren, hängt eine simultane Bestimmung der Erwartungswerte von der Reihenfolge ab, also $\langle \hat{A}\hat{B} \rangle \neq \langle \hat{B}\hat{A} \rangle$. Konstruiert man die zugehörigen Dichten, findet man jedoch im Regelfall

$$[\hat{n}_A(r), \hat{n}_B(r')] \Big|_{|r-r'| \gg \zeta} \longrightarrow 0 \quad , \quad (2.36)$$

wobei auch ζ im thermodynamischen Grenzfall endlich bleibt. Beispielsweise findet man

$$[\hat{j}(r), \hat{n}_{E_{pot}}(r')] = 2i\hbar \hat{n}(r) \nabla' W(2r - 2r') \hat{n}(2r' - r) \quad (2.37)$$

und man erhält für die **Kohärenzlänge** ζ die Reichweite der Wechselwirkung.

Damit ist für endliche ζ

$$\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle = \int d^3r d^3r' \langle [\hat{n}_A(r), \hat{n}_B(r')] \rangle \sim V\xi^3 \quad (2.38)$$

und folglich können Operatoren, die extensiven Variablen entsprechen, im thermodynamischen Grenzfall als vertauschbar und damit simultan messbar angesehen werden.

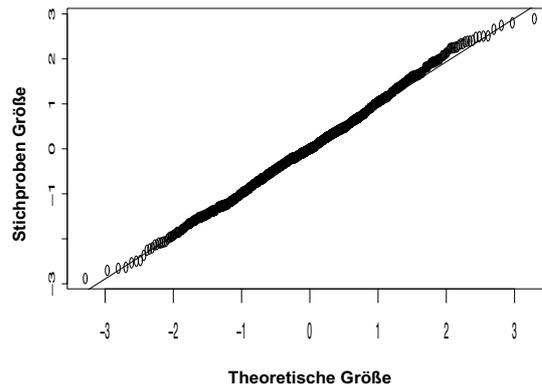


Abbildung 2.5: Vergleich zwischen der theoretischen Normaverteilung und der durch die Summe unabhängiger gleichverteilter Zufallszahlen erzeugten.

2.3 Gesetz der großen Zahlen

Eine Summe von sehr vielen unabhängigen Zufallsvariablen ist unter der Voraussetzung, dass jede der unabhängigen Zufallsvariablen nur einen geringen Einfluss auf die Summe hat, angenähert normalverteilt (siehe Anhang). Gegeben seien n voneinander unabhängige Zufallsvariablen X_1, X_2, \dots, X_n , die nur den Wert 1 (mit Wahrscheinlichkeit p) und den Wert 0 (mit Wahrscheinlichkeit q) annehmen können. Wie groß ist dann die Wahrscheinlichkeit, dass die Summe $X := X_1 + X_2 + \dots + X_n$ den Wert x annimmt? Dies ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Ereignis “Wert 1 annehmen” genau x -mal von n -mal eintreten muß. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist eben $P_n(x)$. Nach dem zentralen Grenzwertsatz ist X angenähert normalverteilt.

BEISPIEL 2.0 (Normalverteilung)

Wir zeigen nun numerisch, dass bei hinreichend großer Stichprobe die Variablen normalverteilt sind. Hierzu ziehen wir Stichproben aus einer Gleichverteilung und normieren die Summe. Die so gewonnene Variable ist normalverteilt, wie man durch den Vergleich mit der Normalverteilung sieht (vgl. Abbildung).

R 2.3.1

```
numcases = 10000
min = 0
max = 1
samples = 1000
sigma = sqrt(1/12)
```

```

mu = 0.5
x = 0
for (i in 1:samples) {
  t = runif(numcases,min,max)
  x[i] = (mean(t) - mu) / (sigma/sqrt(numcases))
}
hist(x,prob=T)
qqnorm(x,main='normal(0,1)')
qqline(x)

```

2.4 Überprüfen Sie Ihr Wissen

Überprüfen Sie die folgenden Aussagen und Fragen:

- Wie sind der Erwartungswert $\langle X \rangle$ und das n -te Moment einer stochastischen Variable X definiert?
- Wie erhält man den Erwartungswert eines Operators A aus dem Dichteoperator ρ ?

2.5 Übungen

1. Erzeugen gleichverteilter Zufallszahlen

Eine einfache und häufig benutzte Methode zur Erzeugung von gleichverteilten Zufallszahlen besteht in der Verwendung linearer Kongruenz. Hierbei wird eine Sequenz von natürlichen Zahlen I_1, I_2, I_3, \dots ($I_n \in [0, m - 1]$, m sehr groß) durch die Rekursion

$$I_{j+1} = aI_j + c \bmod m \quad a > 0, c \geq 0$$

erzeugt. Der Startwert I_0 , der sog. seed, ist ein beliebiges ungerades Element aus $[0, m - 1]$. Bei geeigneter Wahl von a , m und c erhält man die maximale Periodenlänge $m - 1$, andernfalls wiederholt sich die Sequenz bereits nach $p < m - 1$ Schritten. Für eine mögliche Wahl der Parameter a , m und c mit maximaler Periodenlänge siehe z.B. Numerical Recipies, herausgegeben von W.H. Press, B.P. Flannery, B.A. Teukolsky und W. T. Vetterling.

Um eine möglichst große Periodenlänge zu erhalten, wählt man für m häufig die auf dem Computer größte darstellbare natürliche Zahl I_{max} . Werden Integer-Zahlen z.B. mit 32 Bits dargestellt, so ist $I_{max} = 2^{31} - 1$ (wieso?).

Gleichverteilte reelle Zufallszahlen X_j aus $[0, 1)$ erhält man dann durch Division durch m , $X_{j+1} = I_{j+1}/m$. Die so erzeugten Zufallszahlen sind natürlich nicht völlig zufällig, da man bei gegebenem seed I_0 immer die gleiche Sequenz erhält, man bezeichnet die so generierten Zufallszahlen deshalb häufig als pseudo-random.

- a) Erzeuge nach der oben beschriebenen Methode (z.B. $c = 0$, $a = 16807$ bzw. 65539 und $m = 2^{31} - 1$) gleichverteilte Zufallszahlen im Intervall $[0, 1)$. Hinweis: Um bei der obigen Rekursion einen Überlauf zu vermeiden, dividiert man durch m , d.h. man iteriert in der Form ($c = 0$), $X_{j+1} = aX_j \bmod 1$. Um bei dieser reellen Arithmetik nicht zu viele signifikante Stellen zu verlieren, empfiehlt sich hier doppeltgenaue Rechnung.
- b) Vergleichen Sie Mittelwert und Varianz der so erzeugten Zufallszahlen mit den theoretischen Werten für im Intervall $[0, 1)$ gleichverteilte Zufallszahlen.

2. Zeige: Eine Gaussverteilung $P(x) = \exp(-x^2)$ hat nur die Momente $k = 1, 2$

3. Autokorrelationsfunktion

Folgende sich periodisch ändernde Größe sei gegeben:

$$m(t) = m \cos(\omega t) \quad .$$

- a) Berechne die Autokorrelationsfunktion.
 - a) Zeige, dass die Autokorrelationsfunktion unabhängig von der Phase von $m(t)$ ist.
($m'(t) = m \cos(\omega t + \phi)$)
4. Ein bestimmter Prozess habe die Eigenschaft, dass unabhängig davon, was sich im Intervall $[0, t]$ ereignet hat, die Wahrscheinlichkeit für ein Ereignis im Intervall $[t, t + h]$ durch λh gegeben sei. Die Wahrscheinlichkeit für mehr als ein Ereignis sei höherer Ordnung in h .
- a) Bestimme die Wahrscheinlichkeit, dass zur Zeit t , n Ereignisse stattgefunden haben, für den Grenzfall $h \rightarrow 0$.
 - b) Bestimme die Mittelwerte von n und n^2 für die Verteilung.

5. Folgende Verteilung sei gegeben:

$$n(e)dE = \frac{2\pi(N/V)}{(\pi\beta)^{3/2}} E^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{\beta}\right) dE \quad .$$

- Was ist der wahrscheinlichste Wert von E ?
- Bestimme den Mittelwert $\langle E \rangle$.
- Bestimme den Mittelwert $\langle E^2 \rangle$.

Die Größen N , V und β seien konstant.

6. Poisson-Verteilung

In einem Behälter mit Volumen V_0 befindet sich ein Gas, das aus $N_0 \gg 1$ (nicht wechselwirkenden) Molekülen besteht. Bei einem Experiment wird eine Probe des Volumens $V < V_0$ aus dem Behälter entnommen.

- Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $P_{N_0}(N)$ dafür, N Moleküle im Volumen V zu finden?
- Wie kann man die obige Verteilung im Falle $V \ll V_0$ approximieren? Plotten Sie beide Verteilungen für die Fälle $V_1 = V_0/2$, $V_2 = V_0/10$ und $V_3 = V_0/100$ bei festem N_0 .
- Nun sollen viele Proben des gleichen Volumens aus identischen Behältern V_0 entnommen werden. Wie groß ist die mittlere Anzahl $\langle N \rangle$ von Molekülen in $V \ll V_0$ und deren Varianz ΔN ? Benutzen Sie für Ihre Berechnung die approximierte Verteilung aus Teil b)

7. Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Gegeben sei ein Gas bei einer Temperatur T bestehend aus Partikeln der Masse m . Nehmen Sie an, dass die Geschwindigkeiten v_x , v_y und v_z der Teilchen Gaußverteilt sind und begründen sie diese Annahme:

$$p(v_i) = N e^{-\frac{1}{2}mv_i^2/kT}, \quad \forall i \in \{x, y, z\}.$$

Berechnen Sie die Normierungskonstante N und bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(v)$ des Geschwindigkeitsbetrags v , wobei $v = \|\mathbf{v}\| = \|(v_x, v_y, v_z)^t\|$ ist. Was ist der Erwartungswert $\langle v \rangle$ von v und welchen Effekt hat eine Temperaturerhöhung $\Delta T = T$ auf diesen?

8. Ein Kristall besitze eine Zahl N an ungepaarten Elektronen, die auf dessen Gitter angeordnet seien. Die Elektronen können ihren Spin völlig unabhängig voneinander einstellen. In einem äußeren Magnetfeld $\mathbf{B} = B e_x$, $B > 0$, kann die x -Komponente des Spins nur die Werte $\pm\hbar/2$ annehmen. Diese beiden Spineinstellungen erfolgen mit den Wahrscheinlichkeiten $p_+ = \mathcal{N} \exp(\mu_B B/k_B T)$ und $p_- = \mathcal{N} \exp(-\mu_B B/k_B T)$, mit $p_+ + p_- = 1$.
- Bestimmen Sie die Verteilung $P(m)$ dafür, dass m Spins mehr parallel zum B -Feld sind als antiparallel.
 - Bestimmen Sie das mittlere magnetische Moment der Elektronen $\langle\mu\rangle = \mu_B \langle m\rangle$ und dessen Varianz $\Delta\mu = \mu_B \Delta m$.
9. Betrachten Sie ein Gas aus $N = 10^{23}$ Atomen. Jedes dieser Atome habe eine Energie E_i mit der Wahrscheinlichkeit $p(E_i) = \mathcal{N} \exp(-E_i/k_B T)$. Bestimmen Sie zunächst den Mittelwert $\langle E_i\rangle$ und dessen Schwankung ΔE_i . Zeigen Sie dabei, dass beide von der Größenordnung $\mathcal{O}(k_B T)$ sind und damit $\Delta E_i/\langle E_i\rangle$ von der Größenordnung 1 ist. Bestimmen sie anschließend mit Hilfe des Gesetzes der großen Zahlen daraus die relative Unbestimmtheit $\Delta E/\langle E\rangle$, für die Gesamtenergie $E = \sum_i E_i$.

3 Ein Beispiel: Der Random Walk

Ein einfaches Modell für einen zufälligen Prozess ist der Random Walk oder auch Irrfahrt genannt. Sei q die Koordinationszahl eines Gitters Λ . N (fest) sei die Anzahl der Schritte. Wir definieren rekursiv über die Anzahl der Schritte: Der Walk habe $i < N$ Schritte gemacht. Wähle mit gleicher Wahrscheinlichkeit ($1/q$) einen der q Nachbarn für den $i+1$ -ten Schritt.

Die wesentliche Eigenschaft des Random Walks ist die Unabhängigkeit der einzelnen Schritte. Jeder Schritt des Walkers hängt nur von seiner aktuellen Position (Gegenwart) und nicht von den bereits besuchten Plätzen (Vergangenheit) ab. Jeder Teilschritt ist ein neuer Ursprung. Der Walker kann also vorher besetzte Plätze nochmals belegen (keine Selbstvermeidung), und der Pfad des Walkers ist nicht kreuzungsfrei (vgl. die Abbildung 3.1).

In einer Dimension können wir das oben gestellte Problem recht leicht lösen. Sei a die Gitterkonstante und $P(x, t)$ die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen an der Stelle x , zum Zeitpunkt t , zu finden. Die zeitliche Entwicklung von $P(x, t)$ können wir wie folgt beschreiben: Wir erhalten einen Zuwachs der Wahrscheinlichkeit durch Sprünge (die mit der Wahrscheinlichkeit $w(x \rightarrow x')$ für einen Sprung von $x \rightarrow x'$ vorkommen) von einem der benachbarten Orte ($x - a$ und $x + a$) und einen Abfluss durch Sprünge vom Ort x zu einem der Nachbarn

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x, t) &= P(x + a, t)W(x + a \rightarrow x) + P(x - a, t)W(x - a \rightarrow x) \\ &- P(x, t)W(x \rightarrow x + a) - P(x, t)W(x \rightarrow x - a) \quad , \quad (3.1) \end{aligned}$$

wobei

$$W(x \rightarrow x \pm a) = W(x \pm a \rightarrow x) = \frac{\Gamma}{2} \quad , \quad (3.2)$$

mit Γ der Anzahl der Sprünge pro Zeiteinheit.

Die obige Gleichung (3.1) nennt man **Mastergleichung**. Sie lässt sich selbstverständlich verallgemeinern (siehe später).

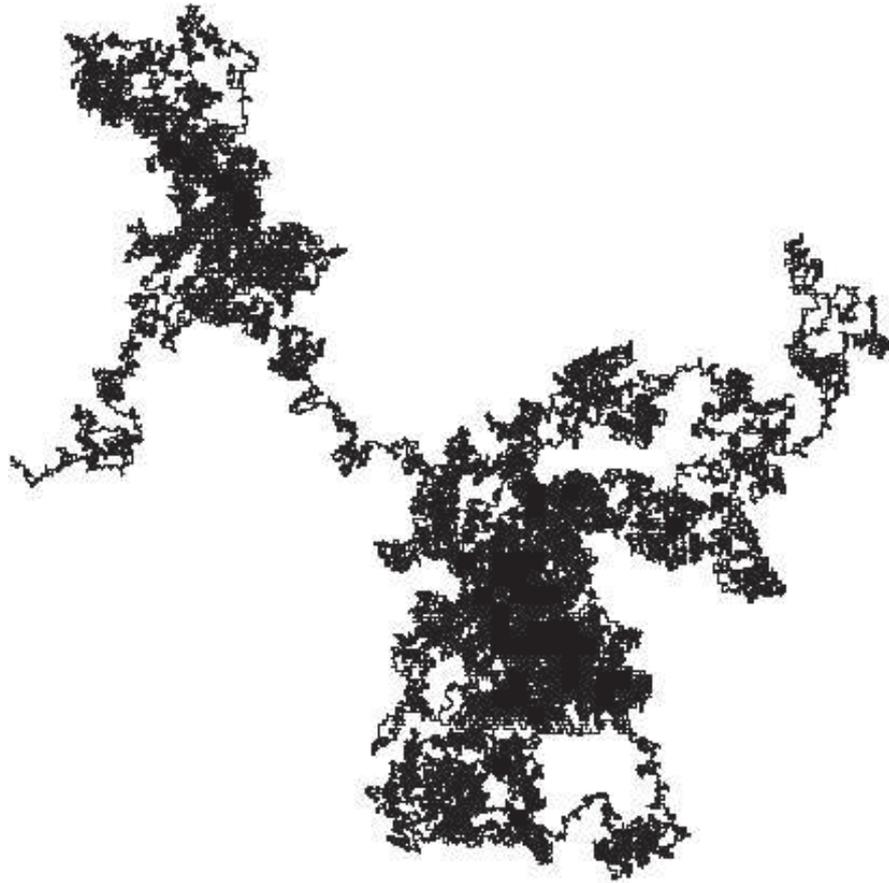


Abbildung 3.1: Beispiel eines Random Walks auf einem einfach-quadratischen Gitter.

Zur Lösung der partiellen Differentialgleichung bietet sich eine Entwicklung der Wahrscheinlichkeit $P(x, t)$ um den Ort x an

$$P(x \pm a, t) = P(x, t) \pm a \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) + \frac{a^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t) + O(a^3) \quad . \quad (3.3)$$

Setzen wir dies in Gleichung (3.1) ein und behalten nur die Terme bis zur quadratischen Ordnung in a , dann folgt

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = \Gamma \frac{a^2}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad . \quad (3.4)$$

Wir setzen nun

$$D = \Gamma \frac{a^2}{2} \quad . \quad (3.5)$$

Verallgemeinert erhalten wir bei entsprechender Symmetrie des Gitters Λ

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{x}, t) = \frac{\Gamma}{6} a^2 \Delta P(\mathbf{x}, t) \quad , \quad (3.6)$$

mit dem Laplace-Operator Δ .

Betrachten wir nun das zweite Moment der Verteilung P , welches die Distanz, die der Random Walk im Mittel vom Ursprung entfernt ist, angibt:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x, t) dx \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial}{\partial t} P(x, t) dx \quad (3.8)$$

$$= \frac{a^2}{2} \Gamma \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t) dx \quad (3.9)$$

$$= a^2 \Gamma \int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx \quad (3.10)$$

$$= 2D \quad . \quad (3.11)$$

Benutzt haben wir bei der partiellen Integration (3.9), dass die Verteilung schnell gegen Null geht für sehr große x . Zusammengefasst haben wir, dass die mittlere quadratische Verschiebung proportional zur Zeit ist

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (3.12)$$

und man zeigt leicht, dass dies auch für höhere Raumdimensionen so ist. In Abbildung 3.2 ist gezeigt, dass auch Teilchen in einer Matrix von anderen Teilchen sich ebenfalls diffusiv verhalten. Gezeigt wird das Verhalten einiger Moleküle einer Polystyrol-Matrix. Aufgetragen ist das mittlere Verschiebungsquadrat gegen die Zeit t in einem log-log-Plot.

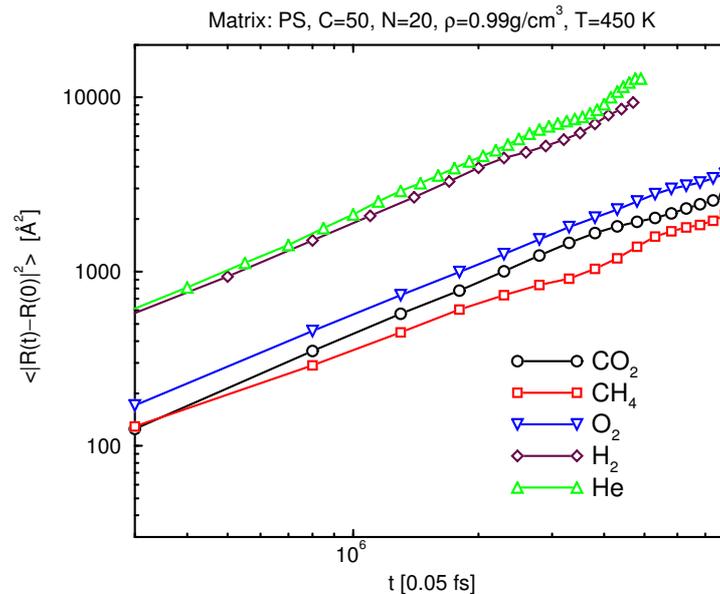


Abbildung 3.2: Aufgetragen ist das mittlere Verschiebungsquadrat gegen die Zeit t in einem log-log-Plot für verschiedene Moleküle in einer Polystyrol-Matrix.

BEISPIEL 3.0 (Monte Carlo Simulation: Random Walk)

Wir wollen den Prozeß des Random Walks simulieren und bestätigen, dass der mittlere

End-zu-End-Abstand proportional zu t , bzw. N , der Anzahl der Schritte, ist. Hier benutzen wir ein **simple sampling**. Hierzu wird der Prozeß des Random Walks direkt nachgebildet, indem man N unabhängige Schritte auf einem Gitter Λ erzeugt. Jeder so generierte Walk ist unabhängig von den vorherigen Walks und kommt mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor.

Beim simple sampling stellen sich berechenbare Größen als einfaches arithmetische Mittel dar

$$\begin{aligned}
 \langle R_E^2 \rangle &= \text{mittlerer End-zu-End-Abstand} \\
 &= \frac{1}{\text{MCSMAX}} \sum_{i=1}^n (x_i^2 + y_i^2).
 \end{aligned}$$

wobei MCSMAX die Anzahl der unabhängig erzeugten Walks sind.

Algorithmisch (**Monte Carlo Simulation**) sieht die Erzeugung von Random Walk und der Statistik über diese wie folgt aus:

Algorithm 1 Simulation eines Random Walks

```

1: for i=0; i < MCSMAX do
2:   x = 0
3:   y = 0
4:   for j=0; j < N do
5:     xd = random +1 , -1
6:     yd = random +1 , -1
7:     x = x + xd
8:     y = y + yd
9:   end for
10:  Berechne den End-zu-End-Abstand
11: end for

```

Das folgende Programm zeigt eine Implementierung des obigen Algorithmus in MAPLE, sowie in Figure 3.3

MAPLE 3.0.1

```

> restart;
> with(plots);
> _seed := 471;
> L := 5000;
> grid:=array(1..2,1..L);
> grid[1,1]:=0;
> grid[2,1]:=0;
> A:=array(1..L);
> d:=rand(1..4);
> for i from 2 to L do
>   X:=d():
>   if (X=1) then grid[1,i]:=grid[1,i-1]+1: grid[2,i]:=grid[2,i-1]
>     elif (X=2) then grid[2,i]:=grid[2,i-1]+1: grid[1,i]:=grid[1,i-1]
>     elif (X=3) then grid[1,i]:=grid[1,i-1]-1: grid[2,i]:=grid[2,i-1]
>     elif (X=4) then grid[2,i]:=grid[2,i-1]-1: grid[1,i]:=grid[1,i-1]
>   end if:
> end do:
> for i from 1 to L do
>   A[i]:=[grid[1,i], grid[2,i]]:
> end do:

```

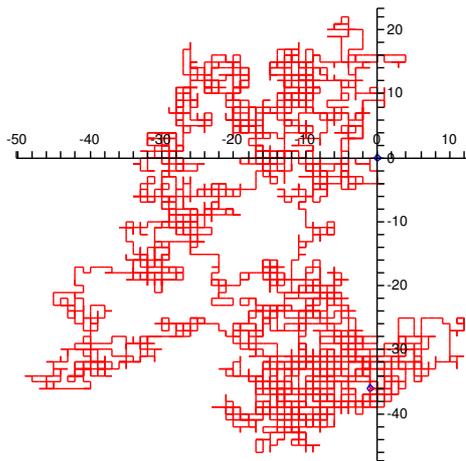


Abbildung 3.3: Beispiel eines Random Walks, der von dem MAPLE-Programm (3.0.1) erzeugt wurde, auf einem einfach quadratischen Gitter.

```
> pathpl:=plot(A):
> pts1:=plot([A[1],A[L]], style=POINT, color=blue):
> display(pathpl, pts1);
```

Interessant ist auch die Verteilung der Endpunkte, die ja den End-zu-End-Abstand bestimmt. Dazu benutzen wir das folgende kleine MAPLE-Programm. Das Resultat ist in Figur 3.4 gezeigt.

MAPLE 3.0.2

```
> restart;
> L:= 1000;
> B:=array(1..L);
> B1:=array(1..L);
> Bx:=array(1..L);
> By:=array(1..L);
> grid:=array(1..2);
> d:=rand(1..4);
> for j from 1 to L do
>   grid:=[0,0]:
>   for i from 2 to L do
>     X:=d();
```

```

>     if (X=1) then grid[1]:=grid[1]+1:
>         elif (X=2) then grid[2]:=grid[2]+1:
>         elif (X=3) then grid[1]:=grid[1]-1:
>         elif (X=4) then grid[2]:=grid[2]-1:
>     end if:
>     if (i=999) then B1[j]:=b end if:
> end do:
> B[j]:=grid:
> Bx[j]:=grid[1]:
> By[j]:=grid[2]:
> end do:
> plot(B, style=POINT);
> Nx:=array(1..200):
> Ny:=array(1..200):
> for j from 1 to 200 do
>     Nx[j]:=0:
>     Ny[j]:=0:
> end do:
> for j from 1 to L do
>     Nx[Bx[j]+100]:=Nx[Bx[j]+100]+1:
>     Ny[By[j]+100]:=Ny[By[j]+100]+1:
> end do:
> pNx:=array(1..200):
> pNy:=array(1..200):
> for j from 1 to 200 do
>     pNx[j]:=[j, Nx[j]]:
>     pNy[j]:=[j, Ny[j]]:
> end do:
> plot(pNx, style=POINT, color=red);
> plot(pNy, style=POINT, color=blue);

```

Gehen wir die Ableitung der Wahrscheinlichkeitsverteilung nochmals von einer anderen Seite an. Normieren wir einmal die Schrittweite auf 1. Der Walker geht mit Wahrscheinlichkeit p nach “links” (-1) und mit der Wahrscheinlichkeit q nach “rechts” ($+1$) mit

$$p + q = 1 \quad . \quad (3.13)$$

Jeder der insgesamt N Schritte ist gleichwahrscheinlich, so dass

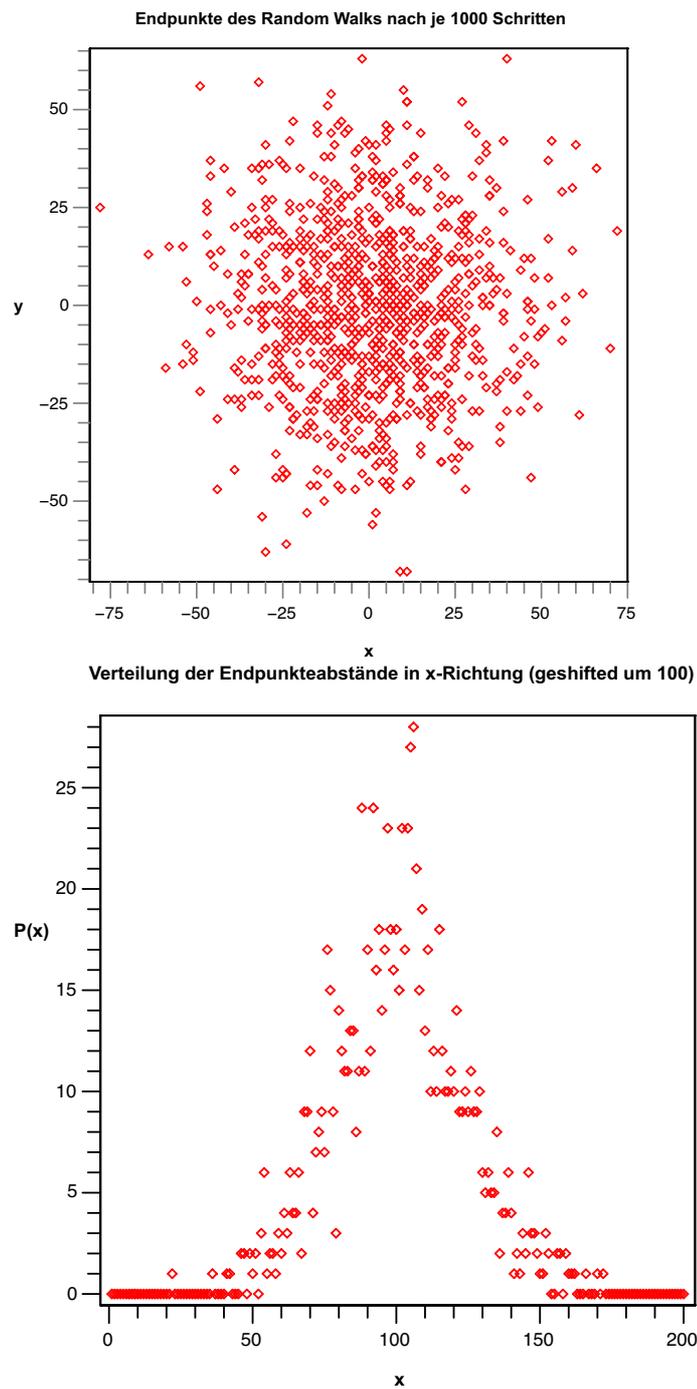


Abbildung 3.4: Verteilung des End-zu-End-Abstands (Samplegrösse 1000) für den Random Walk. In der unteren Figur ist die Verteilung bzgl. der x -Richtung gezeigt.

$$N = n_q + n_p \quad . \quad (3.14)$$

Sei N fixiert. Was ist nun die Wahrscheinlichkeit bei $m = n_p - n_q$ angekommen zu sein? Da n_p und n_q über die Beziehung (3.14) miteinander verbunden sind, hängt dies nur von der Anzahl der positiven Schritte ab. Wegen der Unabhängigkeit der Schritte gilt für einen Weg

$$p^{n_p} q^{n_q} \quad . \quad (3.15)$$

Nun gehen wir von unserer fundamentalen Annahme aus, dass alle zugänglichen Zustände eines abgeschlossenen Systems gleichwahrscheinlich sind. Um die Wahrscheinlichkeit bei m zu landen anzugeben, müssen wir alle Möglichkeiten in Betracht ziehen. Die Zahl der Möglichkeiten bei N Schritten n positive Schritte einzubauen bzw. bei m anzukommen ist

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n_q! n_p!} \quad , \quad (3.16)$$

also

$$P_N(m) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \quad , \quad (3.17)$$

mit $m = 2n - N$, also der Binomialverteilung, die für grosse N in die Gaussverteilung übergeht.

Definition 3.0.1 Sei $\mathcal{P} = \{X_t | t \in T\}$, T Indexmenge, eine Familie von Zufallsvariablen. \mathcal{P} ist ein **stochastischer Prozeß mit diskreter Zeit**, oder einfach **diskreter Prozeß**, falls die Indexmenge isomorph zu \mathbb{N} ist.

Ein stochastischer Prozeß kann als eine Familie von Variablen aufgefaßt werden, die sich mit der Zeit entwickelt. Dabei kann auch der Fall auftreten, bei dem die Variablen unabhängig voneinander sind.

Definition 3.0.2 Eine **Markovkette** mit Zustandsraum (Phasenraum) Ω ist eine Folge von Ω -wertigen Zufallsvariablen X_0, X_1, \dots , so dass gilt:

1. Sei α eine Anfangsverteilung aus Ω , so dass

$$\mathcal{P}(X_0 = x) := \alpha_x \quad .$$

2. Sei P eine **Übergangsmatrix** $P := (p_{xy})_{x,y \in \Omega} := (p(x \rightarrow y))_{x,y \in \Omega} := (p(x|y))_{x,y \in \Omega}$. Dabei gilt: $p_{xy} \geq 0$ für alle $x, y \in \Omega$, sowie $\sum_y p_{xy} = 1$ für alle $x \in \Omega$.
3. Die Markovkette ist vollständig durch $\mathcal{P}(X_0 = x_0, X_1 = x_1, \dots, X_n = x_n) := \alpha_x p_{x_0 x_1} \dots p_{x_{n-1} x_n}$ bestimmt.

Definition 3.0.3 $p_{xy}^{(n)} := \mathcal{P}(X_{t+n} | X_t = x)$ heißt die **n-Schritt Übergangswahrscheinlichkeit**.

Es gilt

- $p_{xy}^{(1)} = p_{xy}$
- $p_{xy}^{(n)} = (p^n)_{xy}$

Satz 3.0.1 Chapman-Kolmogorov Gleichung

$$p_{xy}^{(m+n)} = \sum_{z \in \Omega} p_{xz}^{(m)} p_{zy}^{(n)} .$$

Dies zeigt man wie folgt:

$$\begin{aligned} p_{xy}^{(m+n)} &= \mathbf{P}(X_{m+n} = y | X_0 = x) \quad \text{per. def.} \\ &= \sum_{z \in \Omega} \mathbf{P}(X_{m+n} = y, X_m = z | X_0 = x) \\ &= \sum_{z \in \Omega} \mathbf{P}(X_{m+n} = y | X_m = z, X_0 = x) \mathbf{P}(X_m = z | X_0 = x) \\ &= \sum_{z \in \Omega} \mathbf{P}(X_{m+n} = y | X_m = z) \mathbf{P}(X_m = z | X_0 = x) \end{aligned}$$

mit Markoveigenschaft

Definition 3.0.4 (i) Eine Markovkette heißt **irreduzibel**, wenn jeder Zustand von jedem aus erreichbar ist, d.h.:

$$\forall x, y \in \Omega \exists n > 0 : p_{xy}^{(n)} > 0 .$$

(ii) Sei $x \in \Omega$, dann definieren wir die **Periode von x** (d_x) als den größten gemeinsamen Teiler der Zahlen $n > 0$, für die $p_{xy}^{(n)} > 0$.

(iii) Ein Zustand $x \in S$ heißt **aperiodisch**, falls $d_x = 1$.

Man kann zeigen:

- Falls eine Markovkette irreduzibel ist, dann haben alle Zustände dieselbe Periode d .
- Eine Kette ist irreduzibel und aperiodisch: \Leftrightarrow

$$\forall x, y \in \Omega, \exists N_{xy} : \forall n \geq N_{xy} : p_{xy}^{(n)} > 0.$$

Definition 3.0.5 Ein Wahrscheinlichkeitsmaß $\pi := \{\pi_x\}_{x \in \Omega}$ heißt eine **stationäre Verteilung** (oder **invariante Verteilung**, bzw. **Gleichgewichtsverteilung**) zum Markovprozeß \mathcal{P} , falls:

$$\sum_x \pi_x p_{xy} = \pi_y, \quad \forall y \in \Omega.$$

Bemerkungen:

- Da \mathcal{P} durch die Übergangsmatrix \mathbf{P} bestimmt ist, ist die invariante Verteilung genau diejenige, die als Eigenvektor zum Eigenwert 1 auftritt.
- Eine stationäre Verteilung muß nicht existieren.

Zurück zum Random Walk. Wir beschränken uns auf ein endliches Intervall mit k Zuständen,

$$\begin{array}{cccccc} & -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\ 1 & & & \dots & & k \end{array}$$

Dann gilt für den Übergang vom Zustand i nach $i + 1$, dass er mit Wahrscheinlichkeit $q = 1 - p$ vorkommt. Von i nach $i - 1$ mit Wahrscheinlichkeit p und von i nach i mit Wahrscheinlichkeit 0. In Matrixform,

	1	2	3	4	5	..
1	0	q			0	
2	p	0	q			
3		p	0	q		
4			p	0	q	
5				p	0	
..	0					

Dies ist eine Matrix mit Bandstruktur.

Satz 3.0.2 Sei P die Matrix der Übergangswahrscheinlichkeiten einer irreduziblen Markovkette \mathcal{P} mit Periode d . Falls eine stationäre Verteilung π existiert, dann ist diese eindeutig. Falls p aperiodisch ist, gilt: $\lim_{n \rightarrow \infty} p_{xy}^{(n)} = \pi_y$ für alle $x \in \Omega$.

D.h.: Unter den Voraussetzungen des vorstehenden Satzes konvergiert die Markovkette zu einer Gleichgewichtsverteilung unabhängig von der Anfangsbedingung! Dies ist besonders wichtig für die Anwendbarkeit in Monte-Carlo-Methoden, ja gerade eine der Basisfaktoren.

BEISPIEL 3.0 (Student- oder t-Verteilung)

Als Grundlage nehmen wir standardisierte normal verteilte Daten. Diese sind nicht mehr normalverteilt, wenn die Varianz des Merkmals unbekannt ist und mit der Stichprobenvarianz geschätzt werden muss.

Die t-Verteilung beschreibt die Verteilung eines Ausdruckes

$$t_m = \frac{N(0, 1)}{\sqrt{\frac{\chi_m^2}{m}}} \quad (3.18)$$

wobei $N(0, 1)$ eine standardnormalverteilte Zufallsvariable bedeutet und χ_m^2 eine χ^2 -verteilte mit m Freiheitsgraden. Die Zählervariable muss unabhängig von der Nennervariable sein. Die Dichtefunktion der t-Verteilung ist dann symmetrisch bezüglich ihres Erwartungswertes 0. Die t-Verteilung nähert sich für wachsende Stichprobenumfänge der Normalverteilung an, so dass für $m > 30$ anstelle der t-Verteilung die Normalverteilung verwendet wird.

Die Werte der Verteilungsfunktion können nicht analytisch berechnet werden und liegen in der Regel tabelliert vor. Wir können eine t-verteilte Zufallsvariable mit der accept-reject Methode erzeugen.

R 3.0.1

```
newrt<-function(df=1){
  check<-0
  while (check==0){
    y1<-runif(1)*2-1
    y2<-runif(1)
    if (y2<0.5){x<-y1}
    else {x<-1/y1}
    u<-runif(1)
    if (u<= (((1+(x^2)/df)^(-(df+1)/2) )/min(1,x^(-2))))
```

```

    {check<-1}
  }
  return(x)
}

```

3.1 Überprüfen Sie Ihr Wissen

Überprüfen Sie die folgenden Aussagen und Fragen:

- Ist es richtig, dass man nur einen langen Random Walk ($N \rightarrow \infty$) betrachten muß um eine korrekte Aussagen für den End-zu-End-Abstand zu erhalten?

3.2 Übungen

1. Ein Polymer kann man im einfachsten Fall als einen allgemeinen Random Walk auffassen. Allgemein bedeutet, dass sowohl die Sprunglänge als auch der Winkel beliebig, also nicht an irgendein Gitter gebunden sind. Ein allgemeiner Random Walk habe nun n Stellen (sites) besucht, somit gibt es also $n - 1$ Verbindungsglieder (bonds) der Länge \vec{l}_i . Der vektorielle End-zu-End Abstand ergibt sich somit zu:

$$\vec{r} = \sum_{i=0}^n \vec{l}_i \quad .$$

Der quadratische Trägheitsradius s^2 ist durch die Koordinaten \vec{s}_i der sites definiert:

$$s^2 = \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n \vec{s}_i^2 \quad .$$

Damit ist durch $\vec{r}_{ij} = \vec{s}_j - \vec{s}_i$ der Trägheitsradius mit dem End-zu-End Abstand verknüpft.

- a) Was ist der quadratische End-zu-End Abstand r^2 ? Wie groß ist der Mittelwert $\langle r^2 \rangle$ unter der Annahme, dass alle bonds dieselbe Länge l haben?
- b) Drücke den Mittelwert $\langle s^2 \rangle$ durch den Mittelwert von $\langle \vec{r}_{ij}^2 \rangle$ aus. (Tip: Verwende obige Verknüpfung.)
- c) Berechne das Verhältnis $\frac{r^2}{s^2}$. Was ergibt sich für unendlich lange Random Walks?

2. Bei einem freien Random Walk ist der vektorielle End-zu-End Abstand gaußverteilt:

$$P_N(\vec{R}) = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3\vec{R}^2}{2Nl^2} \right) .$$

- Warum?
 - Berechne $\langle (\vec{R}^2)^n \rangle$. Was würde sich für ungerade Potenzen von \vec{R} ergeben?
 - Wie groß ist die Schwankung von \vec{R}^2 ? $\left(\frac{\langle (\vec{R}^2 - \langle \vec{R}^2 \rangle)^2 \rangle}{\langle \vec{R}^2 \rangle^2} \right)$
 - Kann man einen guten Schätzer für $\langle \vec{R}^2 \rangle$ erhalten, indem man einen Random Walk immer länger macht? Warum? Wie kann man dieses Problem lösen?
3. Gegeben sei ein Teilchen der Masse M in einer Flüssigkeit. In der Flüssigkeit wirken zwei Kräfte auf das Teilchen: viskose Reibung B und zufällige Stöße durch andere Moleküle. Die Bewegungsgleichung lautet dann:

$$M \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{\vec{v}}{B} + \vec{F}(t); \quad \overline{\vec{F}} = 0.$$

Mit einigen Umformungen ergibt sich:

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle r^2 \rangle + \frac{1}{\tau} \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle = 2 \langle v^2 \rangle \quad \text{mit} \quad \tau = MB .$$

- Berechne $\langle r^2 \rangle$. Benutze $M \langle v^2 \rangle = 3kT$. Zur Zeit $t = 0$ sollen $\langle r^2 \rangle$ und dessen zeitliche Ableitung Null sein.
 - Was ergibt sich für $t \ll \tau$?
 - Was ergibt sich für $t \gg \tau$?
4. **Zweidimensionaler Off-Lattice Random Walk**

Betrachten Sie einen Off-Lattice Random Walk in der komplexen Ebene, der aus N zweidimensionalen Vektoren $e^{i\varphi_j} \in \mathbb{C}$, $j \in \{1, \dots, N\}$, besteht, wobei φ_j gleichverteilt auf $[0, 2\pi)$ verteilt ist. Der Walk startet im Ursprung des Koordinatensystems.

- Geben Sie die Endposition $z_N \in \mathbb{C}$ an und berechnen Sie $|z_N|^2$.
- Berechnen Sie die Mittelwerte $\langle z_N \rangle$ und $\langle |z_N|^2 \rangle$ und verallgemeinern Sie die Formel auf den Fall von N Schritten $re^{i\varphi_j}$ der Länge $r > 0$.
- Man kann den obigen Random Walk als Modell für Polymere auf einer Oberfläche benutzen. Betrachten Sie drei Polymerketten unterschiedlicher Längen: $N_1 = 50$ Monomere, $N_2 = 80$ Monomere und $N_3 = 120$ Monomere. Dabei sei die Länge eines Monomers stets $l = 10nm$. Berechnen Sie für diese drei

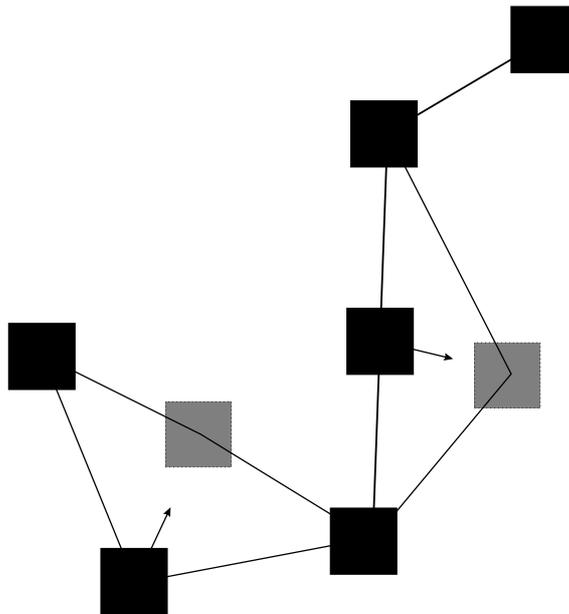


Abbildung 3.5:

Fälle jeweils die Wurzel des mittleren quadratischen End-zu-End Abstand sowie die totale Kettenlänge L_i unter der Annahme, daß an den Verknüpfungspunkten immer alle Winkel $\varphi_j \in [0, 2\pi)$ gleich wahrscheinlich sind.)

5. Eine Verallgemeinerung des Random Walk auf dem einfach quadratischen oder höher dimensionalen Raum ist durch das Bond-Fluktuationsmodell gegeben (vgl. Abbildung 3.5). Diese Modell ist im Wesentlichen dadurch bestimmt, dass man von der Restriktion der Bondlänge (Schrittlänge) absieht und z.B. die folgende Hamiltonfunktion benutzt

$$H = \sum_i k_l (l_i - l_0)^2 \quad (3.19)$$

wobei l_i die Bond-, bzw. Schrittlänge ist, l_0 die typische Länge und k_l der Wechselwirkungsparameter. Berechne den End-zu-End-Abstand als Funktion der Länge N des Walk und von k_l .

4 Klassische Statistische Mechanik (Klassische N-Teilchensysteme)

Wir beginnen zunächst, indem wir die Postulate der klassischen Thermodynamik betrachten und führen dann die statistischen Ensembles ein, die eine mikroskopische Gründung der Thermodynamik liefern. Die klassische Thermodynamik werden wir später noch einmal aufgreifen.

4.1 Postulate

Wichtige Begriffe

Thermodynamische Gleichgewicht (thermodynamic equilibrium), Zustandsgleichung (equation of state), quasi-statische Wärme (quasi-static heat), adiabatisch (adiabatic), isobarer Prozess (isobaric process), isochorer Prozess (isochoric process), reversibler Prozess (reversible process), Entropie (entropy), Temperatur (temperature), isothermer Prozess (isothermal process)

Die phänomenologische Thermodynamik und damit auch die klassische Statistische Mechanik befasst sich mit dem Gleichgewicht der Materie. Zunächst müssen wir erklären, was wir darunter verstehen wollen.

Axiom 4.1.1 *Zwei Körper A und B seien in Kontakt. Anschließend werden B und ein weiterer Körper C in Kontakt gebracht. Befanden sich A und B im Gleichgewicht und B und C im Gleichgewicht, dann sind auch A und C im Gleichgewicht.*

Unter dem Gleichgewicht wollen wir hier das **thermodynamische Gleichgewicht** (engl. thermodynamic equilibrium) verstehen. Die Eigenschaft thermodynamisches Gleichgewicht ist transitiv.

Was ist also Nicht-Gleichgewicht? Solche Zustände können durch schnelle Parameteränderungen hervorgerufen werden. Es entstehen metastabile Zustände. Diese können

auf sehr langen Zeitskalen zerfallen und experimentell nicht oder nur schlecht vom tatsächlichen Gleichgewicht unterschieden werden.

Zu dieser Fragestellung werden wir später noch einmal zurückkehren, wenn wir über die Molekularfeld-Theorie der Phasenübergänge sprechen. Zumindest in solchen Modellen fällt unter gewissen Voraussetzungen die Unterscheidung zwischen stabil und metastabil weg.

Sei E die gesamte Energie des Systems. Wir postulieren, dass die **Energie** E eine **extensive Größe** und dass sie eine Erhaltungsgröße ist. Neben der Energie sind das **Volumen** V und die **Teilchenzahl** N weitere extensive Größen.

Wir erinnern uns, dass wir gefragt hatten, welche Parameter notwendig sind, um einen Zustand des Systems zu beschreiben. Das Postulat am Anfang des Kapitels lautet nun: Energie E , Volumen V und Teilchenzahl N charakterisieren die thermodynamischen Gleichgewichtszustände eines einfachen abgeschlossenen Systems. Es gilt die **Zustandsgleichung** (engl. equation of state):

$$f(E, V, N) = 0 \quad . \quad (4.1)$$

Als Konsequenz aus der Additivität der Energie und der Transitivität ergibt sich, dass ein Ausgleich der Energie zwischen zwei Systemen stattfindet. Dieser Fluss von Wärme zu einem System, bei konstanter Teilchenzahl, ist dann die Energiedifferenz zwischen dem Endzustand und dem Anfangszustand, vermindert um die geleistete Arbeit bei diesem Prozess. Die quasi-statische Arbeit ist verbunden mit einer Volumenänderung (**Arbeit** als Volumenänderungsarbeit)

$$dW = -PdV \quad . \quad (4.2)$$

Allgemein schreiben wir

$$dW = fdf \quad , \quad (4.3)$$

wobei f eine Kraft und eine extensive Größe ist. Die Arbeit dW ist positiv, wenn sie dem System zugeführt wird und sie wird negativ, wenn sie vom System geleistet wird.

Axiom 4.1.2 Die quasi-statische Wärme (engl. quasi-static heat dQ ist gegeben durch

$$dQ = dE - dW \quad .$$

Die Wärme dQ ist positiv, wenn sie dem System zugeführt wird und sie wird negativ, wenn sie vom System abgegeben wird.

Ein thermodynamisches System kann Energie in Form von Arbeit und Wärme mit einem anderen System austauschen.

Ein thermisch isoliertes System kann keine Wärme mit seiner Umgebung austauschen, d.h. $dQ = 0$. Jede Zustandsänderung in einem solchen System heißt **adiabatisch** (engl. adiabatic).

Bemerkungen:

- Das vorangegangene Axiom wird in der Literatur häufig als erster Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet.
- Der erste Hauptsatz hat den Charakter eines Erhaltungssatzes.
- dQ und dW sind keine echten Differentiale.
- dQ und dW steht für einen Transfer von Wärme bzw. Arbeit. Nach erfolgtem Transfer ist die dem System zugeführte Wärme oder Arbeit nicht von der Energie E zu unterscheiden. Es existiert deshalb auch keine Funktion W oder Q , die eine von der Energie getrennte Bedeutung hat.
- Eine Wand heißt adiabatisch, falls sie keinen Fluss von Wärme erlaubt.
- Ein **adiabatischer Prozeß** ist ein solcher, bei dem das System bzgl. eines Wärmeaustausches nach außen isoliert ist ($dQ = 0$).

Definition 4.1.1 *Wir definieren einige Prozesse*

- Ein **isobarer Prozess** (engl. isobaric process) ist ein Prozess bei konstantem Druck.
- Ein **isochorer Prozess** (engl. isochoric process) ist ein solcher, bei dem keine Volumenänderung vorkommt.
- Ein **reversibler Prozess** (engl. reversible process) ist ein solcher, wo jeder Zustand im Verlauf ein Gleichgewichtszustand ist und der an jedem Punkt umgekehrt werden kann, derart, dass dieselben Punkte im Phasenraum durchlaufen werden.

Arbeit und Wärme sind keine Zustandsgrößen. Arbeit und Wärme sind Prozessgrößen, d.h., sie sind mit Zustandsänderungen verbunden und hängen vom thermodynamischen Prozess bzw. Weg ab. Sie können keine Potentiale sein.

BEISPIEL 4.0 (Oberflächenarbeit)

Eine Form der Arbeit, die wir später aufgreifen werden (im Rahmen der Keimbildungstheorie), ist die der Oberflächenarbeit

$$dW = \gamma dA \quad , \quad (4.4)$$

wobei γ die **Oberflächenspannung** ist und A die Oberfläche.

Axiom 4.1.3 *Es existiert eine extensive Zustandsfunktion $S(E, V)$. Diese Zustandsfunktion ist eine monoton steigende Funktion der Energie. Falls ein Zustand B von einem Zustand A adiabatisch zugänglich ist, dann gilt:*

$$S_A \leq S_B \quad .$$

Die Zustandsfunktion $S(E, V)$ heißt **Entropie** (engl. entropy). Es gilt $(\Delta S)_{\text{adiabatisch}} \geq 0$.

Definition 4.1.2 *Die Temperatur (engl. temperature) T ist definiert als*

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \geq 0 \quad . \quad (4.5)$$

Führt man einem System Arbeit zu (z.B. durch Kompression), so ändert sich die Temperatur des Systems. (Die Temperatur kann sich jedoch auch ohne Arbeitszufuhr ändern, z.B. bei thermischem Kontakt und Temperatúrausgleich zweier Gase mit ursprünglich verschiedenen Temperaturen.) Später mehr über die Temperatur.

Definition 4.1.3 *Ein Prozess heißt isotherm (engl. isothermal), falls $T = \text{const}$*

Betrachte das Differential von S

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV \quad . \quad (4.6)$$

Für reversible Prozesse gilt

$$dE = dQ - PdV \quad , \quad (4.7)$$

woraus folgt

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dQ + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E - P \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V \right] dV \quad . \quad (4.8)$$

Insbesondere gilt für reversible adiabatische Prozesse, dass dQ und dS gleich 0 sind. Also muss für alle reversiblen Prozesse gelten

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V P \quad . \quad (4.9)$$

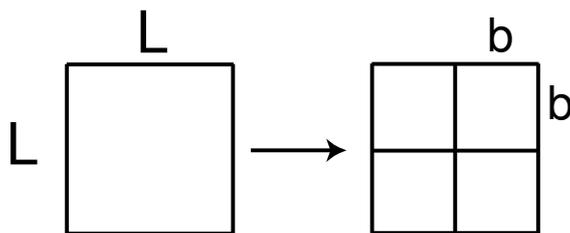


Abbildung 4.1: Zerlegung

Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T} \quad (4.10)$$

sowie

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV \quad (4.11)$$

Wir machen nun folgendes Gedankenexperiment. Zerlege das Volumen V in identische Teilvolumen V_i . Die Energie in V_i sei E_i . Dann gilt

$$S = \sum_{i=1}^n S_i \quad (4.12)$$

mit $S_i = S_i(E_i, V_i)$. Da V_i aus V durch Skalierung hervorgegangen ist ($\lambda V_i = V$), erwarten wir

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N) \quad (4.13)$$

Die Entropie ist eine **homogene Funktion**. Ebenso ist die Energie eine homogene Funktion. Homogene Funktionen spielen in der Thermodynamik und der Statistischen Physik eine herausragende Rolle. Aus diesem Grund werden wir einen ganzen Abschnitt diesen Funktionen und deren Eigenschaften widmen.

Die makroskopische Definition der Entropie als eine Größe, die um Q/T ansteigt, wenn man Q zuführt (bei der Temperatur T) ist nicht intuitiv. Man bezeichnet diese Definition auch als **Clausius Definition**. Deshalb wollen wir in folgendem Beispiel den Zugang der Statistischen Physik aufzeigen.

BEISPIEL 4.0 (I)

Einsteinscher Festkörper] Wir wollen nun Entropie und Temperatur eines Festkörpers im

Rahmen des Einstein-Modells berechnen. Dazu betrachten wir ein System von N ein-dimensionalen Oszillatoren (also $N/3$ Atomen). Jeder Oszillator kann in einem Energiezustand $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ sein. Die Gesamtenergie ist gleich q Einheiten der Energie (q ist also ebenfalls eine nicht negative ganze Zahl). Die Einheit der Energie sei $E = \hbar f$, wobei \hbar die Plancksche Konstante und f die Eigenschwingung des Oszillators ist. Die Nullpunktenergie ist hier nicht relevant.

Nach den Diskussionen im Kapitel über die Wahrscheinlichkeitstheorie können wir eine Binomialverteilung für die Vielfachheit von N Teilchen mit q Zuständen ansetzen. Der Makrozustand U, N wird durch viele Mikrozustände erreicht. Betrachte nun zwei Systeme A und B , die in Kontakt miteinander stehen. Die Gesamtenergie U ist $U = U_A + U_B$, und wir nehmen an, dass die beiden Systeme unabhängig voneinander sind, so dass die Vielfachheit für das Gesamtsystem das Produkt der beiden Systeme ist.

Seien nun N_A, N_B und q_t gegeben, wieviele Mikrozustände gibt es bei gegebenem q_A und q_B Energieeinheiten ($q_A + q_B = q_t$)?

MAPLE 4.1.1

```
> restart;
> with(plots);
> Z:=(N,q)->binomial(q+N-1,q);
> N_A:=300; N_B:=200;
> q_t:=20;
> ladd:=(L,e)->[op(L),e];
> O_A:=[]: O_B:=[]: O_t:=[]:
> for q_A from 0 to q_t do:
>   q_B:=q_t-q_A;
>   o_A:=S(N_A,q_A);
>   o_B:=S(N_B,q_B);
>   o_t:=o_A*o_B;
>   O_A:=ladd(O_A,o_A); O_B:=ladd(O_B,o_B); O_t:=ladd(O_t,o_t);
> od:
> listplot(O_t, color=red);
```

Wir berechnen nun den Erwartungswert und vor allem die Breite der resultierenden Verteilung (vgl. Abbildung 4.2).

MAPLE 4.1.2

```
> MSD:=proc(L) local n,i,av,dev,wt;
>   n:=nops(L); wt:=add(L[i],i=1..n):
>   av:=add((i)*L[i],i=1..n)/wt:
```

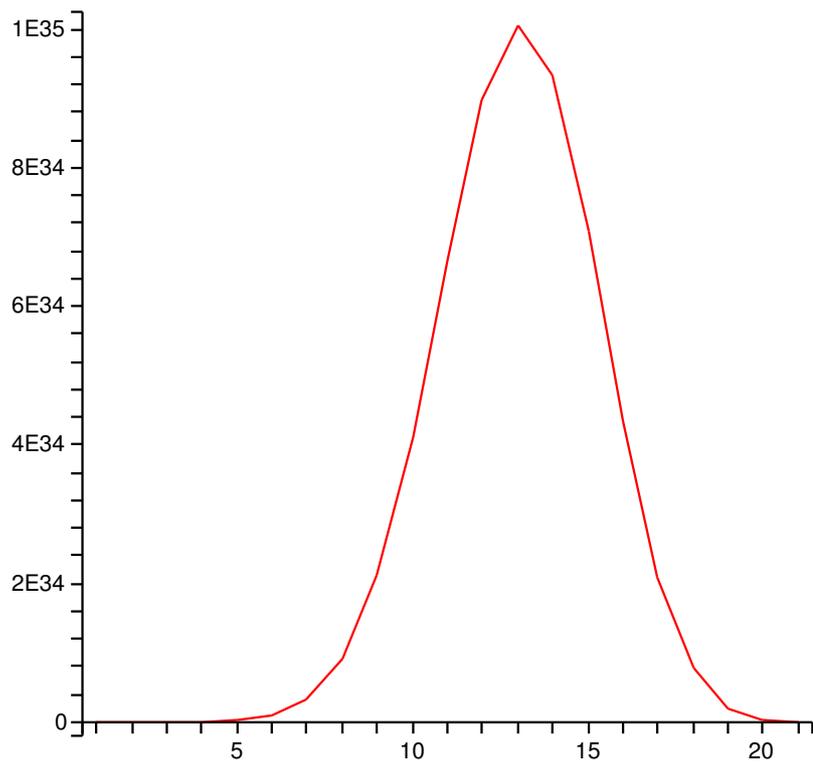


Abbildung 4.2: Resultierende Verteilung für die Zustände beim Einstein-Festkörper

```

> dev:=evalf(sqrt(add((i-av)^2*L[i],i=1..n)/wt));
> print('Mittelwert: ',av-1,' Standardabweichung: ',dev);
> end:
> MSD(0_t);

```

Wir berechnen nun die Entropie (und greifen etwas voraus, indem wir die Entropie als $S = k \ln Z$ berechnen; vgl. Abbildung 4.3).

MAPLE 4.1.3

```

> P1:=listplot(map(log,0_A),color=red):
> P2:=listplot(map(log,0_B),color=blue):
> P3:=listplot(map(log,0_t),color=green):
> display(P1,P2,P3);

```

Ein abgeschlossenes System kann mit seiner Umgebung überhaupt keine Energie austauschen.

4.2 Ensemble

Wichtige Begriffe

Information, Shannon, Zustandsgleichung (equation of state), Zustandssumme (partition sum)

Wir wenden uns jetzt der Frage zu, welchen Anfangswert man für den statistischen Operator oder die Wahrscheinlichkeitsdichte im Ω -Raum zu wählen hat, wenn man unvollständige Kenntnis über den tatsächlichen Anfangswert hat. Wir beschreiben also den Anfangszustand durch ein statistisches Ensemble und nennen dies einen Makrozustand. Bei der Konstruktion dieses Ensembles werden folgende zwei Prinzipien (Boltzmann, Brillouin, Jaynes) benutzt:

1. Kompatibilität mit der vorhandenen Kenntnis;
2. Keine Vorurteile, also maximale fehlende Information.

Der erste Punkt ist offensichtlich. Die Kenntnis, die wir über den Anfangszustand haben, kann dabei in verschiedener Form vorliegen. Es seien $\hat{A}, \hat{B} \dots$ makroskopische Observable, beispielsweise Teilchenzahl, Energie, Impuls, Magnetisierung. In der Quantenmechanik sind dies Operatoren, die, wenigstens im thermodynamischen Grenzfall, als vertauschbar angesehen werden. Die Kenntnis kann dergestalt sein, dass wir den Wert einer

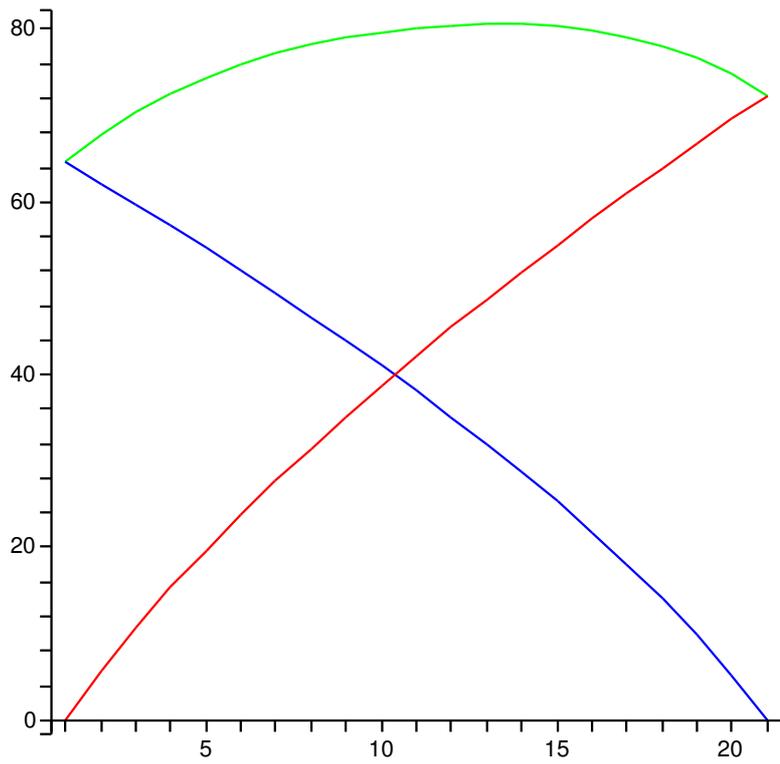


Abbildung 4.3: Entropie für den Einstein-Festkörper. Das Gleichgewicht ist bei $q_A = 60$. Die Gesamtentropie ist stationär und hat ein Maximum.

Observablen genau kennen, beispielsweise die Teilchenzahl oder die Energie in einem abgeschlossenen System. Es kann aber auch sein, dass wir nur Mittelwerte kennen, etwa, wenn das betrachtete System Energie oder Teilchen mit einem anderen System austauschen konnte. Unsere Kenntnis kann sich auch auf zugehörige Dichten beziehen oder auf deren Mittelwerte. Diese können räumlich inhomogen sein, aber im Normalfall so, dass Variationen nur auf einer makroskopischen Skala auftreten.

Wir müssen versuchen, das den Anfangszustand repräsentierende Ensemble ohne Vorurteile zu konstruieren. Außer dem, was wir wissen, soll keine weitere Information enthalten sein. Das bedeutet, dass die fehlende Information maximal sein soll. Die Information kann man quantifizieren, indem man die Anzahl der Alternativfragen zählt, die man braucht, um die "Wahrheit" zu erfragen.

Bei gegebenen $\mathcal{P}_\Omega(p, q)$ ist diese für die klassische Mechanik

$$I = - \int \mathcal{P}_\Omega(p, q; t) \log_2 \mathcal{P}_\Omega(p, q; t) d^{3N} p d^{3N} q \quad , \quad (4.14)$$

wobei die additiven Beiträge, die die Messgenauigkeit enthalten, weggelassen wurden und $\log_2 x = \ln x / \ln 2$. Zur Berechnung der fehlenden Information im quantenmechanischen Fall benutzen wir als Basis die Eigenvektoren zum statistischen Operator

$$\rho |\varphi_\nu\rangle = P_\nu |\varphi_\nu\rangle \quad , \quad (4.15)$$

die, da ρ hermetisch ist, vollständig sind und orthonormiert werden können. Dann ist

$$I = - \sum_\nu P_\nu \log_2 P_\nu = - \text{Tr} \rho \log_2 \rho \quad . \quad (4.16)$$

Unsere Kenntnis bestehe in der Kenntnis der Mittelwerte von Observablen

$$\langle \hat{A}_i \rangle = \text{Tr} \rho \hat{A}_i = A_i \quad (4.17)$$

und in der Kenntnis, dass die Observablen \hat{B}_j exakt die Werte B_j annehmen. Im quantenmechanischen Fall seien alle Observablen vertauschbar, wenigstens näherungsweise im vorher besprochenen Sinn. Der statistische Operator ρ oder die Wahrscheinlichkeitsdichte \mathcal{P}_Ω ist dann von der Gestalt

$$\rho = \prod_j \delta(\hat{B}_j - B_j) f(\{\hat{A}_i\} \{\hat{C}_k\}) \quad , \quad (4.18)$$

wobei \hat{C}_k noch andere Observable seien, über deren Erwartungswerte aber keinerlei Kenntnis vorliege. Bei der Berechnung der Information ist zu berücksichtigen, dass bezüglich der Observablen \hat{B}_j vollständige Informationen vorliegen, und damit ist (4.16) durch

$$I = -\text{Tr } \rho \log_2 f \quad (4.19)$$

zu ersetzen.

Das Problem ist also, die fehlende Information (4.15,4.19) unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (4.17) und der Normierung

$$\text{Tr } \rho = 1 \quad (4.20)$$

zu maximieren. Diese Aufgabe eines Variationsverfahrens mit Nebenbedingung löst man mittels Lagrange-Multiplikatoren. Diese seien für die Normierung (4.20) α_0 und für die anderen Nebenbedingungen α_i . Man untersucht damit das uneingeschränkte Variationsproblem

$$\delta \left\{ I \ln 2 - \alpha_0 \text{Tr } \rho - \sum_i \alpha_i \text{Tr } \hat{A}_i \rho \right\} = 0 \quad (4.21)$$

und hat die Lagrange-Multiplikatoren gerade so zu bestimmen, daß die Nebenbedingungen (4.17,4.20) erfüllt sind. Zur Berechnung von $\delta \cdots$ ersetzt man f in (4.18) durch $f + \delta f$ und linearisiert bezüglich δf . Mit (4.19) hat man also

$$\begin{aligned} & \delta \text{Tr} \prod_j \delta(\hat{B}_j - B_j) f \left\{ -\ln f - \alpha_0 - \sum_i \alpha_i \hat{A}_i \right\} \\ &= \text{Tr}_{\{B_j\}} \delta f \left\{ -\ln f - 1 - \alpha_0 - \sum_i \alpha_i \hat{A}_i \right\} = 0 \quad , \end{aligned} \quad (4.22)$$

wobei $\text{Tr}_{\{B_j\}}$ eine Summe über alle (simultanen) Eigenzustände zu den Operatoren \hat{B}_j mit Eigenwerten B_j ist. Obiger Ausdruck muss für beliebige δf gelten, und man erhält damit

$$f(\{\hat{A}_i\}\{\hat{C}_k\}) = e^{-1-\alpha_0-\sum_i \alpha_i \hat{A}_i} \quad (4.23)$$

und

$$\rho = Z^{-1} \prod_j \delta(\hat{B}_j - B_j) e^{-\sum_i \alpha_i \hat{A}_i}. \quad (4.24)$$

Dabei dient der Faktor

$$Z = e^{1+\alpha_0} = \text{Tr} \prod_j \delta(\hat{B}_j - B_j) e^{-\sum_i \alpha_i \hat{A}_i} \quad (4.25)$$

der richtigen Normierung und der Multiplikator α_0 braucht nicht mehr weiter untersucht werden. Die Größe Z nennt man **Zustandssumme**, und sie ist eine Funktion der fest vorgegebenen Werte B_i und der Lagrange-Multiplikatoren α_j

$$Z = Z(\{B_i\}\{\alpha_j\}). \quad (4.26)$$

Durch Differentiation nach den α_i erhält man mit (4.25) die Erwartungswerte

$$\langle \hat{A}_i \rangle = A_i = -\frac{\partial}{\partial \alpha_i} \ln Z(\{B_j\}\{\alpha_i\}) \quad (4.27)$$

und kann daraus bei vorgegebenen A_i die zugehörigen Werte der α_i bestimmen. In der Thermodynamik werden wir aber dann so vorgehen, dass wir den Lagrange-Multiplikatoren einen physikalischen Sinn geben, beispielsweise Temperatur, chemisches Potential, Druck, Magnetfeld, und die Erwartungswerte als Funktionen dieser Parameter betrachten.

Damit charakterisieren die α_i und die B_j unsere (unvollständige) Kenntnis über den Anfangszustand, und wir bezeichnen den so spezifizierten Zustand als Makrozustand. Zu beachten ist weiterhin, dass der statistische Operator nicht von Observablen abhängt, über die wir keinerlei Kenntnis haben.

Bisher haben wir lediglich eine stationäre Lösung der Variationsrechnung gefunden, und es bleibt zu zeigen, dass wir damit auch ein globales Maximum der fehlenden Information erhalten haben. Zur Vereinfachung betrachten wir nur den Fall, dass keinerlei exakte Kenntnis vorliegt, also $\rho = f(\{\hat{A}_i\}\{\hat{C}_k\})$ ist.

Zunächst berechnen wir die zur gefundenen Lösung (4.24) gehörige Information (4.19)

$$\begin{aligned} I \ln 2 &= -\text{Tr } \rho \ln \left(Z^{-1} e^{-\sum_i \alpha_i \hat{A}_i} \right) \\ &= \ln Z + \sum_i \alpha_i \text{Tr } \rho \hat{A}_i \\ &= \ln Z + \sum_i \alpha_i A_i. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Es sei $\tilde{\rho}$ ein anderer statistischer Operator, der mit den Nebenbedingungen verträglich und normiert sei. Dies bedeutet

$$A_i = \text{Tr } \tilde{\rho} \hat{A}_i, \quad (4.29)$$

und die Information (4.28) kann auch in der Form

$$I \ln 2 = -\text{Tr } \tilde{\rho} \ln \rho \quad (4.30)$$

geschrieben werden. Die Differenz der zu ρ beziehungsweise $\tilde{\rho}$ gehörigen Informationen ist dann

$$\Delta I \ln 2 = (I - \tilde{I}) \ln 2 = -\text{Tr } \tilde{\rho} (\ln \rho - \ln \tilde{\rho}). \quad (4.31)$$

Die Auswertung erfordert im quantenmechanischen Fall etwas Sorgfalt, da im allgemeinen $[\rho, \tilde{\rho}] \neq 0$ ist. Unter Verwendung der Basis zu ρ beziehungsweise $\tilde{\rho}$

$$\rho|n\rangle = P_n|n\rangle \quad \tilde{\rho}|\nu\rangle = \tilde{P}_\nu|\nu\rangle \quad (4.32)$$

und der Ungleichung $\ln(x) \leq x - 1$ erhält man

$$\begin{aligned} \Delta I \ln 2 &= - \sum_{n,\nu} \tilde{P}_\nu \langle \nu|n\rangle \langle n|\{\ln \rho - \ln \tilde{\rho}\}|\nu\rangle \\ &= - \sum_{n,\nu} |\langle \nu|n\rangle|^2 \tilde{P}_\nu \ln \frac{P_n}{\tilde{P}_\nu} \\ &\geq - \sum_{n,\nu} |\langle \nu|n\rangle|^2 \tilde{P}_\nu \left(1 - \frac{P_n}{\tilde{P}_\nu}\right) \\ &= - \sum_{n,\nu} |\langle \nu|n\rangle|^2 (\tilde{P}_\nu - P_n) = 0 \quad . \end{aligned} \quad (4.33)$$

Damit ist also tatsächlich ein globales Maximum gefunden, und ρ , entsprechend (4.24), ist der statistische Operator, der die anfangs angeführten Kriterien erfüllt.

4.2.1 Mikrokanonische Gesamtheit

Wichtige Begriffe

Zustandsdichte (density of states), Zeitmittel (time average), Scharmittel (ensemble average), Ergodizität (ergodicity)

Hierbei sei der Wert der Energie $E = E_0$ und der Teilchenzahl $N = N_0$ fest vorgegeben. Damit wird

$$P_{mik}(E, N, V) = Z_{mik}^{-1} \delta(E - E_0) \delta(N - N_0) \quad (4.34)$$

$$\begin{aligned} Z_{mik} &= \int \int \Gamma(E, N, V) \delta(E - E_0) \delta(N - N_0) dE dN \\ &= \Gamma(E_0, N_0, V) \\ &= \text{Tr} \delta(\hat{H} - E_0) \delta(\hat{N} - N_0). \end{aligned} \quad (4.35)$$

Damit ist die Zustandssumme (engl. microcanonical partition sum) $Z_{mik}(E_0, N_0, V)$ im quantenmechanischen Fall durch die Zahl der Zustände in einem Intervall Δ um die Energie E_0 gegeben, wobei noch der oben diskutierte Grenzfall $\Delta \rightarrow 0$ $V \rightarrow \infty$ zu beachten ist. Aus (4.28) erhält man

$$I_{mik} \ln 2 = \ln \Gamma(E_0, N_0, V) \quad (4.36)$$

Definition 4.2.1 $\Gamma(E, N, V)$ heißt **Zustandsdichte** (engl. *density of states*).

Betrachten wir dies nun nochmals aus anderer Sicht. Betrachte ein System von N Teilchen in einem Volumen V , das durch die Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H} = T + U,$$

wobei

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m v_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p^2}{m}$$

$$U = \sum_{i < j} U(r_{ij})$$

gegeben ist. Wände sollen keine Rolle spielen (thermodynamischer Limes). Die Wechselwirkung der Atome untereinander wird durch die Newtonschen Bewegungsgleichungen beschrieben

$$\mathbf{K}_i = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = m \ddot{\mathbf{r}}_i \quad ,$$

und durch Angabe einer Anfangskonfiguration

$$(\mathbf{r}_1^\circ, \mathbf{r}_2^\circ, \dots, \mathbf{r}_N^\circ; f_1^\circ, \dots, f_N^\circ)$$

ist die Bewegung der einzelnen Atome für jede Zeit bestimmt. Das obige System sei konservativ, d.h., die Energie E ist eine der Erhaltungsgrößen

$$E = \text{const.}$$

Die Variablen, die das Verhalten des Systems bestimmen, sind (E, V, N) . Wir erhalten eine Trajektorie

$$\{\mathbf{x}(t)\}$$

von Zuständen des Systems (vgl. Kapitel 1) im Phasenraum Ω . Wegen der Energieerhaltung bedeutet dies, dass die Trajektorie auf einer Fläche im Phasenraum verläuft.

Nehmen wir weiter an, wir würden eine weitere Anfangsbedingung vorgeben

$$(\mathbf{r}_1^o + \delta, \mathbf{r}_2^o, \dots, \mathbf{r}_N^o; f_1, \dots, f_N),$$

dann erhalten wir eine zweite Trajektorie

$$\{\mathbf{x}_\delta(t)\}$$

im Phasenraum. Wir beobachten das System und messen eine Observable A entlang der Trajektorien

$$\begin{aligned}\bar{A}_\tau &= \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(\mathbf{x}(t)) dt \\ \bar{A}_\tau^\delta &= \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(\mathbf{x}_\delta(t)) dt.\end{aligned}$$

Definition 4.2.2 Das Zeitmittel einer Observablen (engl. time average) A , \bar{A} , ist durch

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(\mathbf{x}(t)) dt \quad (4.37)$$

definiert.

Teile den Phasenraum in Blöcke und nummeriere die Zustände. Entlang der Trajektorie wird aus allen Zuständen, die konsistent mit den Nebenbedingungen sind $(E, V, N)q(\nu)$, eine Teilmenge besucht $(\lambda) < (\nu)$, mit der Häufigkeit h_λ . Teile die Zeit in Intervalle $t + dt$, dann werden im Beobachtungszeitraum u Beobachtungen ($udt = \tau$) gemacht. Dann gilt für die beobachtete Größe A

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_{(\lambda)} &= \sum_{(\lambda) < (\nu)} \frac{1}{u} h_\lambda A_\lambda \\ &= \sum_{(\lambda) < (\nu)} P_\lambda A_\lambda.\end{aligned}$$

Definition 4.2.3 Wenn $(\lambda) = (\nu)$, dann heißt

$$\langle A \rangle = \sum_\nu P_\nu A_\nu \quad (4.38)$$

das **Ensemblemittel** (engl. ensemble average). Für kontinuierliche Systeme:

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \int_\Omega P(\mathbf{x}) A(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ \mathbf{x} &= (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; f_1, \dots, f_N)\end{aligned} \quad (4.39)$$

Wir postulieren nun:

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind in einem abgeschlossenen System bei konstanter Energie E und Volumen V sowie Teilchenzahl N alle mikroskopischen Zustände, die konsistent mit diesen Bedingungen sind, gleichwahrscheinlich.

Aus diesem Postulat folgt direkt

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int_{\Omega} \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) A(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad . \quad (4.40)$$

Die Zustände, die mit den Nebenbedingungen konsistent sind, heißen **Ensemble**. Das obige Ensemble ist das **mikrokanonische Ensemble**.

Ein System ist **ergodisch** (engl. ergodic), falls das Ensemblemittel und das Zeitmittel übereinstimmen:

$$\bar{A} = \langle A \rangle \quad . \quad (4.41)$$

Für ergodische Systeme gilt demnach:

$$\bar{A} = \bar{A}^{\delta} \quad (4.42)$$

für jedes beliebige δ .

4.2.2 Kanonische Gesamtheit

Wichtige Begriffe

Temperatur (temperature)

Es seien der Mittelwert der Energie $\langle H \rangle = E_0$ und die Teilchenzahl exakt vorgegeben. Für die Energie führt man einen Lagrange-Multiplikator β ein und erhält

$$P_{kan}(E, N, V) = Z_{kan}^{-1} \delta(N - N_0) e^{-\beta E} \quad . \quad (4.43)$$

Diesen Lagrange-Multiplikator β werden wir später mit der **absoluten Temperatur** (engl. temperature) in Zusammenhang bringen. Die Zustandssumme für diese Gesamtheit ist

$$Z_{kan}(\beta, N_0, V) = \int \Gamma(E, N_0, V) e^{-\beta E} dE = \text{Tr}_{N_0, V} e^{-\beta H} \quad (4.44)$$

und mit (4.27) erhält man

$$\langle H \rangle = E_0 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{kan}(\beta, N_0, V) \quad (4.45)$$

für den Erwartungswert der Energie, und mit (4.28)

$$I_{kan} \ln 2 = \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta}\right) \ln Z_{kan}(\beta, N_0, V) \quad (4.46)$$

für die fehlende Information.

BEISPIEL 4.0 (Brownsche Bewegung)

Bleiben wir beim Problem, aber wir starten etwas anders. Wir beginnen mit den Bewegungen. Zunächst für ein Teilchen

$$m\dot{v} = F \quad . \quad (4.47)$$

Dies führt zu einem System mit konstanter Energie. Wir können diese Gleichung verallgemeinern zu einer **Langevin-Gleichung**

$$m\dot{v} = F - \gamma v + R(t) \quad . \quad (4.48)$$

Dabei beschreibt γv die Reibung und $R(t)$ eine **stochastische Kraft** also eine Zufallsvariable, die Werte im Phasenraum (hier auf den Anteil bzgl. der Geschwindigkeiten verkürzt) annimmt.

Nehmen wir der Einfachheit halber an, dass das Teilchen frei sei $F = 0$, dann erhalten wir

$$v(t) = v(0)e^{-\frac{\gamma}{m}t} + \frac{1}{m} \int_0^t e^{-\frac{(t-\tau)\gamma}{m}} R(\tau) d\tau \quad . \quad (4.49)$$

Wir wollen, dass die stochastische Kraft, die auf das Teilchen ausgeübt wird, im Mittel verschwindet und dass diese zu verschiedenen Zeiten nicht korreliert ist:

$$\langle R(t) \rangle = 0 \quad , \quad (4.50)$$

$$\langle R(t)R(t') \rangle = q\delta(t-t') \quad . \quad (4.51)$$

Dabei beschreibt q die Stärke der stochastischen Kraft.

Definition 4.2.4 Die **Spektraldichte** einer Zufallsvariablen $Z(t)$ ist definiert als

$$G_Z(f) := \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{2}{t} |A(f, t)|^2$$

$$A(f, t) := \int_0^t Z(\tau) e^{-2\pi i f \tau} d\tau \quad .$$

Falls $\langle Z(t) \rangle = 0$, $\langle Z(t)Z(t') \rangle = q\delta(t - t')$, dann folgt

$$G_Z(f) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i f \tau} q \delta(\tau) d\tau = 2q \quad (4.52)$$

Für den hier betrachteten Fall (Gl.) ergibt sich

$$G_v(f) = \frac{2q/m^2}{\left(\frac{\gamma}{m}\right)^2 + (2\pi f)^2} \quad , \quad (4.53)$$

woraus folgt

$$\langle v^2 \rangle = \frac{q}{2\gamma m} \quad (4.54)$$

$$= \frac{k_B T}{m} \quad , \quad (4.55)$$

also

$$q = 2\gamma k_B T \quad . \quad (4.56)$$

Betrachte die Korrelationsfunktion

$$g(\tau) = \frac{\langle v(\tau)v(t + \tau) \rangle}{\langle v^2 \rangle} \quad , \quad (4.57)$$

dann erhalten wir

$$g(\tau) = e^{-\beta\tau/m} \quad . \quad (4.58)$$

Sei

$$1. \quad \frac{dv}{dt} + \frac{\gamma v}{m} = \frac{R(t)}{m}$$

$$2. \quad \langle R \rangle = 0, \quad \langle R(t)R(0) \rangle = 2\gamma k_B T \delta(t)$$

$$3. \quad \mathcal{P}(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle R^2 \rangle}} e^{-\frac{R^2}{2\langle R^2 \rangle}}$$

Dann ist durch 1-3 ein **Markov-Prozess** definiert.

4.2.3 Großkanonische Gesamtheit

Es seien der Mittelwert der Energie $\langle H \rangle_{Equ} = E_0$ und der Mittelwert der Teilchenzahl $\langle \hat{N} \rangle_{Equ} = N_0$ gegeben. Für die Energie benutzt man wieder β als Lagrange-Multiplikator und für die Teilchenzahl $-\beta\mu$, wobei später μ die Bedeutung des chemischen Potentials erhalten wird. Die **großkanonische Gesamtheit** ist damit

$$P_{grk}(E, N, V) = Z_{grk}^{-1} e^{-\beta(E-\mu N)}, \quad (4.59)$$

die zugehörige Zustandssumme ist

$$Z_{grk}(\beta, \mu, V) = \int \int \Gamma(E, N, V) e^{\beta(E-\mu N)} dE dN = \text{Tr} e^{-\beta(H-\mu\hat{N})} \quad (4.60)$$

und daraus

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle_{Equ} &= N_0 = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{grk}(\beta, \mu, V) \\ \langle \hat{H} - \mu \hat{N} \rangle_{Equ} &= E_0 - \mu N_0 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{grk}(\beta, \mu, V) \end{aligned} \quad (4.61)$$

und schließlich

$$I_{grk} \ln 2 = \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_{grk}(\beta, \mu, V). \quad (4.62)$$

4.3 Potentiale

Wichtige Begriffe

*Thermodynamische Potentiale (thermo dynamic potentials), freie Energie (free energy)
freie Enthalpie (enthalpy)*

In der mikrokanonischen Gesamtheit waren E, N und V die unabhängigen Zustandsgrößen. Andere Zustandsgrößen wie Temperatur, Druck oder chemisches Potential hatten wir durch Differentiation des Logarithmus der Zustandsdichte erhalten. Letztere ist aber, bis auf Faktoren, gleich der Entropie. Damit wird

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{1}{T} \quad (4.63)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{P}{T} \quad (4.64)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}, \quad (4.65)$$

wobei $S = S(E, N, V)$. Wie in der Thermodynamik üblich, werden die Größen, die bei der Differentiation konstant gehalten werden, als Index angegeben.

Statt der Energie kann man auch die Entropie als unabhängige Zustandsgröße ansehen, also $E = E(S, N, V)$. Eine infinitesimale reversible Änderung der Energie ist dann durch den ersten Hauptsatz gegeben

$$dE = T dS - P dV + \mu dN. \quad (4.66)$$

Die partiellen Ableitungen sind

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V} = T; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -P; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu. \quad (4.67)$$

Nehmen wir an, wir haben ein System mit Entropie S_0 , Volumen V_0 , Teilchenzahl N und Energie E_0 . Wir führen zunächst eine gewisse Wärme quasistatisch so zu, dass die Entropie auf einen Wert S_1 ansteigt. Dann wird das System ebenfalls quasistatisch vom Volumen V_0 auf ein Volumen V_1 expandiert, ohne dass weitere Wärme zugeführt wird. Die Teilchenzahl sei konstant. Die Energie ist dann

$$E_1^{(1)} = E_0 + \int_{S_0}^{S_1} T(S, N, V_0) dS - \int_{V_0}^{V_1} p(S_1, N, V) dV \quad . \quad (4.68)$$

Wir können aber auch zunächst das Volumen von V_0 nach V_1 ändern und dann die Entropie von S_0 nach S_1 . Damit ist

$$E_1^{(2)} = E_0 - \int_{V_0}^{V_1} P(S_0, N, V) dV + \int_{S_0}^{S_1} T(S, N, V_1) dS \quad . \quad (4.69)$$

Natürlich sollte das Resultat für beide Fälle gleich sein, da ja der Endzustand durch die Größen S, V, N eindeutig spezifiziert sein sollte. Allgemein sollte eine *quasistatische* Zustandsänderung unabhängig vom *Weg* im Raum der unabhängigen Zustandsvariablen sein. Ähnlich wie in der Diskussion konservativer Kräfte in der Mechanik ist die Bedingung für die oben diskutierte Situation

$$\left(\frac{\partial T(S, N, V)}{\partial V}\right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial P(S, N, V)}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{\partial^2 E(S, N, V)}{\partial V \partial S}. \quad (4.70)$$

Dies ist aber gerade erfüllt, da die *Kräfte* T und P entsprechend (4.67) Ableitungen des **Potentials** $E(S, N, V)$ sind. Die Energie $E(S, N, V)$ wird deshalb als **thermodynamisches Potential** bezeichnet.

Die zugeführten Wärmemengen

$$\Delta Q^{(1)} = \int_{S_0}^{S_1} T(S, N, V_0) dS \quad (4.71)$$

$$\Delta Q^{(2)} = \int_{S_0}^{S_1} T(S, N, V_1) dS \quad (4.72)$$

und die jeweils geleistete Arbeit

$$\Delta A^{(1)} = - \int_{V_0}^{V_1} P(S_1, N, V) dV \quad (4.73)$$

$$\Delta A^{(2)} = - \int_{V_0}^{V_1} P(S_0, N, V) dV \quad (4.74)$$

sind aber im Allgemeinen auf den verschiedenen Wegen verschieden. Arbeit und Wärme sind damit keine Potentiale. Benutzt man beispielsweise den ersten Weg, um von E_0 nach E_1 zu kommen, und den zweiten Weg in entgegengesetzter Richtung, um von E_1 wieder nach E_0 zu gelangen, erhält man einen **Kreisprozess**. Dann ist

$$\Delta Q^{(1)} - \Delta Q^{(2)} = - \{ \Delta A^{(1)} - \Delta A^{(2)} \} = \Delta Q = -\Delta A \quad (4.75)$$

und falls $\Delta Q > 0$ ist, hat man damit Wärme in mechanische Arbeit umgewandelt.

Je nach Situation ist es zweckmäßig, andere unabhängige Zustandsgrößen zu betrachten, beispielsweise Temperatur T , Volumen V und Teilchenzahl N , etwa wenn das System mit einem Wärmebad verbunden ist. Betrachten wir die Größe

$$F = E - TS \quad , \quad (4.76)$$

die als **freie Energie** (engl. free energy) bezeichnet wird. Eine infinitesimale Änderung ist

$$dF = dE - T dS - S dT \quad (4.77)$$

und mit (4.66)

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN. \quad (4.78)$$

Damit ist die freie Energie das thermodynamische Potential mit den unabhängigen Zustandsgrößen T , N und V . Dies sind aber auch die Größen, die die kanonische Gesamtheit spezifizieren. Benutzt man auch für diese Gesamtheit als Zusammenhang zwischen fehlender Information und Entropie, folgt aus (4.45,4.46)

$$\begin{aligned} F(T, N, V) &= -k_B T \ln Z_{\text{kan}}(T, N, V) \\ &= -k_B T \ln \int \Gamma(E, N, V) e^{-E/k_B T} dE. \end{aligned} \quad (4.79)$$

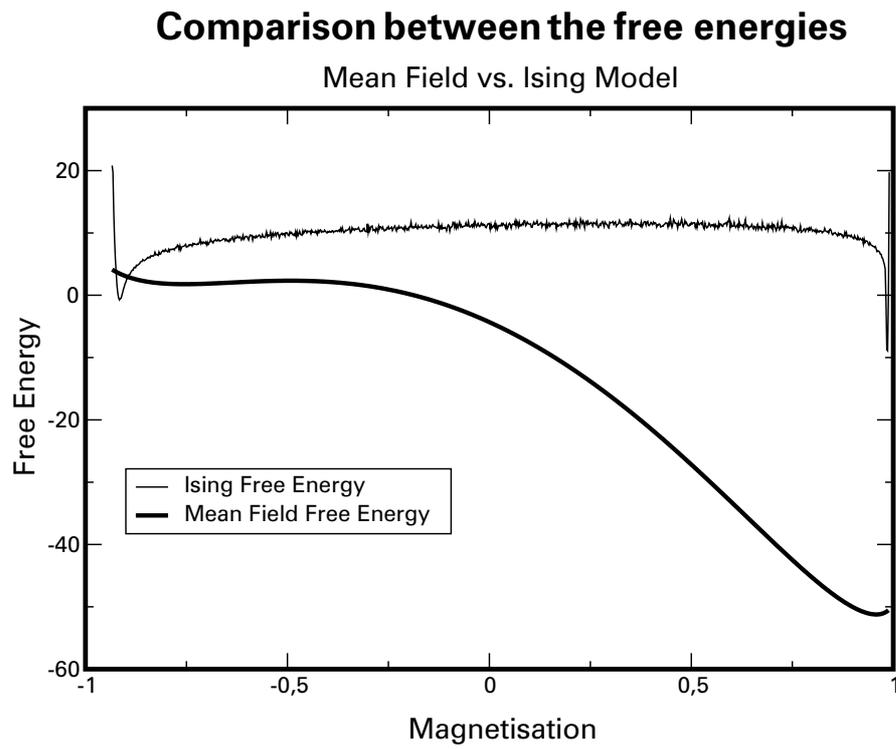


Abbildung 4.4: Vergleich der freien Energie aus der Molekularfeld-Theorie und der berechneten für das Ising-Modell

Ganz entsprechend kann man andere Potentiale konstruieren, beispielsweise die **Enthalpie** (engl. enthalpy)

$$H(S, N, p) = E + pV \quad (4.80)$$

mit

$$dH = T dS + V dp + \mu dN \quad (4.81)$$

und S, N und p als unabhängige Zustandsvariablen.

Ausgehend von der freien Energie $F(T, N, V)$ oder der Enthalpie $H(S, N, p)$, erhält man die **freie Enthalpie**

$$G(T, N, p) = F + pV = H - TS = E - TS + pV \quad (4.82)$$

mit

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN \quad (4.83)$$

und T, N und p als unabhängige Variablen.

Ein weiteres gebräuchliches thermodynamisches Potential ist das **Gibbssche Potential** oder **großkanonische Potential** (engl. grand canonical potential)

$$J(T, \mu, V) = F - \mu N \quad (4.84)$$

mit

$$dJ = -S dT - p dV - N d\mu. \quad (4.85)$$

Dieses Potential ist mit der großkanonischen Gesamtheit verknüpft

$$\begin{aligned} J(T, \mu, V) &= -k_B T \ln Z_{\text{grk}}(T, \mu, V) \\ &= -k_B T \ln \int \int \Gamma(E, N, V) e^{-(E-\mu N)/k_B T} dE dN \quad . \end{aligned} \quad (4.86)$$

Die betrachteten Potentiale sind in der Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Mathematischer Einschub 4.0 (Legendre Transformationen)

Die oben betrachteten Potentiale lassen sich jeweils durch Transformationen erhalten,

indem man die Variablen wechselt. Hierzu betrachten wir die **Legendre-Transformation**.

Angenommen, wir haben eine Funktion $f = f(x_1, \dots, x_n)$ mit den Variablen x_1, \dots, x_n gegeben. Daraus ergibt sich das totale Differential

$$df = \sum_{i=1}^n u_i dx_i \quad , \quad u_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j} \quad (4.87)$$

Definiere eine neue Funktion g

Energie	E	$dE = TdS - PdV + \mu dN$	$E(S, V, N)$
freie Energie	$F = E - TS$	$dF = -SdT - PdV + \mu dN$	$F(T, V, N)$
Enthalpie	$H = E + PV$	$dH = TdS + VdP + \mu dN$	$H(S, P, N)$
Großkanonische Pot.	$E - \mu N$	$d() = TdS - PdV - Nd\mu$	(S, V, μ)
	$J = E - TS - \mu N$	$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu$	$J(T, V, \mu)$
	$E + PV - \mu N$	$d() = TdS + VdP - Nd\mu$	S, P, μ
	$E - TS + PV - \mu N$	$d() = -SdT + VdP - Nd\mu$	T, P, μ

Abbildung 4.5: Tabelle der Potentiale

$$g = f - \sum_{i=r+1}^n u_i x_i \quad . \quad (4.88)$$

Dann gilt

$$dg = df - \sum_{i=r+1}^n (u_i x_i + x_i du_i) \quad (4.89)$$

$$= \sum_{i=1}^r u_i dx_i + \sum_{i=r+1}^n (-x_i) du_i \quad . \quad (4.90)$$

D.h. g ist eine Funktion der Variablen x_1, \dots, x_r und der konjugierten Variablen zu x_{r+1}, \dots, x_n

$$g = g(x_1, \dots, x_r, u_{r+1}, \dots, u_r) \quad . \quad (4.91)$$

Die Funktion g nennt man die Legendre-Transformation von f . Dies können wir nun auf die thermodynamischen Potentiale anwenden. Dazu subtrahieren wir von E die Grösse S mal der konjugierten Grösse zu S also

$$F = E - TS \quad (4.92)$$

und erhalten

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i \quad (4.93)$$

wobei wir von einem r -komponentigen System ausgehen.

4.4 Das ideale Gas

Den Begriff des idealen Gases erhält man, wenn das Eigenvolumens der Gasmoleküle vernachlässigt wird (also die Moleküle etc. als Massepunkte behandelt) sowie die Wechselwirkung der Moleküle untereinander.

4.4.1 Thermodynamische Eigenschaften

Wichtige Begriffe

Wir wollen das ideale Gas ganz formell durch eine Reihe von Eigenschaften einführen. Ein System ist ein **ideales Gas** (engl. ideal gas), falls folgendes gilt:

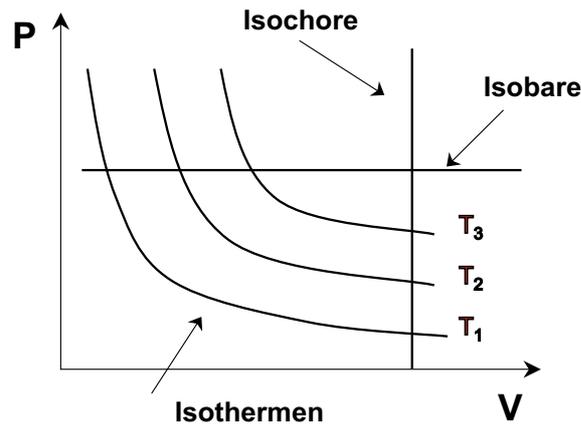


Abbildung 4.6: Ideales Gas im PV-Diagramm

- Das Produkt PV ist konstant, wenn man die Temperatur konstant hält.
- Die innere Energie E ist unabhängig vom Volumen V .
- Die spezifische Wärme $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ ist unabhängig von T .

Das erste Gesetz, das das ideale Gas charakterisiert, heißt das **Boyle-Mariotte Gesetz**. Das zweite Gesetz geht auf **Gay-Lussac** zurück.

Aus dem ersten Punkt dieser Definition können wir direkt die Zustandsgleichung für das ideale Gas hinschreiben:

$$PV = Nk_B T \quad (4.94)$$

mit der Konstante k_B oder in einer etwas anderen Form

$$PV = nRT \quad , \quad (4.95)$$

wobei n die **Molzahl** ist und R die **universelle Gaskonstante** (engl. ideal gas constant) ($R = 8.314 \times 10^7 \text{ergMol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Man nennt diese Gleichung auch die **Ideale Gasgleichung**

Eine Isobare Vergrößerung des Volumens muss mit einer starken Erhöhung der Temperatur einhergehen, damit P konstant bleibt. Eine Isochore Vergrößerung des Druckes muss mit einer starken Erhöhung der Temperatur einhergehen, damit V konstant bleibt.

Betrachten wir eine adiabatische Zustandsänderung, d.h. $dQ = 0$. Aus dem vorherigen Abschnitt folgt

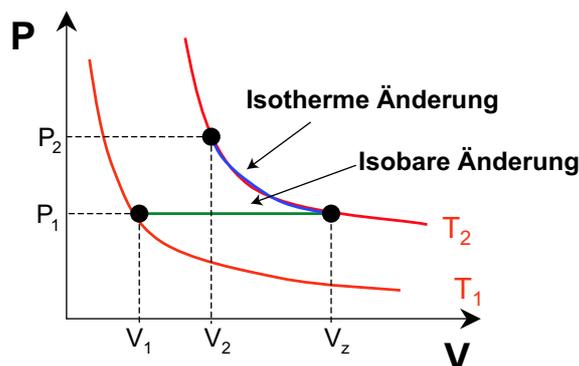


Abbildung 4.7: Zustandsänderungen für das ideale Gas im PV-Diagramm

$$\left(\frac{dT}{dV}\right)_{\text{adiabatisch}} = \frac{C_P - C_V}{C_V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (4.96)$$

Wir führen als Abkürzung für das Verhältnis C_P/C_V die Größe γ ein, so daß obige Gleichung zu

$$\left(\frac{dT}{dV}\right)_{\text{adiabatisch}} = -(\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (4.97)$$

wird. Diese beiden Gleichungen nennt man auch die **Poisson-** oder **Adiabatengleichungen**. Aus der Zustandsgleichung für das ideale Gas erhalten wir damit

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (4.98)$$

eine Differentialgleichung erster Ordnung mit den Lösungen

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (4.99)$$

$$PV^\gamma = \text{const} \quad (4.100)$$

Wir können weiter aus dem zweiten Postulat für das ideale Gas schreiben

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (4.101)$$

und mit der Zustandsgleichung folgt

$$C_P - C_V = nR \quad (4.102)$$

4.4.2 Formale Ableitung

Wir können nun obige Relationen für das klassische ideale Gas verifizieren. Ausgangspunkt ist die Zustandsdichte für die mikrokanonische Gesamtheit

$$\begin{aligned} S(E, N, V) &= k_B \ln \Gamma(E, N, V) \\ &= k_B N \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{m}{3\pi\hbar^2} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \frac{5}{2} \right\}. \end{aligned} \quad (4.103)$$

Dies kann man nach der Energie auflösen und erhält

$$E(S, N, V) = \frac{3\pi\hbar^2}{m} N^{5/3} V^{-2/3} e^{2S/3k_B N - 5/3} \quad (4.104)$$

und die Zustandsgleichungen

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T = \frac{2E}{3k_B N}; \quad E = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (4.105)$$

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -P = -\frac{2}{3} \frac{E}{V}; \quad PV = N k_B T \quad (4.106)$$

und

$$\frac{\partial E}{\partial N} = \mu = \frac{5}{3} \frac{E}{N} - \frac{2S}{3k_B N} \frac{E}{N} = \frac{1}{N} \left\{ E + PV - TS \right\}. \quad (4.107)$$

Dies ist aber die in (4.82) allgemein hergeleitete Relation für die Freie Enthalpie. Durch Einsetzen obiger Resultate erhält man

$$\mu = \mu(T, p) = -k_B T \left\{ \ln A + \frac{5}{2} \ln T - \ln P \right\} \quad (4.108)$$

wobei

$$A = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} k_B^{5/2} \quad (4.109)$$

BEISPIEL 4.0 (Maxwell-Verteilung)

Im idealen Gas ist der Anteil der Moleküle mit einer Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ durch

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp(-mv^2/(2k_B T)) \quad (4.110)$$

gegeben, mit m als Masse der Gasmoleküle k_B die Boltzmann Konstante, und T die absolute Temperatur (in Kelvin). Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist diejenige, die die $f(v)$ maximiert. Die mittlere Geschwindigkeit erhält man, indem man über


```
> sol:=fsolve(der=0,v=1..1200);
> vm:=(2*c)^(1/2);
> evalf(vm);
```

Als nächstes berechnen wir die mittlere Geschwindigkeit sowie die Wurzel aus der mittleren quadratischen Geschwindigkeit und vergleichen wieder

MAPLE 4.4.4

```
> vav:= int(v*f_v,v=0..infinity);
> evalf(vav);
> va:=(8*c/Pi)^(1/2);
> evalf(va);
> rms:=(int((v^2)*f_v,v=0..infinity))^(1/2);
> evalf(rms);
> vrm:=(3*c)^(1/2);
> evalf(vrm);
```

Der Anteil der Moleküle mit einer Geschwindigkeit, die geringer ist, als die mittlere ist:

MAPLE 4.4.5

```
> fra:=int(f_v,v=0..vav);
> evalf(fra);
```

Zum Schluss berechnen wir noch die mittlere kinetische Energie

MAPLE 4.4.6

```
> ke:=(1/2)*m*(rms)^2;
> evalf(ke);
> kin:=3*k*T/2;
> evalf(kin);
```

4.5 Klassische Flüssigkeiten

Modelle spielen in der statistischen Physik, wie auch in anderen Bereichen der Physik eine große Rolle. An ihnen können Phänomene studiert werden, die abstrahiert sind von denen, die in realen Substanzen oder Materialien vorkommen. Etwa die kritischen Phänomene, die sich in besonderer Weise durch die Universalität, d.h. vom Konkreten abstrahieren und sich in derselben Weise im Modell, wie im realen System manifestieren. Die fundamentalen Aussagen der Statistischen Mechanik sind weitgehend unabhängig von dem speziellen

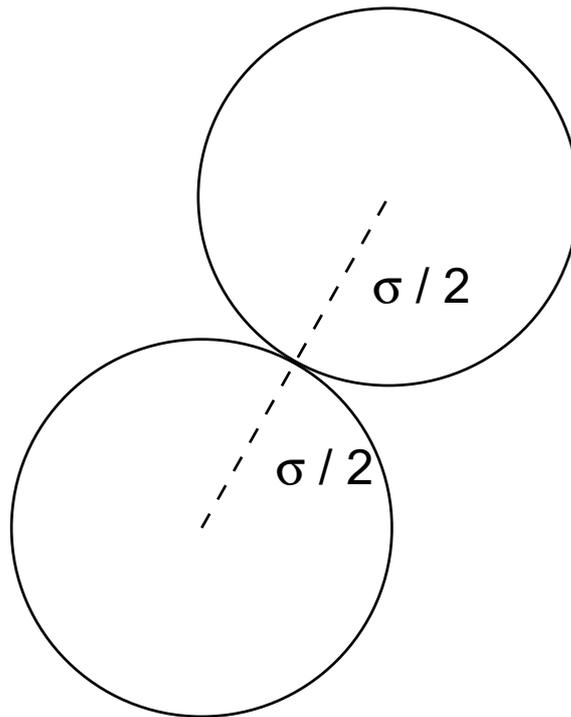


Abbildung 4.9: Modell der harten Scheiben

Modellsystem. Sie gründen sich fast ausschließlich auf einige wenige gemeinsame Eigenschaften von Vielteilchensystemen, sowie, siehe oben, auf die Gesetze der Statistik und der Information.

4.5.1 Harte Kugeln

Ein System von harten Scheiben bildet ein sehr einfaches, dennoch in seiner statistischen Physik höchst kompliziertes Modell eines wechselwirkenden Systems. Wie wir sehen werden, besitzt dieses Modell mehrere Phasen und ist damit ideal zum Studium gewisser Eigenschaften solcher Phasen. Die Phasen eines Systemes sind etwa die der Flüssigkeit, bzw. eines Gases oder die eines Festkörpers. Diese Phasen sind uns aus der Alltagserfahrung hinlänglich bekannt, jedoch besitzt jede dieser Phasen ganz besondere thermodynamische Eigenschaften. Dies gilt auch für den Übergang von einer Phase zu einer anderen. Bei solch einem Phasenübergang kann z.B. Wärme freigesetzt werden.

Im Folgenden beschränken wir uns zunächst auf ein zwei-dimensionales System. Das System bestehe aus einem Volumen V und aus einer Anzahl von Teilchen N .

Wir nehmen an, daß $V = L^d$, $d = 2$ ist, d.h das Volumen bestehe aus einem Quadrat. Jedes der N Teilchen habe endliche Ausdehnung. Als Wechselwirkung (WW) zwischen

je einem Paar (i, j) von Teilchen, die an den Orten r_i und r_j im Abstand $r_{ij} = r = |r_i - r_j|$ sind, nehmen wir folgendes an

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } r_{ij} > \sigma \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.111)$$

d.h. bei $\sigma = r$ sind die Teilchen abstoßend und können nicht weiter ineinander dringen (Wechselwirkung durch das ausgeschlossene Volumen, (engl. excluded volume interaction)). Wir haben somit ein Modell in dem eine WW nur über das ausgeschlossene Volumen stattfindet. Es finden keine direkten WW auf Distanzen $r > \sigma$ statt. Die Eigenschaften werden bestimmt durch die Korrelationen zwischen den Teilchen, die sich daraus ergeben, daß ein Teilchen um sich herum ein Teil des Volumens gegenüber den anderen abschirmt.

Betrachten wir zunächst die Zustandsgleichung. Für das ideale Gas hatten wir

$$PV = RT \quad . \quad (4.112)$$

Hierbei hatten die Teilchen keine Ausdehnung. Nun nimmt jedes Teilchen ein Volumen σ^3 ein, d.h. N Teilchen nehmen $N\sigma^3$. Das Volumen welches also den Teilchen zur Verfügung steht ist reduziert und wir setzen an

$$P(V - b) = RT \quad . \quad (4.113)$$

Wir definieren als Gesamtenergie des Systems E

$$E = U(r^N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_{ij}) \quad (4.114)$$

Man beachte, daß keine kinetische Energie im System so wie wir es hier definiert haben vorkommt. Wir sind an dieser Stelle lediglich an den Positionen und den Abständen der Teilchen im Volumen interessiert.

Da das System von harten Scheiben keine Impulse aufweist, ist eine Konfiguration durch Angabe der Orte der N Teilchen beschrieben

$$P(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{2}\beta \sum_{i \neq j} u(r_{ij})} \quad (4.115)$$

Wie kann man Konfigurationen für das Modell erzeugen? Die Monte Carlo Methode erzeugt eine Folge solcher Konfigurationen. Wir verwenden, anstatt den N -Tuple für die Konfigurationen auszuschreiben kürzer x_i als Bezeichnung für die i -te Konfiguration. Angenommen wir hätten eine Konfiguration der harten Scheiben im Volumen V vorliegen. Wir erzeugen eine neue Konfiguration aus der alten, indem wir versuchen jedes Teilchen

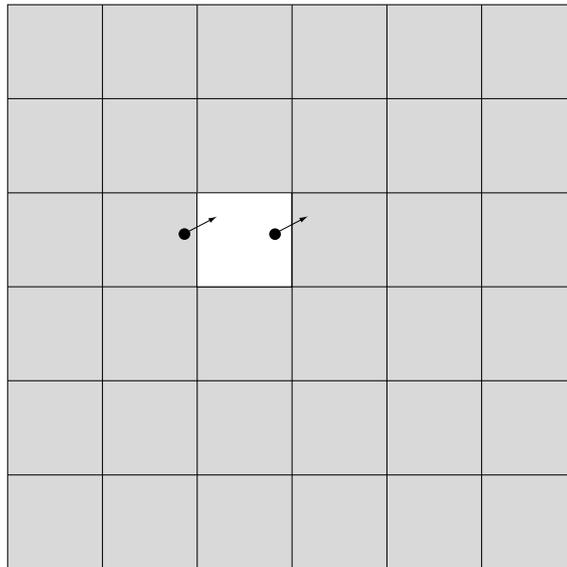


Abbildung 4.10: Periodische Randbedingungen für das System harter Scheiben. Anstatt die Kopien eines Systems zu betrachten, werden Teilchen, die das System verlassen, an der gegenüberliegenden Seite wieder in das System eingebracht.

zufällig zu verrücken. Halt! Was passiert am Rand?! In der statistischen Physik, oder besser der Thermodynamik sind wir in der Regel an Systemen im thermodynamischen Limes interessiert. Solche Systeme haben keine Wände und die Teilchenzahl, sowie das Volumen werden als sehr groß betrachtet

$$\lim_{N, V \rightarrow \infty} \rho = \text{const} \quad (4.116)$$

d.h. die Dichte des Systems ρ , bei beliebig großem Volumen, bleibt konstant.

Numerisch wird dies verwirklicht, indem wir **periodische Randbedingungen** einführen. Ein Teilchen, welches über den Rand hinaus verschoben wird, tritt an der gegenüberliegenden Seite wieder in das Volumen ein (vgl. Bild 4.12)

Mit der Monte Carlo Methode gelingt es uns eine Folge (x_i, \dots, x_n) von Konfigurationen zu erzeugen. Zu einer solchen Folge gehört eine Verteilungsfunktion $P(x)$, die angibt mit welcher Wahrscheinlichkeit eine Konfiguration vorkommt. Diese Verteilungsfunktionen können wir natürlich auch unabhängig von der Monte Carlo Methode für jedes System definieren und sie heißen **konfigurationelle Verteilungsfunktionen**. Mit der Monte Carlo Methode erhalten wir eine Stichprobe der konfigurationellen Verteilungsfunktionen.

Für genügend geringe Dichten geht dieses Modellsystem in das klassische ideale Gas

Algorithm 2 Metropolis Monte Carlo für ein System von harten Scheiben

-
- 1: **for** $i=0; i < N$ **do**
 - 2: Wähle ein Teilchen zufällig aus.
 - 3: Wähle neue Koordinate zufällig im Abstand
 - 4: Stelle fest ob ein Überlapp mit einem der anderen $N - 1$ vorkommt.
 - 5: Falls ja, verwerfe diesen Zug und die alte Position wird beibehalten.
 - 6: Falls nein, dann akzeptiere diesen Versuch und setze die Scheibe an den neuen Ort.
 - 7: **end for**
-

über.

4.5.2 Lennard-Jones-Flüssigkeit

Als Modell für reale Flüssigkeiten wird oft das Lennard-Jones-System herangezogen. Für die Wechselwirkung zwischen den Teilchen wählen wir

$$W(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r}{\sigma} \right)^{-12} - \left(\frac{r}{\sigma} \right)^{-6} \right] \quad . \quad (4.117)$$

An dieser Stelle können wir die **radiale Verteilungsfunktion** $\rho(r)$ (engl. radial distribution function) einführen. Sie beschreibt die Wahrscheinlichkeit $\rho(r)dr$ ein weiteres Teilchen (Kugel) im Abstand r zu finden, wenn sich für $r = 0$ ein Teilchen befindet. Sind keine Korrelationen zwischen den Teilchen bei einem Gas vorhanden, dann folgt unmittelbar

$$\rho(r) = 4\pi r^2 c \quad (4.118)$$

wobei c die Dichte des Gases ist. Sitten alle Teilchen auf festen Plätzen r_i (etwa in einem Kristall), dann erhalten wir

$$\rho(r) = \sum_i \delta(r - r_i) \quad (4.119)$$

In der Flüssigkeit bestehen strukturelle Korrelationen zwischen den Teilchen. Wir schreiben deshalb

$$\rho(r) = 4\pi r^2 g(r) \quad (4.120)$$

mit der **Paarkorrelationsfunktion** (engl. pair correlation function) $g(r)$. Wir erwarten für den ungeordneten Systeme, daß für $r \rightarrow \infty$ $g(r) \rightarrow 1$ geht, d.h. bei unendlich großem Abstand besteht zwischen zwei Teilchen keine Korrelation mehr.

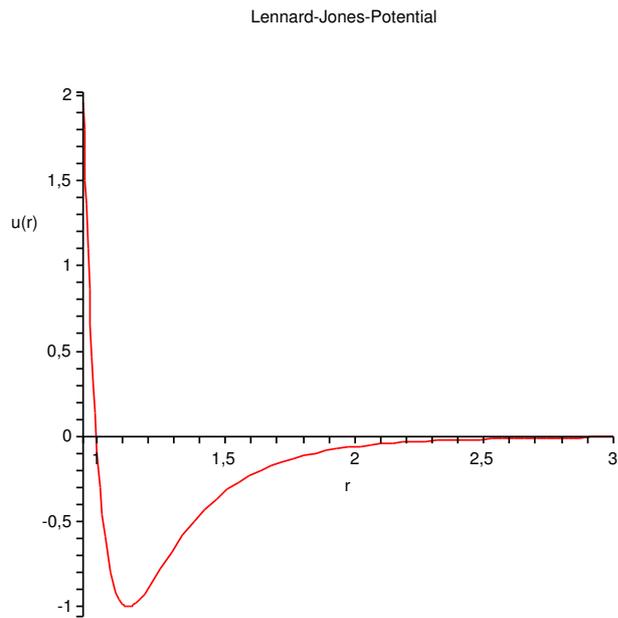


Abbildung 4.11: Lennard-Jones-Potential für den Parameter $\sigma = 1$.

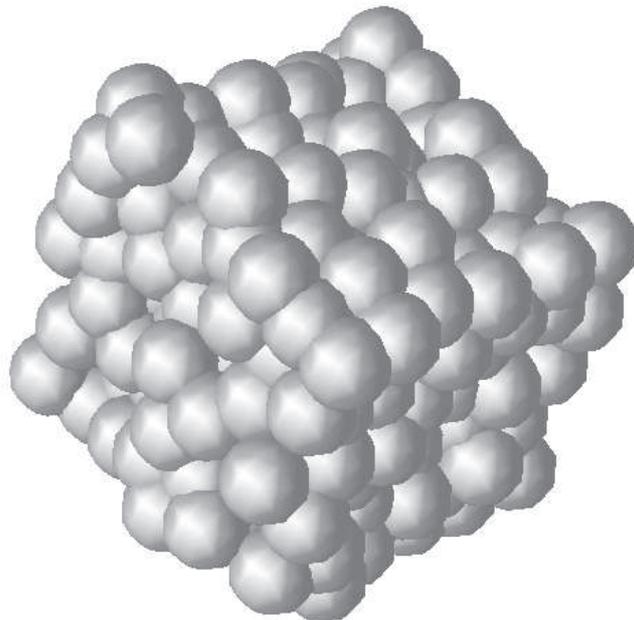


Abbildung 4.12: Typische Konfiguration eines Systems von Teilchen mit Lennard-Jones-Potential.

4.5.3 Van der Waals-Theorie und Zustandsgleichung

Eine verbesserte Zustandsgleichung für klassische Gase bei höheren Dichten liefert die Van der Waals-Gleichung (1873). Diese Gleichung beschreibt auch den Phasenübergang Flüssigkeit-Gas wenigstens näherungsweise.

Wir betrachten wieder ein einatomiges Gas mit dem in (4.117) gegebenen Potential und der Hamiltonfunktion

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} W(|r_i - r_j|). \quad (4.121)$$

Die freie Energie ist

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln \int \int e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{r})} d^{3N} r d^{3N} p \\ &= F_0 - k_B T \ln V^{-N} \int \prod_{i<j} e^{-\beta W(|r_i - r_j|)} d^3 r_1 \dots d^3 r_N \end{aligned} \quad (4.122)$$

wobei F_0 die freie Energie des idealen einatomigen Gases ist.

Betrachten wir zunächst nur den abstoßenden Teil des Potentials. Dann ist

$$e^{-\beta W(|r_i - r_j|)} \approx 1 - \Theta(a - |r_i - r_j|). \quad (4.123)$$

Wir untersuchen

$$\begin{aligned} Y_N &= V^{-N} \int \prod_{i>j=1}^N (1 - \Theta(a - |r_i - r_j|)) d^3 r_1 \dots d^3 r_N \\ &= V^{-(N-1)} \int \prod_{i>j=1}^{N-1} (1 - \Theta(a - |r_i - r_j|)) d^3 r_1 \dots d^3 r_{N-1} \\ &\quad \times V^{-1} \int \prod_{\ell=1}^N (1 - \Theta(a - |r_N - r_\ell|)) d^3 r_N \quad . \end{aligned} \quad (4.124)$$

Die Integration über r_N erstreckt sich über das Volumen V' , wobei die ausgeschlossenen Volumina Kugeln mit Radius a sind

$$\begin{aligned} V'_N &\approx V - (N-1) \frac{4\pi}{3} a^3 \\ &= V \left(1 - 2 \frac{N-1}{V} b_0 \right). \end{aligned} \quad (4.125)$$

Die verbleibende Integration über $r_1 \dots r_{N-1}$ ergibt Y_{N-1} . Damit erhält man

$$Y_N = \left(1 - 2 \frac{N-1}{V} b_0 \right) Y_{N-1}$$

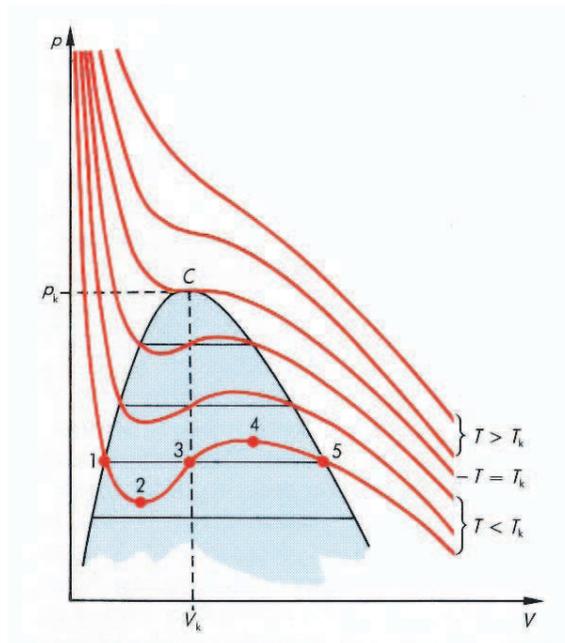


Abbildung 4.13: Van der Waals-Phasendiagramm

$$\begin{aligned}
 &= \left(1 - 2\frac{N-1}{V}b_0\right) \left(1 - 2\frac{N-2}{V}b_0\right) \dots \left(1 - 2\frac{1}{V}b_0\right) \\
 &\approx \left(1 - \frac{N}{V}b_0\right)^N \quad (4.126)
 \end{aligned}$$

und

$$F_{\text{rep}} = F_0 - Nk_B T \ln \left(1 - \frac{N}{V}b_0\right). \quad (4.127)$$

Daraus erhält man für die Entropie

$$S_{\text{rep}} = -\frac{\partial F_{\text{rep}}}{\partial T} = S_0 + Nk_B \ln \left(1 - \frac{N}{V}b_0\right). \quad (4.128)$$

Wir sehen also, dass die Entropie gegenüber dem Wert des idealen Gases, S_0 , reduziert ist. Dies hat seine Ursache darin, dass den einzelnen Atomen nicht mehr das gesamte Volumen zur Verfügung steht, sondern nur noch ein Bruchteil $(1 - \frac{N}{V}b_0)V$. Wegen $F = E - TS$ sieht man aber auch, dass der abstoßende Teil der Wechselwirkung nicht zur Energie beiträgt.

Der anziehende Teil $\bar{W}(r)$ des Potentials trägt jedoch zur potentiellen Energie bei. Ist das ausgeschlossene Volumen $Nb_0 \ll V$ und ist die Wechselwirkung $\bar{W}(r)$ schwach, können wir annehmen, dass die Dichte in der Umgebung eines herausgegriffenen Teilchens im

Abstand $r > a$ konstant gleich N/V ist. Dann ist die gesamte potentielle Energie

$$E_{\text{pot}} = \frac{N^2}{2V} \int \bar{W}(r) d^3r = -\frac{N^2}{V} k_B b_1 \quad (4.129)$$

und die freie Energie

$$F = F_0 - Nk_B T \ln \left(1 - \frac{N}{V} b_0 \right) - \frac{N^2}{V} k_B b_1. \quad (4.130)$$

Mit $p = -(\partial F / \partial V)_{T,N}$ erhält man die van der Waals'sche Zustandsgleichung

$$PV = Nk_B T \left\{ \frac{1}{1 - \frac{N}{V} b_0} - \frac{N b_1}{V T} \right\}. \quad (4.131)$$

Betrachtet man die **isotherme Kompressibilität** (engl. isothermal compressibility)

$$\frac{1}{\kappa_T} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{TN} \quad (4.132)$$

so sieht man, dass für eine Temperatur kleiner als die **kritische Temperatur**

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{b_1}{b_0} \quad (4.133)$$

negative Werte auftreten können. Für $T = T_c$ ist κ_T endlich, bis auf den **kritischen Punkt** (engl. critical point)

$$p_c = \frac{1}{27} k_B \frac{b_1}{b_0^2} \quad V_c = 3b_0 N \quad (4.134)$$

bei dem sie divergiert.

Für Temperaturen $T < T_c$ erwartet man Koexistenz von flüssiger und gasförmiger Phase. Dies ist in obiger Herleitung der Van der Waals-Gleichung nicht enthalten. Koexistenz bedeutet, dass das Gesamtvolumen V in zwei Teile zerfällt, $V = V_1 + V_2$, von denen einer mit Flüssigkeit, der andere mit Gas gefüllt ist. Für jeden Teil für sich kann die Van der Waals-Gleichung wieder benutzt werden. Da beide Phasen im Gleichgewicht stehen, muss gelten

$$\begin{aligned} p(V_1, T, N_1) &= p(V_2, T, N_2) \\ \mu(V_1, T, N_1) &= \mu(V_2, T, N_2). \end{aligned} \quad (4.135)$$

Beide Größen können aber nur vom Verhältnis $v_1 = V_1/N_1$ bzw. $v_2 = V_2/N_2$ abhängen. Das chemische Potential kann man aus der Duham-Gibbs-Relation (4.82, vgl. später Thermodynamik) und der freien Enthalpie berechnen

$$\mu = \frac{G(T, N, p)}{N} = \frac{F}{N} + p \frac{V}{N}. \quad (4.136)$$

Man erhält den auf der nebenstehenden Figur gezeichneten Verlauf, wobei für $T < T_c$ der jeweils tiefste Zweig zu wählen ist und die anderen Zweige unphysikalisch sind.

Für Volumina $\bar{V}_F < V < \bar{V}_G$ erwartet man Koexistenz zwischen flüssiger und gasförmiger Phase. Dabei sind \bar{V}_F und \bar{V}_G die jeweiligen Volumina an der Koexistenzgrenze. Die freie Energie im Zweiphasengebiet ist

$$F(V) = \frac{V_F}{V} F_F + \frac{V_G}{V} F_G \quad (4.137)$$

mit $V_F + V_G = V$. Die freie Energie im Zweiphasengebiet ist also durch die Doppeltangente an die freien Energien der homogenen Phasen gegeben. Bei dieser Konstruktion wird der unphysikalische Bereich der van der Waals-Gleichung nicht mehr explizit benutzt.

Experimentell ist es möglich in den Koexistenzbereich einzudringen. Man erreicht dabei metastabile Zustände, die zwar im Prinzip zerfallen müssen, deren Lebensdauer aber sehr lange sein kann, insbesondere dann, wenn die Übersättigung klein ist und Kondensationskeime fehlen. Übersättigte Zustände findet man häufig in der höheren Atmosphäre (Kondensstreifen von Flugzeugen aufgrund des Eintrags von Kondensationskeimen). Beim Sieden sind derartige metastabile Zustände als **Siedeverzug** bekannt.

BEISPIEL 4.0 (van der Waals)

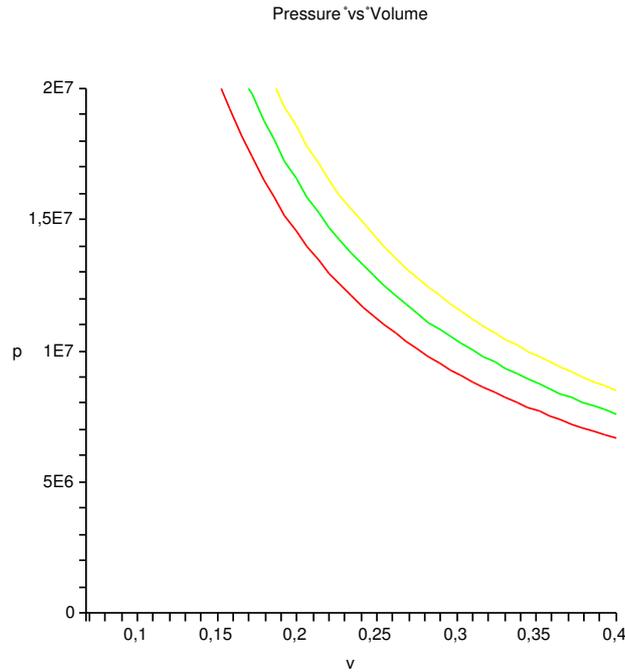
Schauen wir uns als Beispiel das van der Waals-System für CO_2 an.

MAPLE 4.5.1

```
> restart;
> eq1:=(p+a/v^2)*(v-b)=R*T;
> Pressure:=solve(eq1,p);
> R:=8314;
> a:=366000:      b:=.0429;
> a:=13800:      b:=.0318:      R:=8314;
> Pressure1:=subs(T=300,Pressure);
> Pressure2:=subs(T=340,Pressure);
> Pressure3:=subs(T=380,Pressure);
> plot({Pressure1,Pressure2,Pressure3},v=0.068..0.4,p=0..2*10^7,title='Druck als Funktion');
> plot3d(Pressure,v=0.068..0.4,T=250..380,view=0..2e+007);
```

Die mechanische Stabilität verlangt

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P_T} \right) > 0 \quad (4.138)$$

Abbildung 4.14: CO_2

Betrachte die Dichtefluktuationen im Großkanonischen Ensemble. Die Wahrscheinlichkeit N Teilchen im Volumen V zu finden ist

$$P(N, V) = \frac{Z_{GK}}{e^{\beta\mu N}} Z_K \quad (4.139)$$

Wegen $J = E - TS - \mu N = -PV$ und da

$$\ln Z_{GK} = -\beta J = PV/k_B T \quad (4.140)$$

gilt

$$\langle N \rangle = N = \frac{\partial \ln Z_{GK}}{\partial(\beta\mu)} = V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (4.141)$$

und

$$\langle N^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z_{GK}}{\partial(\beta\mu)^2} = \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial(\beta\mu)} \right) = k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (4.142)$$

woraus

$$\frac{\langle N^2 \rangle}{N} = \frac{k_B T}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{T,V} = -\frac{k_B T}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_{P,T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N,T} \propto \kappa_T \quad (4.143)$$

Die Positivität von κ_T ist also verbunden mit den Schwankungen von N . Ein stabiler Wert von N korrespondiert mit einem Maximum der Wahrscheinlichkeit von $P(N, V)$. Ein negativer Wert mit einem Minimum. Fluktuationen in der Dichte entstehen deshalb spontan und ändern im Mittel die Dichte zu stabilen Werten.

4.6 Virialentwicklung

Die Berechnung der Zustandssumme bei realen Gasen ist nicht mehr exakt durchführbar. Eine Möglichkeit, die Wechselwirkung in realen Gasen systematisch mitzunehmen, ist eine Entwicklung nach der Dichte. Sie liefert Korrekturen zur Zustandsgleichung des idealen Gases. Für diese **Virialentwicklung** (engl. virial expansion) setzen wir eine Zustandsgleichung der folgenden Form an

$$\frac{P}{kT} = \frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V}\right)^2 + B_3(T) \left(\frac{N}{V}\right)^3 + \dots \quad (4.144)$$

Man bezeichnet die B_i als **Virialkoeffizienten** (engl. virial coefficients).

Betrachte die **Fugazität** (engl. fugacity)

$$z = \exp(\beta\mu) \quad (4.145)$$

und entwickle das Potential

$$-PV = -kT \ln Z_{gk} \quad (4.146)$$

nach z . Wir schreiben die großkanonische Zustandssumme mit Hilfe der kanonischen Zustandssumme

$$Z_{gk} = \sum_{i=0}^{\infty} z^i Z_i(T, V) \quad , \quad (4.147)$$

wobei $Z_i(T, V)$ die Zustandssumme für ein System von i -Teilchen bedeutet. Aus den Gleichungen (4.146) und (4.147) folgt

$$\frac{PV}{kT} = \ln Z_{gk} \quad (4.148)$$

$$= \ln \left(1 + \sum_{i=0}^{\infty} z^i Z_i(T, V) \right) \quad (4.149)$$

$$\approx \frac{V}{\lambda^3} (b_1(T)z + b_2(T)z^2 + \dots) \quad . \quad (4.150)$$

Für $b_1(T)$ erhalten wir durch die Entwicklung des Logarithmus

$$b_1(T) := \frac{\lambda^3}{V} Z_1(T, V) \quad (4.151)$$

$$= \frac{\lambda^3}{V} \int_V \frac{d^3\mathbf{r}}{\lambda^3} = 1 \quad . \quad (4.152)$$

Wir definieren

$$b_2(T) := \frac{\lambda^3}{V} \left(Z_2(T, V) - \frac{1}{2} Z_1^2(T, V) \right) \quad (4.153)$$

mit

$$Z_2(T, V) = \frac{1}{2! \lambda^6} \int_V \exp(-\beta W(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (4.154)$$

bzw. allgemein

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} \int_V \exp(-\beta \sum_{i < j} W(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)) d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N \quad . \quad (4.155)$$

Setzen wir dies in den Ausdruck für $b_2(T)$ ein, dann erhalten wir

$$b_2(T) = \frac{1}{2V\lambda^3} \left(\int_V \exp(-\beta W(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 - V^2 \right) \quad (4.156)$$

$$= \frac{1}{2V\lambda^3} \int_V (\exp(-\beta W(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)) - 1) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (4.157)$$

Wir gehen über in Relativkoordinaten. Wir müssen nun berücksichtigen, dass die Schwerpunktskoordinate \mathbf{R} nur im Volumen V zugelassen ist, während die Relativkoordinate \mathbf{r} über den gesamten Raum zu führen ist. Nehmen wir nun an, dass das Potential schnell genug abfällt, dann folgt

$$b_2(T) = \frac{1}{2V\lambda^3} \int_V (\exp(-\beta W(|\mathbf{r}|)) - 1) d^3\mathbf{R} d^3\mathbf{r} \quad (4.158)$$

Die Integration über \mathbf{R} ergibt das Volumen V . Da der Integrand nur vom Abstand abhängt, können wir für das Integral als

$$4\pi \int_0^\infty r^2 (\exp(-\beta W(r)) - 1) dr \quad (4.159)$$

schreiben und damit für $b_2(T)$

$$b_2(T) = \frac{1}{2\lambda^3} 4\pi \int_0^\infty r^2 (\exp(-\beta W(r)) - 1) dr \quad . \quad (4.160)$$

Zur Berechnung des Virialkoeffizienten eines Lennard-Jones-Potential Systems

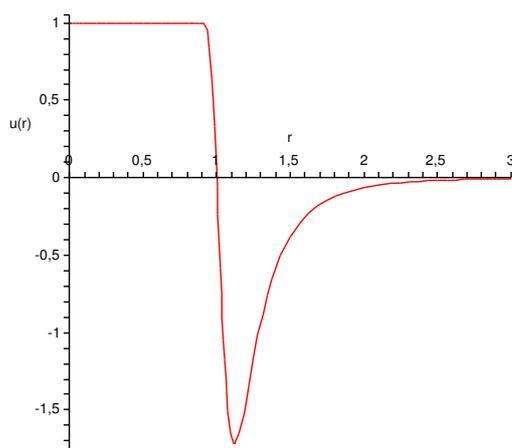


Abbildung 4.15: Integrand für die Berechnung des Virials.

Für den zweiten Virialkoeffizienten folgt somit

$$B_2(T) = -\lambda^3 b_2(T) \quad . \quad (4.161)$$

BEISPIEL 4.0 (van der Waals)

Für das Lennard-Jones-Potential können wir $B_2(T)$ ausrechnen. Eine Inspektion des Integranden (vgl. Abbildung (4.15)) zeigt, dass wir das Integral in zwei Teile aufspalten können:

$$B_2(T) = 2\pi \int_0^\infty r^2 (1 - \exp(-\beta W(r))) dr \quad (4.162)$$

$$\approx 2\pi \left[\int_0^\sigma r^2 dr + \int_\sigma^\infty r^2 (1 - \exp(-\beta W(r))) dr \right] \quad (4.163)$$

$$\approx 2\pi \left[\frac{\sigma^3}{3} + \int_\sigma^\infty r^2 \beta W(r) dr \right] \quad (4.164)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} \sigma^3 + 2\pi \int_\sigma^\infty r^2 \beta W(r) dr \quad (4.165)$$

Im Vergleich mit Gleichung (4.131) erhalten wir für die dort vorkommenden Parameter b_0 und b_1

$$\frac{b_0}{N} = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} \sigma^3 \quad (4.166)$$

$$\frac{b_1}{N^2} = -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} r^2 W(r) dr \quad (4.167)$$

Der Parameter b_1 beschreibt demnach den anziehenden Anteil des Potentials an der Zustandsgleichung.

4.7 Der Gleichverteilungssatz

Bisher haben wir nur translatorische Freiheitsgrade von Gasatomen oder Gasmolekülen berücksichtigt. Bei höheren Temperaturen können jedoch auch innere Freiheitsgrade, elektronische Anregungen und bei Molekülen Rotationen und Vibrationen angeregt werden. In verdünnten Gasen liefern diese additive Beiträge zu Energie und Entropie und können deshalb jeweils getrennt für sich behandelt werden.

Wir beginnen mit der Diskussion von Rotationen in zweiatomigen Molekülen. Das Molekül bestehe aus einem Atom der Masse m_1 und einem der Masse m_2 , die einen Abstand r_0 haben. Das Trägheitsmoment ist dann

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2. \quad (4.168)$$

Der Drehimpuls ist $\hbar\ell$, und die Energie ist

$$\epsilon_{\ell} = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{I} \ell(\ell + 1) = k_B \Theta_r \quad , \quad \frac{1}{2} \ell(\ell + 1) \quad (4.169)$$

wobei $\Theta_r = \hbar^2/k_B I$ die charakteristische Temperatur für Rotationen sei. Da jeder Zustand mit gegebenem ℓ , $2\ell + 1$ -fach entartet ist, ist die zugehörige Besetzungszahl

$$\langle \hat{n}_{\ell} \rangle = \frac{e^{-\frac{1}{2}\ell(\ell+1)\Theta_r/T}}{\sum_{\ell'} (2\ell' + 1) e^{-\frac{1}{2}\ell'(\ell'+1)\Theta_r/T}}. \quad (4.170)$$

Die spezifische Wärme kann man mit Hilfe der Fluktuationen berechnen

$$C = \frac{1}{k_B T^2} \{ \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \} \quad (4.171)$$

berechnen.

Man erhält also

$$C_{\text{rot}} = \frac{1}{4} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 \left\{ \frac{\sum_{\ell} (2\ell + 1) \ell^2 (\ell + 1)^2 e^{-\frac{1}{2}\ell(\ell+1)\Theta_r/T}}{\sum_{\ell} (2\ell + 1) e^{-\frac{1}{2}\ell(\ell+1)\Theta_r/T}} \right\}$$

$$- \left(\frac{\sum_{\ell} (2\ell + 1) \ell (\ell + 1) e^{-\frac{1}{2}\ell(\ell+1)\Theta_r/T}}{\sum_{\ell} (2\ell + 1) e^{-\frac{1}{2}\ell(\ell+1)\Theta_r/T}} \right)^2 \}. \quad (4.172)$$

Falls die Atome unterscheidbar sind, treten für ℓ die Werte $\ell = 0, 1, 2, \dots$ auf. Falls die Atome (Kerne) identisch sind, muß die Statistik (Bose-Fermi, vg. später) berücksichtigt werden.

Für Fermionen (beispielsweise H_2) im Spin-Singulet ($s = 0$) Zustand ist die Spinfunktion antisymmetrisch und damit die Ortsfunktion symmetrisch (Para-Zustand). Damit ist $\ell = 0, 2, 4, \dots$ möglich. Im Spin-Triplet ($s = 1$)-Zustand muß die Ortsfunktion antisymmetrisch sein (Ortho-Zustand), und damit ist $\ell = 1, 3, 5, \dots$ möglich.

Für Bosonen, deren Spin $s = 0$ ist, muß die Wellenfunktion symmetrisch sein (Para-Zustand), also $\ell = 0, 2, 4, \dots$

Für Bosonen mit Spin $s = 1$ (beispielsweise D_2) erhält man Para-Zustände, $\ell = 0, 2, 4, \dots$, für den Spin-Singulet-Zustand ($s = 0$) und den Spin-Quintuplet ($s = 2$)-Zustand, Ortho-Zustände, $\ell = 1, 3, 5, \dots$, für den Spin-Triplet ($s = 1$)-Zustand.

Für tiefe Temperaturen $T \ll \Theta_r$ erhält man aus (4.172) für unterscheidbare Atome

$$C_{\text{rot}}/k_B N = 3 \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-\Theta_r/T} + \dots \quad (4.173)$$

für Para-Zustände

$$C_{\text{rot}}/k_B N = 45 \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-3\Theta_r/T} + \dots \quad (4.174)$$

und für Ortho-Zustände

$$C_{\text{rot}}/k_B N = \frac{175}{3} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-5\Theta_r/T} + \dots \quad (4.175)$$

Für hohe Temperaturen $T \gg \Theta_r$ können viele Rotationszustände angeregt sein, und die Summe über ℓ kann durch ein Integral ersetzt werden

$$\sum_{\ell} (2\ell + 1) \dots \approx \left\{ \begin{matrix} 1 \\ \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \int d\ell (2\ell + 1) \dots \approx \left\{ \begin{matrix} 2 \\ 1 \end{matrix} \right\} \frac{T}{\Theta_r} \int dx \dots \quad (4.176)$$

wobei $x = \frac{1}{2}\ell(\ell + 1)\Theta_r/T$. Die in der Klammer angegebenen Faktoren beziehen sich auf unterscheidbare (oben) und ununterscheidbare Atome. Der Beitrag der Rotation zur spezifischen Wärme wird damit bei hohen Temperaturen

$$C_{\text{rot}} = k_B N \left\{ \frac{\int dx x^2 e^{-x}}{\int dx e^{-x}} - \left(\frac{\int dx x e^{-x}}{\int dx e^{-x}} \right)^2 \right\} = k_B N. \quad (4.177)$$

Der gesamte Verlauf des Rotationsbeitrages zur spezifischen Wärme ist in der nebenstehenden Figur als Funktion von T/Θ_r gezeigt. Typische Werte der charakteristischen Temperatur Θ_r finden wir in der später folgenden Tabelle. Für Sauerstoff und Stickstoff ist Θ_r im Bereich einiger Grad Kelvin, bei Raumtemperatur und auch bei tieferen Temperaturen sind also Rotationen hoch angeregt.

Bei höheren Temperaturen müssen auch Vibrationen von Molekülen berücksichtigt werden. Wir untersuchen wieder zweiatomige Moleküle in harmonischer Näherung. Die Schwingungsenergie eines Moleküls ist dann

$$\epsilon_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (4.178)$$

wobei ω die Frequenz des als harmonischer Oszillator angesehenen Moleküls ist. Als charakteristische Temperatur definieren wir

$$\Theta_\nu = \hbar\omega/k_B. \quad (4.179)$$

Der Vibrationsanteil der freien Energie ist dann

$$\begin{aligned} F_{\text{vib}} &= -k_B T N \ln \sum_\nu e^{-(\nu+\frac{1}{2})\Theta_\nu/T} \\ &= -k_B T N \ln \frac{e^{-\frac{1}{2}\Theta_\nu/T}}{1 - e^{-\Theta_\nu/T}}. \end{aligned} \quad (4.180)$$

Den zugehörigen Beitrag zur spezifischen Wärme erhält man aus (??)

$$\begin{aligned} C_{\text{vib}} &= -T \frac{\partial^2 F_{\text{vib}}}{\partial T^2} = \left(\frac{\Theta_\nu}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_\nu/T}}{(e^{\Theta_\nu/T} - 1)^2} k_B N \\ &\approx \left(\frac{\Theta_\nu}{T} \right)^2 e^{-\Theta_\nu/T} k_B N \quad \text{für } T \ll \Theta_\nu \\ &\approx k_B N \quad \text{für } T \gg \Theta_\nu. \end{aligned} \quad (4.181)$$

Typische Werte von Θ_ν sind zusammen mit Θ_r und einer charakteristischen Temperatur für elektronische Anregungen $\Theta_{\text{el}} = \epsilon_{\text{el}}/k_B$ in der folgenden Tabelle angegeben (ϵ_{el} ist die niedrigste elektronische Anregungsenergie)

Bei Raumtemperatur sind folglich Vibrationen praktisch nicht angeregt. Elektronische Anregungen spielen keine Rolle, da die Moleküle bereits bei Temperaturen dissoziieren, die weit unterhalb von Θ_{el} liegen.

	Θ_r	Θ_v	$\Theta_{el}[K]$
H ₂	85	5958	129.000
D ₂	43	4210	129.000
O ₂	2.1	2228	11.300
I ₂	.05	305	17.000

Die Behandlung der Rotationen und Vibrationen von Molekülen mit mehr als zwei Atomen ist im allgemeinen komplizierter. Wir untersuchen deshalb nur den klassischen Grenzfall unter der Annahme, dass die Energie eine quadratische Funktion von f Freiheitsgraden $x_1 \dots x_f$ ist. Dabei ist $f = 3$ für Atome (3 Impuls- oder Geschwindigkeitskomponenten), $f = 5$ für zweiatomige Moleküle, falls $T \ll \Theta_v$ (3 Geschwindigkeitskomponenten, 2 Winkelgeschwindigkeiten), $f = 7$ für zweiatomige Moleküle, falls $T \gg \Theta_v$ (6 Geschwindigkeitskomponenten, Abstand der Atome, harmonische Näherung), $f = 6$ für nicht gestreckte Moleküle, beispielsweise H₂O, für $T \ll \Theta_v$ (3 Geschwindigkeitskomponenten der Schwerpunktsbewegung, 3 Winkelgeschwindigkeiten entsprechend den 3 Eulerwinkeln).

Da die Hamiltonfunktion als quadratische Funktion der f Freiheitsgrade angenommen wurde, kann sie auf Hauptachsen transformiert werden und für ein Molekül in der Form

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^f h_{\ell} s_{\ell}^2 \quad (4.182)$$

geschrieben werden. Die freie Energie ist dann in klassischer Näherung

$$\begin{aligned} F &= -Nk_B T \ln \int dx_1 \dots dx_f e^{-\frac{1}{2} \sum_{\ell} h_{\ell} s_{\ell}^2 / k_B T} \\ &= -Nk_B T \left\{ \frac{f}{2} \ln T + \text{const} \right\} \end{aligned} \quad (4.183)$$

und mit (??) erhält man die spezifische Wärme

$$C_V = \frac{f}{2} Nk_B \quad (4.184)$$

und die Energie

$$E = \frac{f}{2} Nk_B T. \quad (4.185)$$

Dieses Resultat ist als Gleichverteilungssatz der klassischen statistischen Mechanik bekannt.

4.8 Response-Funktionen

Bisher haben wir vorwiegend Eigenschaften des thermodynamischen Gleichgewichts untersucht. Diese stellen aber nur einen beschränkten Ausschnitt der interessierenden Phänomene dar. Zur theoretischen Behandlung von Nichtgleichgewichtszuständen gibt es vielfältige Ansätze, von denen nur zwei andeutungsweise behandelt werden können.

Die lineare Antworttheorie beschränkt sich auf kleine Störungen aus Gleichgewichtszuständen und untersucht die Reaktion des untersuchten Systems auf solche kleine Störungen. Sie stellt andererseits einen recht allgemeinen Rahmen dar, da keine Einschränkungen bezüglich der Natur der Störung oder deren zeitlichem und räumlichem Verhalten gemacht werden müssen, solange diese nur insgesamt klein sind.

Es seien $\hat{n}_A(r)$ Dichten von Observablen, beispielsweise Teilchendichte, Stromdichte, Energiedichte, Magnetisierung und andere. Dazu gehören konjugierte Felder $h_A(r, t)$, beispielsweise Potentiale, Kraftfelder, Temperaturdifferenzen, Magnetfeld und andere. Das betrachtete System sei durch einen, im Allgemeinen zeitabhängigen, Hamiltonoperator

$$H = H_0 - \sum_A \int h_A(r, t) \hat{n}_A(r) d^3r \quad (4.186)$$

beschrieben. Dabei sei H_0 der Hamiltonoperator des ungestörten Systems, und die Störungen $h_A(r, t)$ seien so klein, dass man sich auf Störungsrechnung erster Ordnung beschränken kann.

Wir untersuchen den Erwartungswert einer Dichte $\hat{n}_A(r)$ zur Zeit t : $\langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h$, falls Störungen vorhanden sind. Die Dichten seien so gewählt, dass im Gleichgewicht $\langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_0 = 0$ ist. Falls die Störungen hinreichend klein sind, ist

$$\langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h = \sum_B \int \int_{-\infty}^t R_{AB}(r - r', t - t') h_B(r', t') d^3r' dt' \quad (4.187)$$

Dabei haben wir Kausalität vorausgesetzt und Homogenität in Raum und Zeit für das ungestörte System. Die Funktionen $R_{AB}(r - r', t - t')$ nennt man lineare **Antwort-** oder **Responsefunktionen**.

Es sei $\rho_h(t)$ der statistische Operator in Gegenwart der Störungen. Dann ist

$$\langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h = \text{Tr} \hat{n}_A(r) \rho_h(t) \quad (4.188)$$

Die Zeitabhängigkeit von $\rho_h(t)$ ist durch die von-Neumann-Gleichung (1.30)

$$\frac{d}{dt} \rho_h(t) = \frac{-i}{\hbar} [H(t), \rho_h(t)] \quad (4.189)$$

gegeben. Daraus erhält man, unter Verwendung der zyklischen Invarianz der Spur,

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h = \frac{-i}{\hbar} \text{Tr} [\hat{n}_A(r), H(t)] \rho_h(t) \quad , \quad (4.190)$$

wobei für $H(t)$ (4.186) zu verwenden ist.

Der Satz von Dichten $\hat{n}_A(r)$ sei vollständig in dem Sinn, dass für jede Dichte

$$\frac{-i}{\hbar} [\hat{n}_A(r), H_0] = \sum_C \int \mathcal{L}_{AC}(r - \bar{r}) \hat{n}_C(\bar{r}) d^3\bar{r} \quad (4.191)$$

geschrieben werden kann. Der Satz sei linear unabhängig in dem Sinn, dass die Zerlegung (4.191) eindeutig ist. Damit wird

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h &= \sum_C \int \mathcal{L}_{AC}(r - \bar{r}) \langle \hat{n}_C(\bar{r}, t) \rangle_h d^3\bar{r} \\ &+ \frac{i}{\hbar} \sum_C \int \langle [\hat{n}_A(r), \hat{n}_C(r')] \rangle_0 h_C(r', t) d^3\bar{r} \quad . \quad (4.192) \end{aligned}$$

Dabei können wir, wenn wir uns auf lineare Terme in h beschränken, für den Erwartungswert des Kommutators den Gleichgewichtserwartungswert verwenden. Setzen wir darin noch (4.187) ein, erhalten wir als Bewegungsgleichung der Responsefunktionen

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} R_{AB}(r - r', t - t') &= \sum_C \int \mathcal{L}_{AC}(r - \bar{r}) R_{CB}(\bar{r} - r', t - t') d^3\bar{r} \\ &+ \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{n}_A(r), \hat{n}_B(r')] \rangle_0 \delta(t - t'). \quad (4.193) \end{aligned}$$

Die Bedingung der Kausalität ist $R_{AB}(r, t) = 0$ für $t < 0$. Speziell für $t \rightarrow 0^+$ erhält man

$$R_{AB}(r - r', 0^+) = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{n}_A(r), \hat{n}_B(r')] \rangle_0 \quad . \quad (4.194)$$

4.9 Fluktuationen

Wir hatten bereits die Fluktuationen der Energie mit der spezifischen Wärme in Zusammenhang gebracht und dabei das kanonische Ensemble verwendet. Betrachten wir nun die Fluktuationen in der Teilchenzahl, dann erhalten wir

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \quad (4.195)$$

$$= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (4.196)$$

$$= \sum_i N_i^2 P_i - \sum_i \sum_j N_i N_j P_i P_j \quad (4.197)$$

$$= \left(\frac{\partial^2 \ln Z_{gk}}{\partial(\beta\mu)^2} \right)_{\beta, V} . \quad (4.198)$$

Also stehen die Teilchenzahlfluktuationen mit der Kompressibilität in Zusammenhang. Ganz allgemein erhalten wir

$$-\frac{\partial \langle X \rangle}{\partial \xi} = \langle (\delta X)^2 \rangle . \quad (4.199)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist stets positiv, und die linke Seite bestimmt die Krümmung der thermodynamischen freien Energie.

BEISPIEL 4.0 (Molekular Dynamik)

Wir erinnern uns an die Beziehung

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} N k_B T ,$$

welche die Temperatur T mit dem Erwartungswert der kinetischen Energie in Beziehung setzt. Bei MD Simulationen betrachten wir im Allgemeinen eine Hamiltonfunktion

$$\begin{aligned} H &= E_k + U \\ &= \frac{1}{2} \sum_i m v_i^2 + \sum_{i < j} U(r_{ij}) . \end{aligned}$$

Das System besitzt also eine konstante Energie, d. h. die Temperatur kann nicht konstant sein. Ein Weg, eine konstante Temperatur einzuführen, ist, die kinetische Energie konstant zu halten:

$$\sum_i m v_i^2 = \text{const} .$$

Algorithm 3 Isokinetische MD

- 1: Wähle \vec{r}_i^0, \vec{v}_i^0
 - 2: **for** $i=0; i < N$ **do**
 - 3: Berechne die Kräfte $\vec{F}(r_i^n, v_i^n)$
 - 4: Berechne $\vec{r}_i^{n+1}, \vec{v}_i^{n+1}$
 - 5: Berechne $\sum_i m (v_i^{n+1})^2 = \Lambda$
 - 6: Skaliere die Geschwindigkeiten, so dass Λ der gewünschten Temperatur entspricht
 - 7: **end for**
-

Alle Geschwindigkeiten werden skaliert, d.h., es wird angenommen, dass alle Teilchen und jedes Gebiet eine und nur eine Temperatur haben. Wie soll der Skalenfaktor aussehen? Zählt man $\sum_i m v_i^2 = \text{const}$ als eine Nebenbedingung und vermindert dadurch die Zahl der Freiheitsgrade

$$\beta = \sqrt{\frac{(3N - 4)k_B T_{\text{ref}}}{\sum m_i v_i^2}}$$

wobei die Nebenbedingung, Gesamtimpuls = 0, berücksichtigt worden ist.

Welche Geschwindigkeiten sollen skaliert werden? Bei einigen Integrationsverfahren werden Halbschrittgeschwindigkeiten berechnet!

Betrachte das Fluktuations-Dissipations Theorem

$$C_v \sim \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$$

Wegen $E_K = \text{const}$ kann dies so nicht mehr gelten und die Fluktuation der potentiellen Energie fallen anders aus, als bei einem Ausgleich mit der potentiellen Energie.

Wie viele Skalierungsschritte müssen zu Beginn gemacht werden, so daß man annehmen kann, daß das System im Gleichgewicht ist?

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_i m v_i^2 - U(r) \quad (U \neq U(r, \dot{r})) \quad (4.200)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}_i} \right) = 0 \quad (4.201)$$

Betrachte das folgende dissipative System

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}_i} \right) = -F(r_i, \dot{r}_i) \quad (4.202)$$

$$\text{Ann.} \quad F(r_i, \dot{r}_i) = -\frac{\partial V}{\partial r_i} + \frac{d}{dt} \frac{\partial V}{\partial \dot{r}_i} \quad (4.203)$$

d.h., die verallgemeinerte Kraft läßt sich nach einem verallgemeinerte Potential ableiten.

$$\text{Def.} \quad \mathcal{L}' := \mathcal{L} - V \quad (4.204)$$

$$\rightarrow \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial r_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial \dot{r}_i} \right) = 0 \quad (4.205)$$

$$\text{Ann.} \quad V = \xi(r, \dot{r}) \phi(r, \dot{r}) \quad (4.206)$$

$$\rightarrow m\dot{r}_i = p_i + \xi \frac{\partial \phi}{\partial \dot{r}_i} + \phi \frac{\partial \xi}{\partial \dot{r}_i} \quad (4.207)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} - \xi \frac{\partial \phi}{\partial r_i} - \phi \frac{\partial \xi}{\partial r_i} \quad (4.208)$$

$$\text{Ann. } \phi = \phi(\dot{r}) = \frac{1}{2} \sum m r_i^2 - \Lambda = 0 \quad (4.209)$$

$$\rightarrow m\dot{r}_i = p_i + \xi \frac{\partial \phi}{\partial \dot{r}_i} \quad (4.210)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} \quad (4.211)$$

$$\rightarrow m\dot{r}_i = \frac{p_i}{m} \sqrt{\frac{2m\Lambda}{\sum_j p_j^2}} \quad (4.212)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} \quad (4.213)$$

4.10 Überprüfen Sie Ihr Wissen

Überprüfen Sie die folgenden Aussagen und Fragen:

- Was passiert, wenn zwei Systeme in Kontakt miteinander gebracht werden, so dass sie Energie austauschen können.
- Was ist eine quasi-statische Zustandsänderung?
- Formuliere den Gleichverteilungssatz. Welche mikroskopischen Variablen sind betroffen? Gebe zwei Beispiele
- Welches sind die makroskopischen Bedingungen, die den Rahmen für das kanonische Ensemble definieren? Unter welchen Bedingungen ist es equivalent zum mikrokanonischen Ensemble?
- Welches sind die makroskopischen Bedingungen, die den Rahmen für das großkanonische Ensemble definieren? Unter welchen Bedingungen ist es equivalent zum mikrokanonischen und kanonischen Ensemble?

4.11 Übungen

1. Zustände

- Berechne die Anzahl der Quantenzustände für ein Teilchen in einer Box mit Kantenlänge l und vergleiche dies mit einer klassischen Rechnung für ein Volumen im Phasenraum.
- Berechne für den klassischen und den quantenmechanischen Fall die Zustandsdichte als Funktion der Energie E .

2. Chapman-Kolmogorov Gleichung

Die bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(n, t_n | 0, 0)$, welche den eindimensionalen unausgeglichenen Random-Walk beschreibt, geht aus der (diskreten) Chapman-Kolmogorov Gleichung

$$P(n, t_{N+1} | 0, 0) = \sum_m P(n, t_{N+1} | m, t_N) P(m, t_N | 0, 0), \quad \text{mit } t_N = N\tau$$

hervor. Hierbei ist $P(n, t_{N+1} | m, t_N) = p\delta_{m, n-1} + q\delta_{m, n+1}$ die Wahrscheinlichkeit, dass der Walker nach genau einem Zeitschritt τ einen Schritt vorwärts oder rückwärts macht.

- Wandle die Gleichung in eine Gleichung für die charakteristische Funktion $\phi(k, t_N) = \sum_n e^{ikn} P(n, t_N | 0, 0)$ um, löse diese und bestimme $P(n, t_N | 0, 0)$ daraus.
- Setze $nl = x$, wobei l die (konstante) Schrittgröße sei und betrachte den Grenzfall $l \rightarrow 0, \tau \rightarrow 0, p - q \rightarrow 0$, so dass $l^2/2\tau = D$ und $(p - q)l/\tau = v$. Bestimme dann $P(x, t | 0, 0)$.

3. Fokker-Planck Gleichung

Betrachte das mit der Fokker-Planck Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{v}, t) = \hat{\Omega} P(\vec{v}, t), \quad \hat{\Omega} = \xi \nabla_v \cdot \left(\vec{v} + \frac{k_B T}{m} \nabla_v \right)$$

assoziierte Eigenwert-Problem $\hat{\Omega} F(\vec{v}) = \lambda F(\vec{v})$ für die (räumlich isotrope) Geschwindigkeitsverteilung $P(\vec{v}, t) = F(\vec{v}) e^{\lambda t}$ Brownscher Teilchen.

Zeige: wenn $F(\vec{v}) = \sqrt{P_S(\vec{v})} W(\vec{v})$ mit der stationären Lösung $P_S(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$ gilt, dann ist die Eigenwertgleichung für $W(\vec{v})$ äquivalent zur zeitunabhängigen Schrödingergleichung für den 3D-harmonischen Oszillator.

4. Zeige, dass für den **Non-Reversal Random Walk (NRRW)** der Länge N auf einem Gitter mit der Koordinationszahl q gilt:

$$Z_{\text{NRRW}} = (q - 1)^N \quad (4.214)$$

(ein NRRW ist ein Walk, bei dem eine unmittelbare Rückkehr zu den vorher besetzten Gitterplatz nicht erlaubt ist.)

5. Zeige, dass für den **Self-Avoiding Random Walk (SAW)** der Länge N gilt

$$Z_{\text{SAW}} = N^{\gamma-1} q_{\text{eff}}^N \quad (4.215)$$

6. Mikrokanonisches Ensemble

Ein System bestehe aus N unabhängigen Teilchen. Jedes Teilchen kann nur eines der zwei Energieniveaus $-\epsilon_0$ und $+\epsilon_0$ annehmen.

- Berechne die Entropie des Systems mit der Gesamtenergie $E = M\epsilon_0$ ($M = -N, \dots, +N$) unter Benutzung der Stirling-Formel.
- Berechne für $E < 0$ die Energie und die spezifische Wärme $C = dE/dT$ als Funktion der Temperatur T . (Schottky-spezifische Wärme)

7. Kanonisches Ensemble

Ein Gefäß mit Volumen V_1 beinhaltet N Gasmoleküle (die nicht untereinander wechselwirken) der Temperatur T bei dem Druck P_1 . Die Energie eines Moleküls kann beschrieben werden durch:

$$E_k(\vec{p}) = 1/(2m)\vec{p} \cdot \vec{p} + \epsilon_k,$$

wobei ϵ_k die Energie für die inneren Anregungen des Moleküls ist.

- Berechne die Freie Energie. Zeige insbesondere die Abhängigkeit von dem Volumen V_1 .

Betrachte nun ein weiteres Gefäß mit dem Volumen V_2 , welches ebenfalls N Moleküle der Temperatur T enthält, jedoch bei dem Druck P_2 .

- Drücke die gesamte Entropie der beiden Gase in Einheiten von P_1, P_2, T, N aus.
- Die beiden Gefäße werden nun miteinander verbunden. Die beiden Gase können sich nun vermischen, ohne Arbeit zu leisten. Berechne explizit die Änderung der Entropie des Gesamtsystems. Was ergibt sich für den Spezialfall $V_1 = V_2$ (bzw. $P_1 = P_2$)?

8. Großkanonisches Ensemble

Eine adsorbierende Wand habe N mögliche Kontaktpunkte, von denen jeder ein Gasmolekül adsorbieren kann. Diese Wand sei in Kontakt mit einem Gas (dessen Moleküle nicht untereinander wechselwirken) mit dem chemischen Potential μ . Ein adsorbiertes Molekül habe die Energie $-\epsilon_0$, ein freies 0.

- a) Was ist die großkanonische Zustandssumme?
- c) Berechne das Verhältnis θ der adsorbierten Moleküle zu N .
(Tip: $(1+x)^N = \sum_{N_1} N! x^{N_1} / N_1! (N - N_1)!$)

9.
 - a) Definiere extensive und intensive Größen und gebe jeweils 3 Beispiele an.
 - b) Wie sind Entropie, Temperatur, Druck und Freie Energie definiert?
 - c) Wie berechnet man das n 'te Moment einer Verteilung $P(x)$?
 - d) Wie ist die Zustandssumme im mikrokanonischen, kanonischen und großkanonischen Ensemble definiert?

10. Betrachte die Energie und die Fluktuation der Energie in einem System in Kontakt mit einem Wärmebad bei der Temperatur $T = \frac{1}{k\beta}$.

- a) Zeige, dass die mittlere Energie $\langle E \rangle$ gegeben ist durch $\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$, wobei $Z = \sum_n \exp(-\beta E_n)$ die Summe über alle Zustände ist.
- b) Drücke $\langle E^2 \rangle$ aus durch Ableitungen von $\ln Z$.
- c) Zeige, dass für die Dispersion der Energie gilt: $(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 C_V$

11. Betrachte ein quantenmechanisches System mit zwei stationären Zuständen mit den Energien 0 und ϵ . Der Hamiltonoperator in der Eigenbasis ist also

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \epsilon \end{pmatrix}$$

- a) Wie lautet der kanonische Dichteoperator?
- b) Berechne die innere Energie E und die Entropie S .

12. Kurzreichweitige Wechselwirkung

Für ein klassisches eindimensionales Gas aus N Molekülen auf einer Strecke L ist die kanonische Zustandssumme $Z = Z_k(T, L, N) = \frac{1}{\lambda^N} Q_N$ mit

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int_0^L dx_N \int_0^L dx_{N-1} \cdots \int_0^L dx_2 \int_0^L dx_1 e^{-\frac{1}{2}\beta \sum_{ij} v_{ij}} \quad ,$$

mit

$$v_{ij} = v(|x_i - x_j|) \quad .$$

Der Faktor $1/2$ im Exponenten bewirkt, dass bei uneingeschränkter Summation über i, j jede Wechselwirkungsenergie $v_{ij} = v_{ji}$ nur einmal gezählt wird (es sei $v_{ii} = 0$).

- a) Berechne allgemein die Zustandssumme der Druckgesamtheit mittels der Laplace-Transformation $Z(\beta, p, N) = \int_0^\infty dL e^{-\beta p L} Z_k(\beta, L, N)$.
- b) Betrachte nun ein Wechselwirkungspotential mit einem hard-core der Ausdehnung a und einem regulären Anteil im Intervall $a < l < 2a$, also

$$v(l) = \left\{ \begin{array}{ll} \infty & l < a \\ v_{reg}(l) & a < l < 2a \\ 0 & l > 2a \end{array} \right\}$$

$$\Leftrightarrow \tilde{f}(s) = \int_0^\infty dl e^{-sl} f(l) = \int_0^\infty dl e^{-sl - \beta v(l)} = \int_a^{2a} dl e^{-sl - \beta v_{reg}(l)} + \frac{1}{s} e^{-2as} \quad ,$$

speziell mit $v_{reg}(l) = v_0$. Berechne und diskutiere die thermische Zustandsgleichung sowie die Wärmekapazität C_p für $v_0 = 0$ und $v_0 \neq 0$.

13. Virialsatz und Adiabaten der idealen Quantengase

Wir betrachten einige Eigenschaften idealer Quantengase, unabhängig davon, ob es sich um Bosonen oder Fermionen handelt.

- a) Zeige, dass aus den Formeln für das großkanonische Potential und die Energie

$$\Phi = -pV = \mp \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{p}} \ln(1 \pm z e^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}}) \quad ,$$

$$E = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \Big|_{z, V} = \frac{\partial(\beta \Phi)}{\partial \beta} \Big|_{z, V} = \sum_{\vec{p}} \frac{\epsilon_{\vec{p}}}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_{\vec{p}}} \pm 1}$$

die Beziehung $pV = gE$ mit $g = \frac{\nu}{d}$ folgt, wobei d die Raumdimension und ν der Exponent in der Einteilchen-Energie-Impuls-Beziehung $\epsilon(p) = \gamma p^\nu$ ist. (Hinweis: Benutze die Energie-Impuls-Beziehung und ersetze die Summation in d Raumdimensionen durch eine Integration gemäß $\sum_{\vec{p}} f(\epsilon_{\vec{p}}) \Leftrightarrow C_d \int dp p^{d-1} f(p^\nu)$. C_d ist ein dimensionsabhängiger Zahlenfaktor.

- b) Zeige, dass für isentropische Zustandsänderungen eines idealen Quantengases allgemein die folgenden Adiabatengleichungen gelten:

$$pT^{-(1+\frac{1}{g})} = const, \quad TV^g = const, \quad pV^{1+g} = const.$$

Was folgt in $d = 3$ Raumdimensionen im nichtrelativistischen ($\nu = 2$) bzw. ultrarelativistischen ($\nu = 1$) Grenzfall?

14. Das van-der-Waals Gas am kritischen Punkt

Das van-der-Waals Gas ist definiert durch die thermische Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = k_B T \quad v = 1/n = V/N, \quad a, b = \text{const} > 0 \quad .$$

Der kritische Punkt ist gegeben durch

$$V_c = 3Nb, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad k_B T_c = \frac{8a}{27b} \quad .$$

- a) Zeige, dass die Zustandsgleichung in den reduzierten Größen $\Phi = V/V_c$, $\Pi = p/p_c$, $\tau = T/T_c$ geschrieben, die Form

$$\left(\Pi + \frac{3}{\Phi^2}\right) \cdot (3\Phi - 1) = 8\tau$$

annimmt. In diesem Sinne sind alle vdW-Gase ähnlich.

- b) Berechnen die isotherme Kompressibilität $\frac{1}{\kappa_T} = -V \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T$, den thermischen Ausdehnungskoeffizient $\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$ sowie die Differenz der spezifischen Wärmen $c_p - c_v$ des vdW-Gases in Abhängigkeit von τ und Φ .
- c) Wie verhalten sich die in b) berechneten Größen bei $T \sim T_c$ auf der kritischen Isochoren $\Phi = 1$?
- d) Zeige anhand der Taylorentwicklung von Π an der Stelle $\Phi = \tau = 1$, daß auf der kritischen Isobaren $\Pi = 1$ für die Teilchendichte n gilt: $1 - 3bn = \left(\frac{8}{3T_c}(T - T_c)\right)^{1/3}$.

5 Thermodynamik

Die Thermodynamik ist eine Theorie, die sich mit Systemen befasst, die stets im Gleichgewicht sind. Werden Veränderungen an einem System vorgenommen, dann gehen die Veränderungen so langsam vor, dass man stets vom Gleichgewicht sprechen kann. Hierbei nehmen wir zunächst ein intuitives Verständnis von Begriff Gleichgewicht an. Aus der Alltagserfahrung wissen wir, dass wir bei makroskopischen Systemen, und nur solche wollen wir hier betrachten, nur eine begrenzte Anzahl von Parametern benötigen, um den Zustand zu beschreiben. Solche Parameter sind Druck P oder das Volumen V . Betrachte etwa das folgende Experiment: Wir bringen in einen Container mit variablem Volumen ein Gas ein. Wir beobachten, dass nach einiger Zeit sich ein Volumen V eingestellt hat. Reicht die Angabe des Volumens, um den Zustand des Gases zu charakterisieren? Was ist ein System?

Ein thermodynamisches System ist von der Umgebung durch Wände mit besonderen Eigenschaften getrennt. Solche Wände erlauben oder verhindern verschiedene Arten von Wechselwirkungen zwischen dem thermodynamischen System und seiner Umgebung. Dabei unterscheiden wir

offene Systeme	Stoff- und Energieaustausch
geschlossene Systeme	Energieaustausch, kein Stoffaustausch
adiabatische Systeme	Kein Wärmeaustausch
isoliertes (abgeschlossenes) System	Kein Stoff-, kein Energieaustausch

Weiter sei das System einfach, d.h es ist makroskopisch homogen, isotrop, nicht geladen und genügend groß, so dass Oberflächen keine Rolle spielen (thermodynamischer Limes). Wir nehmen weiterhin an, dass es makroskopische Gleichgewichtszustände gibt, die vollständig durch endlich viele Parameter beschrieben werden können. Diese Parameter heißen **Zustandsgrößen**. Ein **thermodynamischer Zustand** wird durch die Gesamtheit der unabhängigen makroskopischen Parameter eines Systems bestimmt, d.h., er wird durch die Menge aller thermodynamischer Variablen, die für die eindeutige Beschreibung des Systems erforderlich sind, festgelegt. Die Anzahl der Variablen ist dabei oft von der Art des Systems abhängig.

Jeden denkbaren Zustand, der durch dieselben statistischen Werte für das Gesamtsystem beschrieben werden kann - z.B. durch ein- und dieselbe innere Energie, dieselbe Temperatur oder dieselbe Dichte - nennen wir einen **Makrozustand**.

In der klassischen Thermodynamik werden nur Gleichgewichtszustände betrachtet, da sich nur unter diesen Voraussetzungen sinnvolle thermodynamische Parameter definieren lassen. D.h., die äußeren Bedingungen ändern sich so langsam (quasistatisch), dass das System in jedem Augenblick näherungsweise im Gleichgewicht ist.

Allerdings sind gerade die Nichtgleichgewichtszustände von thermodynamischen Zustände heute von sehr großem Interesse. Treten räumliche oder zeitliche Inhomogenitäten auf, etwa bei Aeorsolen in der Atmosphäre dann kommt es zu thermodynamischen Nichtgleichgewichtszuständen! Die thermodynamischen Zustandsgrößen sind dann orts- und der zeitsabhängig.

Später werden wir von im Rahmen der Keimbildung und der spinodalen Entmischung mit den Nichtgleichgewichtszuständen befassen.

5.1 Erstes, zweites und drittes Gesetz

Der Vollständigkeit halber führen wir die Grundpostulate nochmals an.

Axiom 5.1.1 Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

Befinden sich die Systeme A und B, sowie B und C im thermischen Gleichgewicht, so befinden sich auch die Systeme A und C im thermischen Gleichgewicht.

Dies beschreibt die Transitivität des thermischen Gleichgewichtes.

Axiom 5.1.2 Erste Hauptsatz der Thermodynamik

Die Änderung der inneren Energie eines Systems ist gleich der Summe der (in gleichen Energieeinheiten) von aussen zugeführten Wärmemenge und der zugeführten Arbeit. Bei einem Kreisprozess ist die Summe von zugeführter Wärme und Arbeit gleich Null.

Wird in einen geschlossenen System (Energieaustausch möglich) Energie in Form von Wärme oder mechanischer Arbeit zugeführt (abgeführt), erhöht sich die innere Energie E des Systems.

$$E_2 - E_1 = \Delta Q + \Delta W \quad , \quad (5.1)$$

wobei ΔQ die zugeführte Wärmemenge und ΔW die zugeführte Arbeit ist. Durchläuft das System einen Kreisprozess (siehe weiter unten), bei dem es am Ende wieder in dem

gleichen Zustand ist wie am Anfang, muss die innere Energie, die nur von dem augenblicklichen Zustand des Systems abhängt, auch wieder die gleiche geworden sein, d.h. $E_2 = E_1$, also

$$0 = \Delta Q + \Delta W \quad . \quad (5.2)$$

In einem Kreisprozess ist die Summe von zugeführter Arbeit und Wärmeänderung gleich Null.

Die **Zustandsgleichung** drückt den funktionalen Zusammenhang der Variablen eines Systems im Gleichgewicht aus. Sie stellt demnach einen funktionale Zusammenhang zwischen thermodynamischen Zustandsgrößen her. Dabei wählt man eine der Zustandsgrößen als Zustandsfunktion und die anderen, von ihr abhängigen Zustandsgrößen, als Zustandsvariablen.

In der Thermodynamik versteht man unter einem **reversiblen Prozess** einen Prozess, bei dem das System wieder in den Ausgangszustand zurückkehren kann, ohne dass in seiner Umgebung irgendwelche Veränderungen eingetreten sind. Eine notwendige und hinreichende Bedingung für die Reversibilität ist das thermodynamische Gleichgewicht.

Axiom 5.1.3 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Im thermodynamischen Gleichgewicht hat ein System eine möglichst große Entropie. Die Entropie eines abgeschlossenen Systems wird nie von alleine kleiner

Der zweite Hauptsatz definiert **irreversible Prozesse**. Ein Prozeß, bei dem die Entropie zunimmt, kann offenbar geschehen, der Rückwärtsprozeß jedoch nicht

Axiom 5.1.4 Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Bei der Annäherung der Temperatur an den absoluten Nullpunkt ($T = 0$) wird die Entropie S unabhängig von thermodynamischen Parametern.

Die konstante Entropie bei $T = 0$ lässt sich als

$$S = k_B \ln \Gamma_0 \quad (5.3)$$

scheiben, wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist und Γ_0 die Anzahl der möglichen Mikrozustände im Grundzustand. Man kann dies auch ausdrücken als: Der absolute Nullpunkt der Temperatur ist unerreichbar (Nernst-Theorem).

5.2 Legendre Funktionen

Die natürlichen Variablen der Energie E sind die Entropie S , das Volumen V und die Teilchenzahl N . Zu jeder dieser Variablen gibt es **konjugierte Variablen**

$$S \rightarrow T \quad \text{Temperatur} \quad (5.4)$$

$$V \rightarrow P \quad \text{Druck} \quad (5.5)$$

$$N \rightarrow \mu \quad \text{chemisches Potential} \quad (5.6)$$

Experimentell zugänglich ist im Allgemeinen die Temperatur T und nicht die Entropie. Gibt es eine Möglichkeit einen Tuple von Variablen, etwa (S, V, N) umzuwandeln in (T, V, N) ? Sei allgemein Z eine Zustandsfunktion der Variablen X und Y

$$Z = Z(X, Y) \quad . \quad (5.7)$$

Dann ist

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X dY \quad . \quad (5.8)$$

Sei $Z = \text{const}$ dann, folgt

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z = - \frac{(\partial Z / \partial X)_Y}{(\partial Z / \partial Y)_X} \quad \text{zykl.} \quad (5.9)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = - \frac{(\partial Z / \partial Y)_X}{(\partial Z / \partial X)_Y} \quad \text{zykl.} \quad (5.10)$$

$$-1 = \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y \quad . \quad (5.11)$$

Sei nun der Zusammenhang zwischen den Größen Z, Y und X implizit gegeben

$$\Omega(X, Y, Z) = \text{const} \quad , \quad (5.12)$$

dann ergibt sich für das Differential

$$d\Omega = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial X} \right)_{ZY} dX + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial Y} \right)_{ZX} dY + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial Z} \right)_{XY} dZ \quad . \quad (5.13)$$

Sei Z, Y und X implizit durch Ω gegeben und sei weiter $Z = \text{const}$ dann folgt

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_{\Omega, Z} = - \frac{(\partial \Omega / \partial X)_{Y, Z}}{(\partial \Omega / \partial Y)_{X, Z}} \quad \text{zykl.} \quad . \quad (5.14)$$

Bevor wir im thermodynamischen Kalkül fortfahren, wollen wir ein Beispiel der Anwendung dieses Kalküles angeben.

Beispiel 5.2.1

Angenommen, wir hätten die folgende Zustandsgleichung gegeben

$$P = P(V, T) \quad , \quad (5.15)$$

dann folgt

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \quad . \quad (5.16)$$

Dabei heißt

$$\kappa_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (5.17)$$

die (isotherme) **Kompressibilität** und

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (5.18)$$

der **thermische Ausdehnungskoeffizient** . Es gilt

$$-1 = \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y \quad (5.19)$$

woraus

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \alpha \kappa_T \quad (5.20)$$

folgt.

Beim Wechsel von Zustandgrößen handelt es sich mathematisch um die Umsetzung von einem Koordinatensystem in ein anderes. Betrachte folgendes vollständiges Differential

$$df = \sum_{i=1}^n u_i dx_i \quad (5.21)$$

mit

$$f = f(x_1, \dots, x_n), \quad u_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad (5.22)$$

Definiere eine neue Funktion g

$$g = f - \sum_{i=r+1}^n u_i x_i \quad (5.23)$$

Dann folgt

$$dg = df - \sum_{i=r+1}^n d(u_i x_i) \quad (5.24)$$

$$= df - \left(\sum_{i=r+1}^n d(u_i) x_i + u_i dx_i \right) \quad (5.25)$$

$$= \sum_{i=1}^r u_i dx_i - \sum_{i=r+1}^n x_i du_i \quad (5.26)$$

D.h. f war eine Funktion der Variablen x_1, \dots, x_n und g eine Funktion der Variablen x_1, \dots, x_r und der zu x_r, \dots, x_n konjugierten Variablen u_{r+1}, \dots, u_n .

Wir wollen wieder mit einem Beispiel die Anwendung dieser **Legendre Transformationen** verdeutlichen.

Beispiel 5.2.2

Wir wollen anstatt S die konjugierte Variable einführen. Betrachte

$$F := E - TS \quad (5.27)$$

dann folgt

$$dF = dE - TdS - SdT \quad (5.28)$$

$$= TdS - PdV - TdS - SdT \quad (5.29)$$

$$= -(SdT + PdV) \quad (5.30)$$

Die Funktion F heißt **freie Energie**

Als Variationsprinzip hatten wir erkannt, daß bei fester Energie die Entropie minimal und bei festem S , die Energie minimal ist. Wir können nun feststellen, daß bei festem T die freie Energie F minimal ist.

5.3 Maxwell-Relationen

Wir vervollständigen den thermodynamischen Kalkül durch die Maxwell Relationen. Da Funktionen wie E und S totale Differentiale haben und somit Integrabilitätsbedingun-

gen genügen, folgt für thermodynamische Potentiale die Identität der gemischten zweiten Ableitungen.

Beispiel 5.3.1

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \quad (5.31)$$

Es gelten die Maxwell-Relationen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (5.32)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (5.33)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (5.34)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.35)$$

5.4 Zur Temperatur

Das Axiom 3 der Thermodynamik lässt sich auch als Variationsprinzip formulieren

Bei konstanter Energie ist die Entropie maximal:

$$(\delta S)_E \leq 0 \quad (5.36)$$

Angenommen wir hätten zwei Körper A und B , die jeweils die Energien E^A und E^B bzw. die Entropien S^A und S^B haben. Beide Körper werden in Kontakt gebracht. Nach einiger Zeit wird sich ein Gleichgewicht einstellen. Welche Temperaturen haben die beiden Systeme dann?

Nehmen wir an, dass zu Anfang $T^A \neq T^B$ ist. Zunächst muss die Änderung der Entropie positiv sein: $\Delta S > 0$

$$\Delta S^A + \Delta S^B > 0 \quad (5.37)$$

und

$$\left(\frac{\partial S^A}{\partial E^A}\right)_V \Delta E^A + \left(\frac{\partial S^B}{\partial E^B}\right)_V \Delta E^B > 0 \quad (5.38)$$

Wegen $\Delta E^A = -\Delta E^B$, folgt

$$\left(\frac{1}{T^A} - \frac{1}{T^B}\right) \Delta E^A > 0 \quad . \quad (5.39)$$

Nehmen wir an, dass $T^A > T^B$ zu Anfang, dann muss $\Delta E^A < 0$ und falls $T^A < T^B$, dann $\Delta E^A > 0$. Demnach fließt die Energie stets von einem warmen Körper zu einem kalten.

Für die Gesamtenergie gilt $E = E^A + E^B$ und weiter

$$(\delta^2 S)_E \leq 0 \quad . \quad (5.40)$$

Da $E = \text{const}$, folgt

$$\Delta E^A = -\Delta E^B \quad (5.41)$$

und S extensiv. Da $\delta E \geq 0$, folgt

$$T^A = T^B \quad . \quad (5.42)$$

Befassen wir uns nochmals mit der Wärme

$$dW = dE + PdV \quad (5.43)$$

und nehmen wir an, dass die Energie eine Funktion der Variablen T und V ist. Damit

$$dW = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \quad . \quad (5.44)$$

Bei konstantem Volumen folgt

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{dW}{dT} \quad (5.45)$$

Andererseits sei $V = V(T, P)$, dann

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (5.46)$$

und weiter

$$dW = \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right\} dT \quad (5.47)$$

$$+ \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad . \quad (5.48)$$

Also bei konstantem Druck

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{dW}{dT} \quad . \quad (5.49)$$

Die Wärmezufuhr pro Temperatureinheit heißt **Wärmekapazität**

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad (5.50)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad . \quad (5.51)$$

Es folgt

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.52)$$

und

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \quad . \quad (5.53)$$

Aus $E = E(V, T)$ folgt dann weiter für die Wärme

$$dW = C_V dT + (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad . \quad (5.54)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:

$$(\delta^2 E)_{S,V,N} > 0 \quad .$$

Falls $(\delta^2 E)_{S,V,N} = 0$, dann ist die Stabilität nur durch die Terme höherer Ordnung zu bestimmen. Wenn

$$(\delta^2 E)_{S,V,W} < 0 \quad ,$$

dann ist ein System intrinsisch instabil.

Satz 5.4.1 *Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:*

- (i) $C_V \geq 0$
- (ii) $C_P \geq 0 \quad .$

Korollar 5.4.1

$$C_P > C_V$$

Beweis:

$$\delta S = 0 = \delta S_1 + \delta S_2$$

$$\delta V_1 = \delta V_2 = 0, \quad \delta N_1 = \delta N_2 = 0$$

$$\begin{aligned} \delta^2 E &= (\delta^2 E_1) + (\delta^2 E_2) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,N} (\delta S_1)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,N} (\delta S_2)^2 \\ \delta S_1 &= -\delta S_2, \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{T}{C_V} \\ \Rightarrow \quad (\delta^2 E)_{S,V,N} &= \frac{1}{2} (\delta S_1)^2 \left[\frac{T^1}{C_V^1} + \frac{T^2}{C_V^2} \right] \\ &= \underbrace{\frac{1}{2} (\delta S_1)^2}_{\geq 0} \underbrace{T \left[\frac{1}{C_V^1} + \frac{1}{C_V^2} \right]}_{\geq 0} \geq 0 \\ \Rightarrow \quad C_V &\geq 0. \end{aligned}$$

Satz 5.4.2 (i) Die Gibbs freie Energie $G(T, P) = E - TS + PV(-\mu N)$ ist eine konkave Funktion der Temperatur und eine konkave Funktion des Drucks.

(ii) Die Helmholtz freie Energie $F(T, V) = E - TS$ ist eine konkave Funktion der Temperatur und eine konvexe Funktion des Volumens.

Beweis:

1.

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P &= - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{T} \underbrace{C_P}_{\geq 0} \leq 0 \\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V &= - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = - \frac{1}{T} \underbrace{C_V}_{\geq 0} \leq 0 \end{aligned}$$

$\Rightarrow G, F$ konkave Funktionen von T .

2.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -VK_T \leq 0 \\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T &= -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{VK_T} \geq 0 \end{aligned}$$

$\Rightarrow G$ ist eine konkave Funktion des Drucks, F ist eine konvexe Funktion des Volumens.

Es gilt: $G = F + PV$.

5.5 Kreisprozesse, Wärmekraftmaschinen

Bei einem Kreisprozess durchläuft ein thermodynamisches System verschiedene Zustände und kommt schließlich zum Anfangszustand wieder zurück.

Wir wollen nun einige spezielle Prozesse untersuchen, zunächst den Carnot-Prozess. Der Carnotsche Kreisprozess durchläuft vier Zustandsänderungen:

- Isotherme Expansion ($A \rightarrow B$)
- Adiabatische Expansion ($B \rightarrow C$)
- Isotherme Kompression ($C \rightarrow D$)
- Adiabatische Kompression ($D \rightarrow A$)

Arbeitsmedium ist ein ideales Gas. Isothermen in einem $p - V$ Diagramm erhält man aus der Zustandsgleichung (4.106)

$$pV = k_B T N. \quad (5.55)$$

Bei festem N und einer Temperatur T ist also

$$p(V, T) = k_B T N \frac{1}{V}. \quad (5.56)$$

Die Adiabaten erhält man aus dem Ausdruck für die Entropie (4.103)

$$S = k_B \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right\} N \quad (5.57)$$

durch Elimination der Temperatur mit Hilfe der Zustandsgleichung (5.55)

$$p(S, V) \sim V^{-5/3} \quad . \quad (5.58)$$

Der gesamte Carnot-Prozess benutzt zwei Isothermen ($A \rightarrow B$) mit Temperatur T_1 und ($C \rightarrow D$) mit T_2 . Die Stücke ($B \rightarrow C$) und ($D \rightarrow A$) sind Adiabaten.

Die innere Energie ist unverändert nach dem Prozess (erster Hauptsatz)

$$\Delta U = \Delta W_{(A \rightarrow B)} + \Delta W_{(B \rightarrow C)} + \Delta W_{(C \rightarrow A)} + \Delta W_{(D \rightarrow A)} + Q_1 + Q_2 = 0 \quad . \quad (5.59)$$

Der erste Teil ist die vom System gewonnene Arbeit. Der zweite Teil ist die zugeführte Wärmemenge.

Für die Arbeit erhalten wir

$$-\Delta W = Q_1 - Q_2 \quad . \quad (5.60)$$

Den **Wirkungsgrad** definieren wir als

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q} \quad . \quad (5.61)$$

Der Wirkungsgrad stellt eine theoretische obere Grenze dar, die nur bei hinreichend langsam (quasistatisch, reversibel) arbeitenden Maschinen erreicht wird.

Der Wirkungsgrad beim Carnot-Prozess ist

$$\eta = \frac{-\Delta W}{\Delta Q} \quad (5.62)$$

$$= \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (5.63)$$

$$= 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (5.64)$$

$$= 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (5.65)$$

also der maximal mögliche. Technisch spielt dieser Prozess keine Rolle, da er schwierig ohne zusätzliche Verluste realisierbar ist (große Volumenänderungen notwendig).

Als technisch wichtigen Prozess betrachten wir den Clausius-Rankine-Prozess, besser als Dampfmaschine bekannt. Hier werden als Arbeitsmedium Wasser und Wasserdampf benutzt. Von $A \rightarrow B$ wird Wasser verdampft, von $B \rightarrow C$ über einen Kolben oder eine Turbine entspannt, von $C \rightarrow D$ kondensiert (Wärmeabgabe) und von $D \rightarrow A$ aufgeheizt und gleichzeitig von p_2 auf p_1 gebracht. Auf dem Weg $B \rightarrow C$ wird Wasser in Form von Tröpfchen auskondensiert. Dies würde jedoch zur Zerstörung von Kolben oder Turbinen führen. Deshalb benutzt man überhitzten Dampf ($B \rightarrow B' \rightarrow C' \rightarrow C$), wobei mehrstufige Prozesse einen besseren Wirkungsgrad ergeben.

Obwohl dieser Prozess irreversible Zustandsänderungen benutzt ($D \rightarrow A$ und $B \rightarrow B'$) und sein theoretischer Wirkungsgrad kleiner ist als der einer Carnot-Maschine, erreicht man in der Praxis bessere Wirkungsgrade, da die zusätzlichen Reibungsverluste kleiner sind. Realistische Werte für den Wirkungsgrad eines Dampfkraftwerkes sind $\eta = .3 \dots .4$. Eine Carnot-Maschine hätte bei vergleichbaren Verhältnissen ($T_1 = 700^\circ K$, $T_2 = 300^\circ K$) einen theoretischen Wirkungsgrad $\eta = .54$.

Durchläuft man den Zyklus einer Wärmekraftmaschine in umgekehrter Richtung, erhält man eine Wärmepumpe (Kältemaschine). Hier ist $\Delta A > 0$, und dem Reservoir auf der niederen Temperatur T_2 wird Wärme entzogen und auf die höhere Temperatur T_1 gepumpt. Durch eine Kopplung von Wärmekraftmaschine und Wärmepumpe kann man beispielsweise effektiver heizen. Benutzt man ein Kraftwerk zur Stromerzeugung und heizt elektrisch, hat man einen Wirkungsgrad $\eta = \eta_{\text{Kraftwerk}} \approx .32$. Benutzt man eine Wärmepumpe, um Wärme von der Temperatur T_3 auf T_2 zu pumpen, ist

$$Q_2 = Q_3 + A \quad \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_3}{T_3}. \quad (5.66)$$

Aus einer Wärmemenge Q_1 , die dem Kraftwerk zugeführt wird, erhält man also eine Wärmemenge

$$Q_2 = \frac{T_2}{T_2 - T_3} A = \frac{\eta_{\text{Kraftwerk}}}{\eta_{\text{Pumpe}}} Q_1. \quad (5.67)$$

Damit lassen sich Gesamtwirkungsgrade $\eta > 1$ technisch realisieren.

Wärmepumpen kann man auch ganz ohne bewegliche Teile konstruieren. Ein Beispiel sind Kühlschränke, die mittels Gasheizung betrieben werden. Sie benutzen beispielsweise Ammoniak (NH_3) als Dampf, in flüssiger Form und Ammoniak-Wasser-Lösungen (Absorberkühlschrank). Im Kocher (Austreiber) A wird NH_3 aus einer $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Lösung bei einer hohen Temperatur T_1 verdampft. Im Verflüssiger B wird es wieder kondensiert und gibt Wärme ab. Da der Dampf hier mit reinem flüssigem NH_3 koexistiert, ist $T_2 < T_1$. Im Verdampfer C wird es wieder verdampft und nimmt Wärme auf. Hier, wie auch im Absorber D , existiert ein Gemisch aus NH_3 -Dampf und einem anderen Gas, beispielsweise H_2 . Dadurch ist bei gleichem Gesamtdruck p der Partialdruck p' von NH_3 um den Partialdruck \bar{p} des Gases vermindert, also $p = p' + \bar{p}$, und damit ist $T_3 < T_2$. Der NH_3 -Dampf wird schließlich im Absorber D unter Wärmeabgabe bei einer Temperatur $T_2 > T_3$ wieder kondensiert. Durch Abdampfen von NH_3 im Kocher A erniedrigt sich die Konzentration des Ammoniaks von c_D auf c_A , im Absorber D wird durch Kondensation die Konzentration wieder von c_A auf $c_D > c'_A$ gebracht. Diese beiden Gefäße sind durch Leitungen für die Lösungen mit Konzentrationen c_A und c_D verbunden.

Die Temperatur T_1 wird durch Heizen erreicht und hier wird Wärme zugeführt. Im Verflüssiger B und im Absorber D wird bei Umgebungstemperatur T_2 Wärme abgegeben.

Die Kühlleistung wird im Verdampfer C erbracht. Dort wird Wärme bei einer tieferen Temperatur T_3 vom System aufgenommen.

Wärmepumpen nach dem Absorber-Prinzip könnten auch für Verbrennungskraftwerke vorteilhaft sein um die Temperaturdifferenz zwischen Verbrennung (1500°C) und Dampfmaschine (500°C) zu nutzen und damit den Wirkungsgrad zu verbessern.

BEISPIEL 5.0 (Kreisprozess)

Der Kreisprozess

MAPLE 5.5.1

```
> restart;
> with(plots);
> adiabat:= pa*Va^(5/3)= pb*Vb^(5/3);
> isotherm:=pa*Va = pb*Vb;
> idealgas:=pa*Va = 831/100*T;
> p1:=2.5*10^5; V1:=0.0226; V2:=0.05; V3:=0.07;
> startpV:={pa=p1, Va=V1};
> T1:=solve(subs(startpV, idealgas), T);
> p2:= solve(subs(pa=p1, Va=V1, Vb=V2, isotherm), pb);
> p3:=solve(subs(pa=p2, Va=0.05, Vb=V3, adiabat), pb);
> sol:=solve({subs(pa=p3, Va=V3, isotherm), subs(pa=p1, Va=V1, adiabat)}, {pb, Vb});
> assign(sol);
> p4:=pb; V4:=Vb;
> p_adiabat:=p0*(V0/V)^(5/3);
> p_isothermal:=p0*V0/V;
> plot12:=plot(subs(p0=p1, V0=V1, p_isothermal), V=V1..V2):
> work12:=int(subs(p0=p1, V0=V1, p_isothermal), V=V1..V2);
> plot23:=plot(subs(p0=p2, V0=V2, p_adiabat), V=V2..V3):
> work23:=int(subs(p0=p2, V0=V2, p_adiabat), V=V2..V3);
> display({plot12, plot23});
> plot34:=plot(subs(p0=p3, V0=V3, p_isothermal), V=V3..V4):
> work34:=int(subs(p0=p3, V0=V3, p_isothermal), V=V3..V4);
> display({plot12, plot23, plot34});
> plot41:=plot(subs(p0=p4, V0=V4, p_adiabat), V=V4..V1):
> work41:=int(subs(p0=p4, V0=V4, p_adiabat), V=V4..V1);
> display({plot12, plot23, plot34, plot41});
> work:=work12+work23+work34+work41;
```

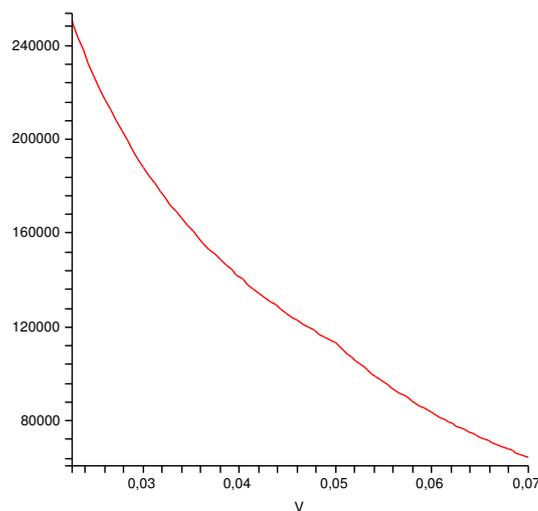


Abbildung 5.1: Kreisprozess 1

```
> T2:=solve(subs(pa=p3,Va=V3,idealgas),T);
> 1-T2/T1; Effizienz
> work/work12;
```

5.6 Zusammenhang zwischen makroskopischen und mikroskopischen Größen

Energie

Es gilt

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}NkT + \langle U \rangle.$$

Da die gesamte potentielle Energie eines beliebig gewählten zentralen Atoms

$$U(r) - \rho g(r) 4\pi r^2 dr$$

ist, folgt

$$\frac{\langle E \rangle}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2kT} \int_0^\infty U(r)g(r)4\pi r^2 dr.$$

Druck

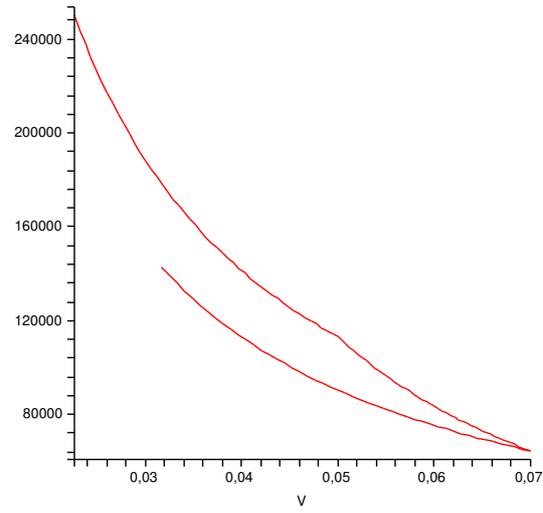


Abbildung 5.2: Kreisprozess 2

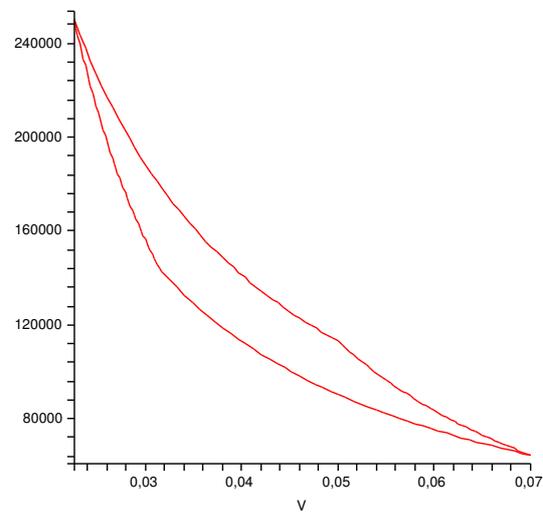


Abbildung 5.3: Kreisprozess 3

Betrachte eine Fläche S in einer Flüssigkeit oder einem Gas.

Wir wollen die Kraft pro Flächeneinheit auf diese Fläche S berechnen. Es gibt zwei Komponenten dieser Kraft: Impulsübertrag p_K und den Beitrag der Atomkräfte p_U .

Es gilt:

$$p_K = \rho k_B T.$$

Die Kraft, die ein Atom am Punkt P im Abstand x von S auf ein Atom am Punkt P' auf der anderen Seite ausübt, ist $-U'(r) = -\frac{dU(r)}{dr}$. Die Komponente, die normal zu S ist, ist $-U'(r)h/r$.

Die mittlere Zahl der Atome im Ring mit Radius R , dessen Werte zwischen R und $R+dR$ und h zwischen h und $h+dh$ liegen, ist

$$\rho g(r) 2\pi R dR dh.$$

Die Normalkraft, die durch ein Atom bei P ausgeübt wird, ist also

$$-U'(r) \frac{h}{r} \rho g(r) R dR dh.$$

Variablenwechsel: $R \rightarrow r$ $\int r^2 + h^2 = R^2, r dr = R dR$

$$\Rightarrow -2\pi \rho U'(r) y(r) h dr dh.$$

Die Normalkraft, die auf die Atome der gegenüberliegenden Seite ausgeübt wird, ist

$$-2\pi\rho i(x) : \quad i(x) = \int_x^\infty \int_h^\infty hU'(r)y(r)dr dh dr.$$

Für die Atome innerhalb eines Zylinders

$$p_U = -2\pi\rho^2 \int_0^\infty i(x)dx$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow p &= p_U + p \\ p &= \rho - \frac{\rho^2}{6k_B T} \int_0^\infty r \frac{dU(r)}{dr} g(r, \rho, T) 4\pi r^2 dr. \end{aligned}$$

$$\frac{PV}{UT} = \lg z$$

$$\begin{aligned} E \leftrightarrow \langle E \rangle &= \frac{1}{z} \sum_{E=0}^\infty N(E) E e^{-\beta E}, \quad P(E) = \frac{1}{z} e^{-\beta E} \\ p \leftrightarrow \langle p \rangle &= \sum_j E_j P_j. \end{aligned}$$

Es gilt

$$\sum_j P_j = 1. \quad \Rightarrow \sum_j dP_j = 0$$

$$d\langle E \rangle = \sum_j E_j dP_j + \sum_j d_j dE_j$$

$$\begin{aligned} \lg P(E_j) &= -\lg z - \beta E_j \\ E_j &= -\frac{1}{\beta} (\lg z + \lg P_j(E_j)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow d\langle E \rangle &= -\frac{1}{\beta} \sum_j -j (\lg z + \lg P(E_j)) dP_j + \sum_j P(E_j) dE_j \\ &= -\frac{1}{\beta} \sum_j (\lg z + \lg P(E_j)) dP_j + \sum_j P(E_j) \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N dV. \end{aligned}$$

$$d \sum_j P_j \lg P_j = \sum_j \lg P_j dP_j + \underbrace{\sum_j P_j dP_j \frac{1}{P_j}}_{=0}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow -\frac{1}{\beta} d(\sum_j P_j \lg P_j) &= d\langle E \rangle + \langle p \rangle dV \\ &= dE + PdV \\ &= +TdS \end{aligned}$$

d.h.

$$TdS = -\frac{1}{\beta} d(\sum_j P_j \lg P_j)$$

$$G := -\sum_j P_j \lg P_j$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{\beta T} dG.$$

dS ist ein vollständiges Differential, also auch $\frac{1}{\beta T} dG$.

D.h.

$$\frac{1}{\beta T} = \varphi(G)$$

$$dS \leftrightarrow \varphi(G) dG = df(G), f(G) = \int \varphi(G) dG.$$

Daraus folgt

$$S \leftrightarrow f(G) + c$$

und c unabhängig von $\beta, V, H = \text{const.}$

o.B.d.B. $c = 0$, da Entropie nie absolut, sondern nur als Differenz (Entropie-Differenz) zwischen zwei Zuständen, etwa T_0, T_1 zu verstehen ist. ΔS

$$\Rightarrow S \leftrightarrow f(G).$$

Nun muss die Entropie additiv sein:

$$S_{AB} = S_A + S_B$$

Ensemble von $[A, B]$ Systemen

A	B	A	B
B	A	B	A
A	B	A	B
B	A	B	A

$$N^A, V^A, N^B, V^B$$

$$E_1^A, E_2^A, \dots$$

n_j^A Anzahl der Systeme im Ensemble im Zustand E_j^A .

$$\sum_j u_j^A = N, \quad \sum_j u_j^B = N$$

$$\sum_j (u_j^A E_j^A + u_j^B E_j^B) = E_t$$

3 Gleichungen $\alpha_A, \alpha_B, \beta$ (Lagrange-Parameter)

$$\begin{aligned}
 P_{ij} &= \frac{e^{-\beta E_i^A} e^{-\beta E_j^B}}{z_A z_B} = P_i^A P_j^B \\
 G_{AB} &= - \sum_{i,j} P_{ij} \ln P_{ij} \\
 &= - \sum_{ij} P_i^A P_j^B (\ln P_i^A + \ln P_j^B) \\
 &= - \sum_{ij} [(P_i^A \ln P_i^A) P_j^B + (P_j^B \ln P_j^B) P_i^A] \\
 &= - \sum_i P_i^A \ln P_i^A - \sum_j P_j^B \ln P_j^B \\
 &= G_A + G_B.
 \end{aligned}$$

Wegen $S_{AB} = S_A + S_B$, muss $f(G_{AB}) = f(G_A) + f(G_B)$.

$f(x+y) = f(x) + f(y)$, d.h. f muss eine Linearform sein, d.h.

$$\begin{aligned}
 f(x) &= kx \\
 S \leftrightarrow f(G) &= kG \\
 &= -k \sum P_j \ln P_j \\
 \frac{1}{\beta T} = \varphi(G) &= \frac{df(G)}{dG} = k.
 \end{aligned}$$

5.7 Überprüfen Sie Ihr Wissen

Überprüfen Sie die folgenden Aussagen und Fragen:

- Wodurch ist eine homogene Funktion des Grades α definiert? Geben Sie ein Beispiel an.

5.8 Übungen

1. Zeigen Sie mit Hilfe von Maple:

- Das Differential

$$u_{ax} := (x, y) \rightarrow -y/(x^2+y^2); \quad u_{ay} := (x, y) \rightarrow x/(x^2+y^2);$$

ist exakt.

- Das Differential

$$u_{bx} := (x, y) \rightarrow (y-x^2); \quad u_{by} := (x, y) \rightarrow (x+y^2);$$

ist exakt.

- **Thermodynamische Relationen**

Zeige (für feste Teilchenzahl N):

$$(i) \quad \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = \frac{1}{C_V} \left(p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right), \quad (ii) \quad \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T = V \kappa_T \left(p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right),$$

$$(iii) \quad \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = 1, \quad (iv) \quad \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_S = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_p, \quad (v) \quad \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_S = \frac{C_P}{\alpha V T}.$$

Gebe für alle o.g. Relationen, außer (iii), Prozesse an, für welche die jeweiligen Relationen anwendbar sind. Was besagt (iii) geometrisch über die beiden Darstellungen eines Kreisprozesses im p, V - bzw. T, S -Diagramm?

- **Wärmeaustausch**

Ein thermodynamisches System S ist im Gleichgewicht bei der Temperatur T_s . Es wird in Wärmekontakt gebracht mit einer Umgebung U , die, für sich genommen, den Gleichgewichtszustand bei der Temperatur $T_u \neq T_s$ erreicht hat. Das Gesamtsystem $S + U$ ist zunächst offenbar nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Der Wärmekontakt ermöglicht einen Energieaustausch

bei festen Werten der Teilvolumina und Teilchenzahlen von System und Umgebung.

Finde aus dem Prinzip des Anwachsens der Gesamtentropie, $\delta S_s + u > 0$, ob Energie (=Wärme) vom System S in die Umgebung U oder in umgekehrte Richtung fließt. Berücksichtige dabei auch negative Temperaturen von System und Umgebung.

• **Carnot-Prozess mit Lichtquanten**

Aus klassisch-elektrodynamischen Überlegungen kann man schließen, dass beim Lichtquantengas der Druck und die Energiedichte durch $E/V = 3p$ verknüpft sind. Die Extensivität von E wird durch $E \propto V$ (bei festem T) ausgedrückt. Daraus folgt $p = \frac{4\sigma}{3c}T^4$ (σ und c sind Konstanten).

Betrachte den Carnot-Prozess mit einem Photonengas als Arbeitssubstanz. Stelle den Prozess im $p; V$ - und $T; S$ -Diagramm dar. Berechne die aufgenommene und abgegebene Arbeit in Abhängigkeit von den Variablen T und V . Wie groß ist der Wirkungsgrad?

2. **van-der-Waals Gas**

Durch eine Druckerhöhung und eine Verringerung des Volumens kann man die Zustandsgleichung $pV = nRT$ des idealen Gases weiter einem realen Gas anpassen. Man erhält so die *van-der-Waals'sche Zustandsgleichung*:

$$p'V' = nRT \quad \Leftrightarrow \quad \left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] [V - nb] = nRT \quad (5.68)$$

- Wie ändert sich die innere Energie eines idealen Gases, wenn man statt eines idealen Gases ein van-der-Waals Gas betrachtet, in dem die Gaspartikel wechselwirken? Berechnen Sie aus ihrem Resultat für U den Binnendruck $\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$.
- In einem Tank mit einem Volumen von $V=100\text{l}$ befinden sich 5 mol Argon bei Zimmertemperatur (20°C). Berechnen Sie die innere Energie des Gases mit und ohne van-der-Waals Korrektur. Wie groß ist der relative Fehler? Welcher Druck herrscht in dem Behälter und welchen Druck übt das Gas durch die attraktiven Wechselwirkungen auf sich selbst aus? Welche Ergebnisse erhält man, wenn man statt Argon Wasserstoff verwendet? *Hinweis:* $a_{Ar} = 136 \frac{\text{kPa dm}^6}{\text{mol}^2}$, $b_{Ar} = 0.032 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$, $a_{H_2} = 25 \frac{\text{kPa dm}^6}{\text{mol}^2}$, $b_{H_2} = 0.027 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$.
- Wenn man die Zustandsgleichung in den dimensionslosen Größen $\tau = T/T_c$, $\nu = V/V_c$ und $\pi = p/p_c$ schreibt, ist es möglich, die Konstanten a und b zu

eliminieren. Drücken Sie hierzu zunächst a und b durch T_c und V_c aus und verwenden Sie die Resultate aus der Vorlesung.

3. Zusammenhang zwischen den Wärmekapazitäten

Gehen Sie von der Definition der spezifischen Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck aus, um die folgende Beziehung zwischen den Wärmekapazitäten zu zeigen:

$$c_p = c_V - T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2. \quad (5.69)$$

Benutzen Sie dazu die Maxwell-Relationen. Zeigen Sie weiter, dass immer $c_p > c_V$ gilt und erklären Sie diese Tatsache.

4. Guggenheim-Schema / thermodynamisches Quadrat

Machen Sie sich mit der Funktionsweise des unten abgebildeten *Guggenheim-Schemas* vertraut und achten Sie bei der Beantwortung der folgenden Fragen besonders auf die Vorzeichen.

$$\begin{array}{ccccc} & S & E & V & \\ - & H & & F & + \\ & p & G & T & \end{array} \quad (5.70)$$

- Wie liest man aus dem Guggenheim-Schema die natürlichen Variablen der inneren Energie E (oder U^1), der Enthalpie H , der freien Energie F (oder Helmholtz-Energie A^1) und der freien Enthalpie J (oder Gibbs-Energie G^1) ab?
- Wie liest man aus dem Guggenheim-Schema und ersten partiellen Ableitungen der Größen aus Teil a) ab? Wie lauten diese acht Relationen?
- Wie erhält man aus dem Guggenheim-Schema die Maxwell-Gleichungen und wie lauten diese?

Hinweis: Man kann sich das Schema mit dem folgenden Satz merken: Gute Physiker haben stets eine Vorliebe für Thermodynamik. Dazu muss man das Quadrat von G aus im Uhrzeigersinn durchlaufen.

¹ entspricht der IUPAC-Empfehlung

6 Klassische N-Spin Systeme

6.1 Das Ising-Modell

Wichtige Begriffe

Ferromagnetismus (ferro-magnetism), Antiferromagnetismus (anti-ferro-magnetism) nächste Nachbar Ising Modell (nearest-neighbour Ising model), Austauschwechselwirkung (exchange coupling), Molekularfeld-Theorie (mean field approximation) Transfermatrixmethode (transfer matrix method) Selbst-Konsistenz-Bedingung (self-consistency condition)

Das Ising-Modell ist ebenso wie das Modell der harten Scheiben ein Modell mit einer enormen Vielfalt von physikalischen Phänomenen. Das Ising-Modell ist zunächst ein Modell für den Ferromagnetismus, bzw. für den Anti-Ferromagnetismus. Darüber hinaus werden wir sehen, daß wir allgemein Phasenübergänge an diesem Modell studieren können, unabhängig von der magnetischen Interpretation. Hierbei wird es möglich sein Phasenübergänge der ersten und der zweiten Ordnung zu studieren. Mehr noch. Darüber hinaus gibt dieses Modell, zusammen mit der Monte Carlo Methode die Möglichkeit auch Nicht-Gleichgewichtsphänomene wie etwa die Keimbildung oder spinodale Entmischung zu studieren.

Das Ising-Modell besteht aus einer Anzahl von Spins, die wir mit s_i bezeichnen wollen. Jeder der N Spins kann den Wert ± 1 annehmen. Die Spins sitzen an den Knotenpunkten eines Gitters. Das Gitter kann ein einfach quadratisches, einfach kubisches etc. sein oder auch ein Dreiecksgitter. Das generische Gitter bezeichnen wir mit Λ . Der Einfachheit halber beschränken wir uns hier auf das zwei- bzw. drei-dimensionale Gitter $\Lambda = L^d$, $d = 2, 3$. Die Hamiltonfunktion des Ising-Modells lautet

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j, \quad s_i = \pm 1 \quad . \quad (6.1)$$

Hierbei bedeutet das Symbol $\langle . \rangle$, das die Summe nur über nächsten Nachbarn auf dem Gitter zu nehmen ist. Dies ist angedeutet in Abbildung 6.1. Die Austauschwechselwirkung (engl. exchange coupling) mit den Nachbarn wird durch den Betrag der Kopplung

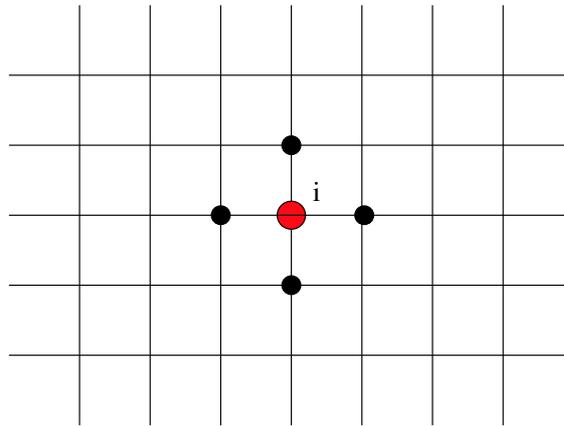


Abbildung 6.1: Zwei-dimensionales Ising Modell. Angedeutet sind die nächsten Nachbarwechselwirkungen mit der Austauschwechselwirkung J

J und dem Vorzeichen bestimmt.

Nehmen wir an, dass J positiv ist und weiter, dass die Temperatur sehr niedrig, bzw. Null ist. In diesem Fall ist die freie Energie F gleich der Energie E , da ja $F = E - TS$. Außerdem wird bei fester Temperatur die freie Energie minimal. Bei tiefer Temperatur bedeutet dies, dass der entropische Anteil an der freien Energie vernachlässigt werden kann. Wir müssen deshalb nach solchen Spin-Konfigurationen suchen, die die Energie, also die Hamiltonfunktion, minimieren. Diese Konfigurationen sind bei einem positiven J solche, die entweder *fast alle* Spins nach *oben* (+1) oder *fast alle* nach *unten* (-1) aufweisen. Der Grundzustand (engl. ground state) des Ising-Modells ist entartet.

Im Falle eines negative J 's sind es gerade die Konfigurationen, in denen die Spins antiparallel stehen, die die Energie minimieren. Hier liegt jedoch ebenfalls eine *up - down* Symmetrie vor.

Betrachten wir den anderen Grenzfall einer beliebig hohen Temperatur. In diesem Limes spielt die Kopplung zwischen den Spins keine Rolle mehr. Es überwiegt der entropische Anteil an der freien Energie. Die Ordnung in den Konfigurationen geht verloren. Wenn die gesamte Konfiguration ungeordnet ist, dann stehen etwa ebenso viele Spins nach oben wie nach unten. Wir führen nun die Magnetisierung des Ising-Modells und anderer Größen ein.

Sei $s = (s_1, \dots, s_N)$ eine Spin-Konfiguration. Wir definieren die **Magnetisierung** als

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i = \frac{M}{N} \quad (6.2)$$

und die Energie als

$$e = \frac{1}{N} J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j = \frac{E}{N} \quad (6.3)$$

Im Allgemeinen sind wir an Observablen interessiert, die sich als Erwartungswerte

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_s A(s) e^{-\beta H}}{\sum_s e^{-\beta H}} \quad (6.4)$$

darstellen. Z.B. ist A ein Produkt aus Spin-Operatoren, welches die Spin-Spin-Korrelation misst. Eine solche Größe kann die langreichweitige Ordnung von einer ungeordneten Phase unterscheiden:

$$\langle s_i s_j \rangle = \begin{cases} m^2 & \text{geordnete Phase} \\ 0 & \text{ungeordnete Phase} \end{cases} \quad \text{wobei } |i - j| \rightarrow \infty .$$

In zwei Dimensionen wurde das Ising-Modell ohne Magnetfeld von Onsager analytisch gelöst. Das drei-dimensionale Ising-Modell konnte bis jetzt nicht analytisch gelöst werden, ebenso wie der Fall des Modells in einem Magnetfeld H

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \mu_B H \sum_{i=1}^N s_i, \quad s_i = \pm 1, \quad (6.5)$$

wobei μ_B das magnetische Moment eines Spins ist. Im kanonischen Ensemble müssen wir die Zustandsumme

$$Z = \sum_{\{S\}} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (6.6)$$

ausrechnen. Wir betrachten nun zunächst eine etwas andere Darstellung des Modells. Wir schreiben

$$mN = M = \sum_i S_i = N_A - N_B, \quad (6.7)$$

wobei

$$\begin{aligned} N_A &: \# \text{ der } \uparrow \text{ Spins} \\ N_B &: \# \text{ der } \downarrow \text{ Spins} \\ N &= N_A + N_B . \end{aligned}$$

Damit

$$\mathcal{H} = -\mu_B H(N_A - N_B) + J(N_{AB} - N_{AA} - N_{BB}) \quad , \quad (6.8)$$

wobei

$$\begin{aligned} N_{AB} &: \# \downarrow\uparrow \\ N_{AA} &: \# \uparrow\uparrow \\ N_{BB} &: \# \downarrow\downarrow \quad , \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} 2N_{AA} + N_{AB} &= qN_A \\ 2N_{BB} + N_{AB} &= qN_B \quad . \end{aligned}$$

Insgesamt also

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}qNJ + 2N_{AB}J - (2N_A - N)\mu_B H \quad , \quad (6.9)$$

wobei q die Anzahl der nächsten Nachbarn auf dem Gitter ist (Koordinationszahl des Gitters). (engl. coordination number) $g(N; N_A, N_{AB})$ sei die Gesamtzahl der Möglichkeiten bei festem N , N_A Spins auf das Gitter zu platzieren, so dass genau N_{AB} antiparallele Paare entstehen. Jede dieser Konfigurationen hat dieselbe Energie und mit den Abkürzungen

$$y := e^{2\mu_B H\beta} \quad , \quad z = e^{-2J\beta} \quad (6.10)$$

ergibt sich für die Zustandssumme

$$Z = y^{\frac{1}{2}N} z^{-\frac{1}{4}qN} \underbrace{\sum_{N_A, N_{AB}} g(N; N_A, N_{AB}) y^{N_A} z^{N_{AB}}}_{=: \Lambda_N(y, z)} \quad . \quad (6.11)$$

Also für $z = 1$, d.h., in der Hochtemperatur $T = \infty$ könnten wir das Problem direkt lösen:

$$\sum_{N_{AB}} g(N; N_A, N_{AB}) = \frac{N!}{N_A!(N - N_A)!} \quad (6.12)$$

Für Temperaturen $0 < T < \infty$ müssen wir zu Approximationen greifen. Hierzu verfolgen wir zunächst die Idee, N_{AB} durch den Mittelwert zu ersetzen. Dies führt uns zu der sogenannten **Molekularfeld-Theorie** (engl. mean field approximation).

Betrachte einen Spin s_i und nehmen wir an, dass $\langle s_i \rangle = m$:

$$\frac{1}{Z} \sum_s s_i e^{-\beta H} = m \quad (6.13)$$

Dies ist eine Selbstkonsistenzbedingung (wir erwarten, wenn die Nachbarn Spin den Wert m annehmen, dann auch der Spin selbst diesen Wert annimmt). Wir ersetzen also die Summe über Spinkonfigurationen durch eine Summe über einen einzelnen Spin. Die Energie für den Fall $s_i = +1$ ist qKm und für $s_i = -1$ haben wir $-qKm$, wobei q die Anzahl der Nachbarn ist (Koordinationszahl) und $K = \beta J$. Also

$$\langle s_i \rangle = \frac{e^{qKm} - e^{-qKm}}{e^{qKm} + e^{-qKm}} = \tanh(qKm) \quad . \quad (6.14)$$

Damit

$$m = \langle s_i \rangle = \tanh(qKm) \quad (6.15)$$

eine implizite transzendente Gleichung für die Magnetisierung als Funktion der Temperatur (und der Reichweite der Wechselwirkung (engl. interaction range)).

Diskutieren wir die Fälle

- $qK < 1$: Die einzige Lösung ist $m = 0$ (vgl. Abbildung 6.2).
- $qK > 1$: Hier gibt es drei Lösungen $m = 0$, $m = \pm m_{sp} \leq 1$. Aufgrund der Symmetrieüberlegungen kommen nur die Lösungen $m = \pm m_{sp} \leq 1$ in Frage. $m = 0$ muss instabil sein (vgl. Abbildung 6.3).

Damit können wir zumindest qualitativ das Phasendiagramm des Ising-Modells berechnen.

Fügen wir nun ein Magnetfeld hinzu, dann modifiziert sich Gleichung (6.15)

$$m = \langle s_i \rangle = \tanh(qKm + \beta H) \quad . \quad (6.16)$$

Etwas mehr Einsicht erlangen wir, wenn wir uns das ein-dimensionale Ising Modell ansehen. Dieses können wir exakt lösen. Hierzu benutzen wir die **Transfermatrix-Methode**, die auch auf höhere Dimensionen und andere Probleme anwenden können.

Die Zustandssumme für ein System aus einem Spin im Magnetfeld H ist

$$Z_1 = e^{\beta H} + e^{-\beta H} \quad (6.17)$$

und für zwei Spins

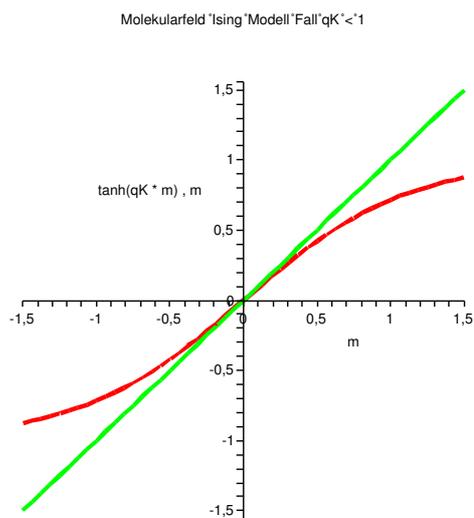


Abbildung 6.2: Molekularfeldlösung zum Ising-Model für den Fall, dass die Wechselwirkungsstärke kleiner als 1 ist

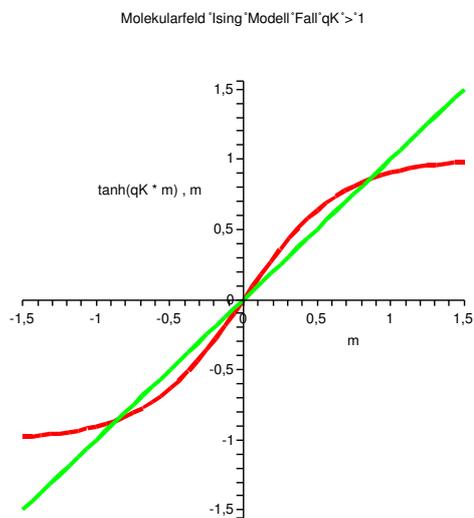


Abbildung 6.3: Molekularfeldlösung zum Ising-Model für den Fall, dass die Wechselwirkungsstärke größer als 1 ist

$$Z_2 = e^{2\beta H + K} + 2e^{-K} + e^{K - 2\beta H} \quad (6.18)$$

$$Z_2 = Z_2^\uparrow + Z_2^\downarrow, \quad (6.19)$$

wobei

$$\begin{pmatrix} Z_2^\uparrow \\ Z_2^\downarrow \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{K+\beta H} & e^{-K+\beta H} \\ e^{-K-\beta H} & e^{K-\beta H} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{\beta H} \\ e^{-\beta H} \end{pmatrix} \quad (6.20)$$

$$= T \begin{pmatrix} e^{\beta H} \\ e^{-\beta H} \end{pmatrix} \quad (6.21)$$

$$= T \begin{pmatrix} Z_1^\uparrow \\ Z_1^\downarrow \end{pmatrix}. \quad (6.22)$$

Wir wollen dies interpretieren: Neue Terme in der Zustandssumme für Z_{N+1} werden erzeugt, indem ein Spin, mit einer Energieabhängigkeit bzgl. des letzten Spins der vorherigen $N - 1$ hinzugefügt wird. Das obere linke Matricelement korrespondiert mit Spin up und vorherigem Spin up. Das obere rechte Matricelement korrespondiert mit Spin up und vorherigem Spin down etc. Allgemein erhalten wir für die Spin-Kette

$$\begin{pmatrix} Z_N^\uparrow \\ Z_N^\downarrow \end{pmatrix} = T^{N-1} \begin{pmatrix} e^{\beta H} \\ e^{-\beta H} \end{pmatrix}. \quad (6.23)$$

Im Limes $N \rightarrow \infty$ dominiert in dieser Iteration der größte Eigenwert λ_1 und Eigenvektor der Transfermatrix T . Wegen $F = -kT \ln Z$ folgt

$$F \approx -kT \ln \lambda_1. \quad (6.24)$$

Die Eigenwerte sind

$$\lambda_{1,2} = e^K \left[\cosh(\beta H) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta H) + e^{-4K}} \right] \quad (6.25)$$

Betrachten wir den Fall $H = 0$, dann erhalten wir

$$F \approx -kTN \ln(2 \cosh K). \quad (6.26)$$

Eine Analyse dieses Resultats zeigt nun, dass das ein-dimensionale Ising Modell keine geordnete Phase aufweist. Betrachte hierzu einen Spin, den wir drehen wollen. Für ein

System von L Spins gibt es etwa L Zustände, die eine Grenzfläche mit einem Spin down und einem Spin up haben. Der Entropiezuwachs ist $\log L$, während Energiekosten für einen Spin-Flip $2J$ ist. Also ist die Differenz der freien Energie zwischen dem geordneten und dem Zustand mit einem gebrochenen Bond

$$\Delta F = 2J - T \ln L < 0 \quad , \quad (6.27)$$

d.h., der ungeordnete Zustand wird favorisiert, unabhängig von der Temperatur.

BEISPIEL 6.0 (Transfermatrixmethode)

Wir wollen die oben berechnete freie Energie nochmals berechnen, um später die Korrelationsfunktionen exakt ausrechnen zu können (für den Fall $H = 0$). Hierzu benötigen wir die Transformationsmatrix S , die

$$T = \begin{pmatrix} e^K & e^{-K} \\ e^{-K} & e^K \end{pmatrix} \quad (6.28)$$

diagonalisiert

$$T = S^{-1} \begin{pmatrix} e^K + e^{-K} & 0 \\ 0 & e^K - e^{-K} \end{pmatrix} S \quad (6.29)$$

$$S^{-1} = S^T = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad . \quad (6.30)$$

Mit diesem Resultat können wir die Zustandsumme und damit die freie Energie

$$Z_N = (1, 1) T^{N-1} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \sum_{i,j=1}^2 (T^{N-1})_{i,j} = \sum_{i,j=1}^2 S^{-1} D^{N-1} S \quad (6.31)$$

mit

$$D = \begin{pmatrix} e^K + e^{-K} & 0 \\ 0 & e^K - e^{-K} \end{pmatrix} \quad (6.32)$$

$$D^{N-1} = \begin{pmatrix} (2 \cosh K)^{N-1} & 0 \\ 0 & (2 \sinh K)^{N-1} \end{pmatrix} \quad (6.33)$$

Um Z zu berechnen, brauchen wir also $M = S^{-1} D^{N-1} S$:

$$M = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (2 \cosh K)^{N-1} + (2 \sinh K)^{N-1} & (2 \cosh K)^{N-1} - (2 \sinh K)^{N-1} \\ (2 \cosh K)^{N-1} - (2 \sinh K)^{N-1} & (2 \cosh K)^{N-1} + (2 \sinh K)^{N-1} \end{pmatrix} . \quad (6.34)$$

Folglich erhalten wir

$$Z_N = 2(2 \cosh K)^{N-1} . \quad (6.35)$$

Kommen wir noch einmal auf die Molekularfeld-Theorie zurück und betrachten diese nun für den ein-dimensionalen Fall. Die zugrunde liegende Idee ist, aus dem Mehr-Körper-Problem ein Ein-Körper-Problem zu machen.

Die Kraft, die die benachbarten Teilchen auf ein Teilchen ausübt, erzeugt ein Feld zusätzlich zu dem externen Feld H

$$\langle F_i \rangle = - \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial s_i} \right) = \mu H + J \sum_j \langle s_j \rangle =: \mu H_i , \quad (6.36)$$

wobei wir diese Kraft durch ein Feld H_i ausdrücken. Daraus folgt, dass das mittlere Feld, welches auf s_i ausgeübt wird

$$\langle H \rangle = \langle F_i \rangle / \mu = H + \Delta H \quad (6.37)$$

mit

$$\Delta H = 2J \langle s_j \rangle / \mu . \quad (6.38)$$

Durch Gleichung (6.37) ist die **Selbst-Konsistenz-Bedingung** gegeben. In dieser Approximation folgt nun

$$Z \approx \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} e^{\beta \mu \sum_i s_i (H + \delta H)} \quad (6.39)$$

$$= 2^N \cosh^N(\beta \mu \langle H \rangle) \quad (6.40)$$

Für den Erwartungswert der Magnetisierung ergibt sich damit

$$\langle s_i \rangle = \frac{1}{N} Z^{-1} \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \left(\sum_l s_l \right) e^{\beta \mu \sum_i s_i (H + \delta H)} \quad (6.41)$$

$$= \frac{1}{N} \frac{\partial Z}{\partial (\beta \mu \langle H \rangle)} \quad (6.42)$$

$$= \tanh[\beta \mu (H + 2J \langle s_i \rangle / \mu)] . \quad (6.43)$$

Dieses Resultat können wir auch wie folgt verstehen. Hierzu schreiben wir die Energie als

$$E = - \sum_{\langle ij \rangle} J s_i s_j \quad (6.44)$$

$$= - \sum_{\langle ij \rangle} J(m + (s_i - m))(m + (s_j - m)) \quad (6.45)$$

$$\approx - \sum_{\langle ij \rangle} J(m^2 + m(s_i - m) + m(s_j - m)) \quad (6.46)$$

$$\approx -JqNm^2 - \sum_i mJq(s_i - m) \quad . \quad (6.47)$$

Damit folgt für die Zustandssumme

$$Z = \text{Tr}_s e^{\frac{1}{2}\beta JqNm^2 + \beta Jqm \sum_i (s_i - m)} \quad (6.48)$$

$$= e^{-\frac{1}{2}\beta Jqm^2} [2 \cosh(\beta Jqm)]^N \quad . \quad (6.49)$$

Wir müssen nun noch die freie Energie bzgl. des Parameters m zu minimieren. Für die freie Energie pro Spin erhalten wir

$$-\frac{kT}{N} \ln Z = -\frac{kT}{N} \ln \left(e^{-\frac{1}{2}\beta Jqm^2} [2 \cosh(\beta Jqm)]^N \right) \quad (6.50)$$

$$= \frac{Jqm^2}{2} - kT \ln (2 \cosh(\beta Jqm)) \quad (6.51)$$

woraus folgt

$$Jqm = \frac{2Jq \sinh(\beta Jqm)}{2 \cosh(\beta Jqm)} \quad (6.52)$$

also

$$m = \tanh(\beta Jqm) = \tanh(qKm) \quad . \quad (6.53)$$

Sei N_A die Anzahl der \uparrow und N_B die Zahl der \downarrow Spins. Die N_A und die N_B werden zufällig auf das Gitter verteilt. Dann ist der Erwartungswert für die Anzahl der gebrochenen Bonds

$$\langle N_{AB} \rangle = 2 \frac{N_A}{N} \frac{N_B}{N} \frac{1}{2} qN = q \frac{N_A N_B}{N} \quad . \quad (6.54)$$

Damit

$$z = \Lambda_N \approx \sum_{N_A} \frac{N!}{N_A! N_B!} y^{N_A} z^q \frac{N_A N_B}{N}$$

$$F = -kT \ln \Lambda_N.$$

wobei wir

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (6.55)$$

benutzt haben. Man nehme nun den größten Term und entwickle darum

$$F \approx kT \left[-N \ln N + N_A \ln N_A + N_B \ln N_B - N_A \ln N - g \frac{N_A N_B}{N} \ln z. \right]$$

Wir beleuchten die oben gewonnen Resultate noch einmal von einer anderen Seite, Dazu betrachten wir einen Spin und den Effekt der benachbarten Spins als Gesamtheit auf diesen Spin.

Zunächst ist die Energie gegeben als

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \mu H \sum_i s_i \quad . \quad (6.56)$$

Die Kraft, die die benachbarten Teilchen auf ein Teilchen ausübt, zusätzlich zu dem externen Feld H , ist

$$- \left(\frac{\partial E}{\partial s_i} \right) = \mu H + J \sum_j s_j =: \mu H_i \quad , \quad (6.57)$$

wobei wir diese Kraft durch ein Feld H_i ausdrücken.

Es folgt, dass für $H = 0$ ein kritischer Wert existiert, so dass $m = 0$ für $T > T_c$ und $m \neq 0$ für $T < T_c$ und $\frac{J}{hT_c} = \frac{1}{g}$.

Weiter mit $h = \mu \frac{H}{k_B}$

$$\tanh \frac{h}{T} = \frac{m - \tanh \left(\frac{T_c}{T} \right) m}{1 - m \tanh \left(\frac{T_c}{T} \right) m} \quad (6.58)$$

$$= m \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) + m^3 \left(\frac{T_c}{T} \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) + \frac{T_c^3}{3T^3} \right) + 0(m^5) \quad (6.59)$$

$$\Rightarrow \quad m^2 \simeq 3|T - T_c| \quad (6.60)$$

$$L = 0$$

$$m \sim (T - T_c)^{\frac{1}{2}} \quad (6.61)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad m^3 &\sim h & (6.62) \\ T = T_c & \end{aligned}$$

$$m \sim h^{\frac{1}{3}} \quad (6.63)$$

$$\chi_T = \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T \Rightarrow \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial m} \right) = \frac{T - T_c}{T} + 3m^2 \left[\frac{T_c^3}{3T^3} + \frac{T_c}{T} \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \right] + 0(m^4)$$

$$\Rightarrow \quad \chi_T \sim (T - T_c)^{-1}$$

$$\langle H_i \rangle = H + \frac{1}{\mu} \sum_j J \langle S_j \rangle \quad (6.64)$$

$$= H + \frac{g}{\mu} J \langle S_i \rangle \quad (6.65)$$

$$(6.66)$$

Angenommen $J = 0$, $H \neq 0$, dann gilt (exakt)

$$m = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right) = \tanh(\mu\beta H) \quad (6.67)$$

Wir nehmen jetzt die Wechselwirkung zwischen den Spins nur in der Form einer mittleren Wirkung des Nachbarspins mit und setzen den obigen Ausdruck in m ein

$$m = \tanh(\mu\beta H + \beta q J m) \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Wir erhalten also eine implizite Gleichung für m .

BEISPIEL 6.0 (Zwei-dimensionales Ising Modell)

Wir werden das Modell für den Fall $h = 0$ betrachten und die Energie und die Magnetisierung pro Spin ausrechnen

MAPLE 6.1.1

```
> restart;
J := 1;
> theta := .999844*T;
```

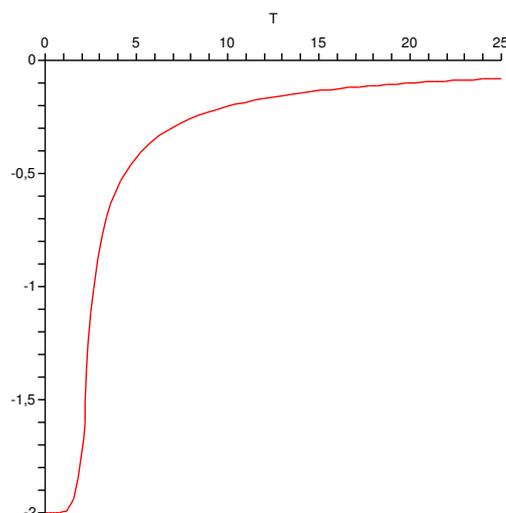


Abbildung 6.4: Energie pro Spin für das zwei-dimensionales Ising Modell.

```
> zeta := 2*sinh(2.000312048/T)/cosh(2.000312048/T)^2;
> K := EllipticK(2*sinh(2.000312048/T)/cosh(2.000312048/T)^2);
> e := -coth(2.000312048/T)*(1+
    2*EllipticK(2*sinh(2.000312048/T)/cosh(2.000312048/T)^2)*
    (2*tanh(2.000312048/T)^2-1)/Pi);
> m := PIECEWISE([(1-1/sinh(2.000312048/T)^4)^(1/8),
    .999844*T < 2.2692], [0, otherwise]);
```

Also

$$m = \begin{cases} \sqrt[8]{1 - (\sinh(2.000312048 T^{-1}))^{-4}} & 0.999844 T < 2.2692 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (6.68)$$

Da wir das Ising Modell nicht exakt für $d \geq 2$ lösen können sind auf approximative Methoden für die Berechnung der Magnetisierung als Funktion der Temperatur angewiesen, bzw auf die Simulationsmethoden. Als Approximative Methoden bieten sich Hoch-Temperatur bzw. Tief-Temperatur Entwicklung an. An dieser Stelle wollen wir jedoch die begonnene Entwicklung von der Monte Carlo Methoden fortsetzen.

Im Gegensatz zu dem System von harten Scheiben haben wir es hier nicht mit einem räumlich kontinuierlichen, sondern einem diskreten Raum zu tun. Ebenso können wir den Spins nicht irgendeinen Wert zuweisen, sondern lediglich die Werte $+1$ oder -1 . Hinzu kommt, das wir noch die Temperatur in unsere Betrachtungen einbeziehen müssen.

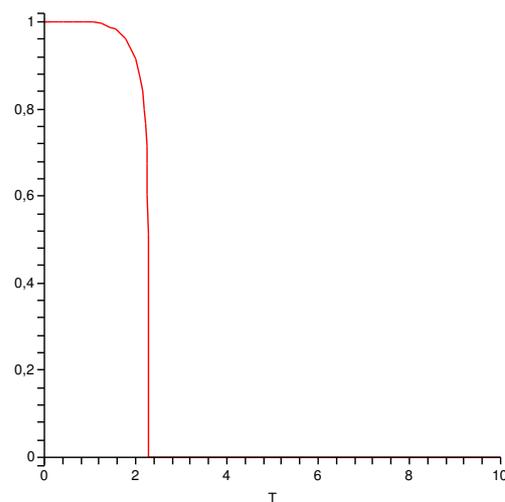


Abbildung 6.5: Magnetisierung pro Spin für das zwei-dimensionales Ising Modell.

Nehmen wir an, dass wir die Spins ähnlich wie beim System der harten Scheiben ohne Berücksichtigung der Temperatur betrachten. Wir würden jeden Spin unabhängig von seinen Wechselwirkungen mit den Nachbarn in die jeweils umgekehrte der angetroffenen Richtung drehen, natürlich abhängig von einer Zufallszahl, die wir mit einem bestimmten Wert vergleichen. Da die Temperatur nicht involviert ist die Wahrscheinlichkeit einen Spin anzutreffen der nach oben steht $p = 1/2$ und das er nach unten steht $q = 1 - p$. Dann würde sich der folgende Algorithmus ergeben:

Algorithm 4 Hochtemperatur Monte Carlo für das Ising Modell

- 1: **for** mcs=0; $i < \text{mcsmax}$ **do**
 - 2: **for** $i=0$; $i < N$ **do**
 - 3: Wähle eine Spin zufällig aus.
 - 4: Ziehe eine gleichverteilte Zufallszahl r zwischen 0 und 1
 - 5: Vergleiche r mit p
 - 6: Falls $r > p$, dann $s \rightarrow -s$
 - 7: Andernfalls behalte die Spinorientierung bei
 - 8: **end for**
 - 9: Berechne die Magnetisierung der Konfiguration
 - 10: Berechne die Energie der Konfiguration
 - 11: **end for**
-

Mit diesem Algorithmus erzeugen wir eine Folge von Konfigurationen. Jede dieser Kon-

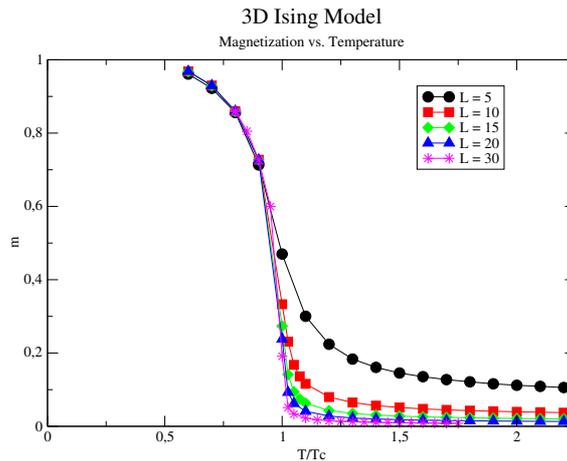


Abbildung 6.6: Magnetisierung pro Spin für das drei-dimensionale Ising Modell.

figurationen stellt eine mit einer unendlichen hohen Temperatur konsistente, Konfiguration dar. Wir erhalten durch den letzten Schritt im Algorithmus ebenfalls eine Folge von Magnetisierungs-, bzw. Energiewerten.

Wir wollen nun Algorithmen für eine konstante Temperatur konstruieren. Dazu betrachten wir die Bedingung der detaillierten Balance,

$$\pi_x p_{xy} = \pi_y p_{yx} \quad \forall x, y \in S.$$

Sei nun $\mathbf{P}^0 = \{p_{xy}^{(0)}\}$ eine beliebige irreduzible Übergangsmatrix. Wir benutzen \mathbf{P}^0 um Übergänge von x nach y vorzuschlagen. Diese Übergänge werden dann akzeptiert mit der Wahrscheinlichkeit a_{xy} bzw. verworfen mit $1 - a_{xy}$. Konstruiere die Übergangsmatrix \mathbf{P} nun wie folgt:

$$p_{xy} := p_{xy}^{(0)} a_{xy} \quad \text{falls } x \neq y, \quad (6.69)$$

$$p_{xx} := p_{xx}^{(0)} + \sum_{x \neq y} p_{xy}^{(0)} (1 - a_{xy}) \quad \text{[Nullübergang]}, \quad (6.70)$$

$$\text{wobei } \forall x, y \in S : 0 \leq a_{xy} \leq 1. \quad (6.71)$$

Die Konstruktion von \mathbf{P} ist nur vernünftig wenn die detaillierte Balance erfüllt ist. Dies liefert die Bedingung:

$$\frac{a_{xy}}{a_{yx}} = \frac{\pi_y p_{yx}^{(0)}}{\pi_x p_{xy}^{(0)}} \quad \forall x, y \in S : x \neq y. \quad (6.72)$$

Setze :

$$a_{xy} := F\left(\frac{\pi_y \rho_{yx}^{(0)}}{\pi_x \rho_{xy}^{(0)}}\right) \text{ für alle } x, y \in \mathcal{S} : x \neq y$$

Dann:

$$\frac{a_{xy}}{a_{yx}} = \frac{F\left(\frac{\pi_y \rho_{yx}^{(0)}}{\pi_x \rho_{xy}^{(0)}}\right)}{F\left(\frac{\pi_x \rho_{xy}^{(0)}}{\pi_y \rho_{yx}^{(0)}}\right)} = \frac{F(z)}{F(1/z)} \stackrel{!}{=} z$$

$$z := \frac{\pi_x \rho_{xy}^{(0)}}{\pi_y \rho_{yx}^{(0)}}$$

Demnach ist genau dann wenn die detaillierte Balance erfüllt, wenn

$$\text{für alle } z : \frac{F(z)}{F(1/z)} \stackrel{!}{=} z$$

Metropolis: $F(z) = \min(z, 1)$ oder $F(z) = \frac{z}{1+z}$

Die Vorschlagswahrscheinlichkeiten müssen nicht symmetrisch sein! Beim gewöhnlichen Ising Modell Algorithmus ist die Vorschlagswahrscheinlichkeit konstant, und damit symmetrisch. Es gilt:

$$a_{xy} = F(\pi_y / \pi_x)$$

wegen

$$\pi_x = \frac{e^{-\beta E_x}}{\sum_y e^{-\beta E_y}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_x}$$

mit der Zustandssumme $Z := \sum_y e^{-\beta E_y}$ gilt:

$$\frac{\pi_x}{\pi_y} = e^{-\beta(E_y - E_x)}$$

$$\rightarrow a_{xy} := F(e^{-\beta \Delta \mathcal{H}})$$

Die Algorithmen für die Simulation eines Ising Modelles unterscheiden sich unter anderem durch spezielle Wahl von \mathcal{P}^0 .

BEISPIEL 6.0 (Single-spin-flip Glauber Dynamik)

Sei $i \in \Lambda$. Betrachte den Spin s_i . Wähle

$\rho_i^{(0)}(\{s\} \rightarrow \{s'\}) := 1$, falls $s'_i = -s_i$ und $s_j = s'_j$ ($i \neq j$) und $:= 0$ sonst.

$\mathcal{P}^{(0)}$ symmetrisch !

Die Wahl von i geschieht entweder *regelmäßig*, dann gilt

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_{i_1} \dots \mathcal{P}_{i_V} \quad V = L^d$$

oder *stochastisch*

$$\mathcal{P} = \frac{1}{V} \sum_i \mathcal{P}_i$$

Während für die stochastische Wahl die detaillierte Balance stets erfüllt ist, ist dies i.A. für den regelmäßigen Durchlauf *nicht* der Fall. Für einen gerade / ungerade Durchlauf gilt die detaillierte Balance.

Alogrithmus Kawasaki Spin-Wechsel

Seien $i, j \in \Lambda$. Wähle

$$P_{ij}^{(0)}(\{s\} \rightarrow \{s'\}) := \begin{cases} 1 & \text{wenn } s'_i = s_j, s'_j = s_i \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

für alle $k \neq i, j$ $s'_k = s_k$ und i, j müssen nicht nächste Nachbarn sein.

Algorithm 5 Metropolis Monte Carlo für das Ising Modell

- 1: **for** mcs=0; $i < \text{mcsmax}$ **do**
 - 2: **for** $i=0$; $i < N$ **do**
 - 3: Wähle eine Spin zufällig aus.
 - 4: Ziehe eine gleichverteilte Zufallszahl r zwischen 0 und 1
 - 5: Vergleiche r mit p
 - 6: Falls $r > p$, dann $s \rightarrow -s$
 - 7: Andernfalls behalte die Spinorientierung bei
 - 8: **end for**
 - 9: Berechne die Magnetisierung der Konfiguration
 - 10: Berechne die Energie der Konfiguration
 - 11: **end for**
-

BEISPIEL 6.0 (Äquivalenz der Molekularfeldtheorie - unendlich reichweitigen Wechselwirkung)

Das äquivalente Nachbarmodell ist durch

$$\mathcal{H} = -2 \frac{J}{N} \sum_{1 \leq i < j \leq H} s_i s_j \quad s_i = \pm 1$$

definiert

Da jeder Spin mit jedem wechselwirkt, spielt die Dimensionalität ($L^d = H$) keine Rolle.
(Andere Art, Molekularfeldtheorie zu bekommen: Betrachte das Problem in $d = \infty$.)

$$F = -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{N} \lg Z_N \right)$$

$$Z_N = \sum_{\{s\}} e^{-\beta \mathcal{H}(s)}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\frac{J}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N s_i s_j + \frac{J}{N} \sum_{i=1}^N s_i^2 \\ &= J - \frac{J}{N} \left(\sum_{i=1}^N s_i \right)^2 \end{aligned}$$

$$Z_N = \sum_{\{s\}} e^{-\beta \mathcal{H}} = \sum_{\{s\}} e^{-\beta J + \frac{\beta J}{N} (\sum s_i)^2}$$

$$= e^{-\beta J} \sum_{s_1 = -1}^{+1} s_1 = +1 \cdots \sum_{s_N = -1}^{+1} e^{\beta J \left(\sum_{i=1}^N \frac{s_i}{\sqrt{N}} \right)^2}$$

$$e^{a^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}x^2 + \sqrt{2}ax} dx$$

$$Z_N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\beta J} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}x^2} \sum_{s_1 = -1}^{+1} \cdots \sum_{s_N = -1}^{+1} e^{x \sqrt{\frac{2J}{N}} \sum_{i=1}^N s_i} dx$$

$$\sum_{s_1 = -1}^{+1} \cdots \sum_{s_N = -1}^{+1} e^{x \sqrt{\frac{2J}{N}} \sum_{i=1}^N s_i}$$

$$= \prod_{i=1}^N \sum_{s_i = -1}^{+1} e^{x \sqrt{\frac{2J}{N}} s_i} = \prod_{i=1}^N \left(\sum_{s_i = -1}^{+1} \right)^1 \underbrace{\left[e^{x \sqrt{\frac{2J}{N}}} + e^{-x \sqrt{\frac{2J}{N}}} \right]}_{2 \cosh \left(x \sqrt{\frac{2J}{N}} \right)}$$

$$= \left[2 \cosh \left(x \sqrt{\frac{2J}{N}} \right) \right]^N$$

$$\Rightarrow Z_N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\beta J} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}x^2} \left[2 \cosh \left(x \sqrt{\frac{2J}{N}} \right) \right]^N dx$$

$$x = y \sqrt{N} \quad dx = dy \sqrt{N}$$

$$\Rightarrow Z_N = \sqrt{\frac{N}{2\pi}} e^{-\beta J} 2^N \int_{-\infty}^{+\infty} \left[e^{-y^2/2} \cosh(\sqrt{2pJ} y) \right]^N dy$$

Sattelpunkt-Integration (Steepest Descent)

$$I(s) = \int_c g(z) e^{sf(z)} dz \quad s \in \mathbb{R}, z \in \mathbb{C}$$

Beispiel:

$$i(s) = \int_0^\infty e^{-u^2 - s/u} du$$

(wollen betrachten $s \rightarrow \infty$)

$$g(u) = u^2 + s/n \quad \text{minimal ist. } g'(u_0) = 0$$

$$u = vt, \quad z = \left(\frac{s}{2}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$i(s) \rightarrow t \int_0^\infty e^{-t^2(v^2 + \frac{2}{v})} dv$$

$$h(v) = v^2 + \frac{2}{v} \quad \min \quad v = 1$$

$$h(v) = \underbrace{h(1)}_{=3} + \underbrace{(v-1)h'(1)}_{=0} + \frac{(v-1)^2}{2!} \underbrace{h''(1)}_6$$

$$\rightarrow te^{-3t^2} \int_0^\infty e^{-3t^2(v-1)^2} dv$$

$$x = \sqrt{3}t(v-1)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow i(s) &\cong \frac{e^{-3t^2}}{\sqrt{3}} \int_{-3\sqrt{t} \rightarrow -\infty}^\infty e^{-x^2} dx \\ &\cong \frac{e^{-3t^2}}{\sqrt{3}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-3t^2} \end{aligned}$$

$$Z_N \cong \sqrt{\frac{N}{2\pi}} e^{-\beta J} 2^H \max_{-\infty < y < \infty} \left\{ e^{-y^{\frac{2}{3}}} \cosh(\sqrt{2\beta J} y) \right\}^N$$

$$\Rightarrow F = -ht \{ \ell y 2 + \ell y f(\beta J) \}$$

$$f(\beta J) = \max_{-\infty < y < \infty} \left\{ e^{-y^{\frac{2}{3}}} \cosh(\sqrt{2\beta J} y) \right\}$$

$$f(y) = -\frac{1}{2}y^2 + \ell y \cosh(\sqrt{2\beta J}y)$$

$$0 = f'(y) \Rightarrow y = \sqrt{2\beta J} \operatorname{tgh}(\sqrt{2\beta J}y)$$

Swendson-Wang

1. Start mit einer Anfangskonfiguration $\{\sigma^0\}$
2. Zu dieser Konfiguration erzeuge eine Bond-Konfiguration $\{n\}$
3. Finde alle Cluster
4. Für jeden Cluster:
mit gleicher Wahrscheinlichkeit wähle als neue Clusterorientierung ein $\sigma \in \{1, \dots, q\}$
5. betrachte dies als neue Konfiguration $\{\sigma\}$
6. Gehe zu 2.

Der Swendson-Wang Algorithmus wechselt zwischen (IV) und (V). D.h. die Gesamtverteilung wird durch die wechselnde Anwendung der bedingten Verteilung erzeugt. Es gilt

$$P(\sigma_i \rightarrow \sigma_j) \stackrel{\text{Def.}}{=} P(\sigma_j | n) P(n | \sigma_i)$$

Damit können wir die detaillierte Balance zeigen:

$$P(\sigma_i) P(\sigma_i \rightarrow \sigma_j) \stackrel{!}{=} P(\sigma_j \rightarrow \sigma_i) P(\sigma_j)$$

$$\Leftrightarrow P(\sigma_i) P(\sigma_j | n) P(n | \sigma_i) = P(\sigma_j) P(\sigma_i | n) P(n | \sigma_i)$$

$$\Leftrightarrow P(\sigma_i) \frac{P(\sigma_j \cap n)}{P(n)} \frac{P(\sigma_i \cap n)}{P(\sigma_i)} = P(\sigma_j) \frac{P(\sigma_i \cap n)}{P(n)} \frac{P(\sigma_j \cap n)}{P(\sigma_j)}$$

Numerische Resultate zeigen:

$$z = 0 \quad (\text{d}=2)$$

$$z \approx 1/3 \quad (\text{d}=3 \text{ ?})$$

Der oben formulierte Cluster Algorithmus läßt sich auch auf Modelle mit einem kontinuierlichen Freiheitsgrad auf einem Gitterpunkt verallgemeinern.

6.2 Überprüfen Sie Ihr Wissen

Überprüfen Sie die folgenden Aussagen und Fragen:

- —

6.3 Übungen

1. Ising-Modell

Ein eindimensionales System bestehe aus drei Spins $S(1)$, $S(2)$ und $S(3)$ auf einer Geraden, welche nur mit ihren nächsten Nachbarn wechselwirken (insbesondere gibt es also keine Wechselwirkung zwischen $S(1)$ und $S(3)$). Jeder Spin habe das magnetische Moment $\vec{\mu} = 2\mu_B \vec{s}$ ($s = \pm 1/2$). Das System befinde sich in einem externen Magnetfeld H in z-Richtung und sei im Gleichgewicht bei der Temperatur T . Im Ising-Modell wird die nächste Nachbar-Wechselwirkung durch den Term $JS_z(i)S_z(i+1)$ beschrieben.

- Gebe den Ising-Hamiltonian an, wie in der Vorlesung definiert.
- Gebe die Zustandssumme Z explizit an.
- Berechne die Magnetisierung $M(T, H)$. Was ergibt sich für $k_B T \gg \mu H$? (Es sei $J, Z \approx 6$.)

2. Transfermatrix

Ein einfaches Modell für einen DNA-Doppelstrang aus N Basenpaaren habe den Hamiltonian

$$H = -h \sum_{i=1}^N n_i - J \sum_{i=1}^{N-1} n_i n_{i+1} \quad ,$$

wobei $n_i = 0$ ein offenes und $n_i = 1$ ein geschlossenes Basenpaar (=Doppelstrang) bezeichnet.

- Die Transfermatrixmethode ist aus der Vorlesung bekannt. Gebe die Transfermatrix an und berechne deren Eigenwerte.
- Berechne die Freie Energie pro Basenpaar, $f = -\frac{1}{\beta N} \ln Z_N$ mit $Z_N = \sum_{n_i} \exp(-\beta H)$, als Funktion der Temperatur mit Hilfe der Transfermatrixmethode im thermodynamischen Limes.
- Berechne die innere Energie u pro Basenpaar, $u = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta f(\beta))$ als Funktion der Temperatur.
- Berechne die Wahrscheinlichkeit, dass der DNA-Strang im thermodynamischen Limes von Anfang an k Basenpaare geöffnet ist, also $p(k) = \langle (1 - n_1)(1 - n_2) \dots (1 - n_k) \rangle$.
Hinweis: Es ist $(1 - n_i)T_{n_i, n_{i+1}} \neq 0$ nur für $n_i = 0$.
- 10 EXTRAPUNKTE: Plote die obigen Ergebnisse für $h = 100k_B T$, $J = h/3$, $k = 1, 10$.

3. Mean-Field-Näherung

In der Vorlesung wurde die mean-field-Theorie anhand des Ising-Modells vorgestellt. Das ist ein homogenes System mit nächsten Nachbar-Wechselwirkungen. Nun betrachten wir inhomogene Systeme: Spin-Gläser. Die Kopplungen J_{ij} seien nun zufällig gemäß

$$J_{ij} = \frac{J_0}{N} + \frac{x_{ij}}{\sqrt{N}} \quad ,$$

wobei N die Anzahl der Spins ist und x_{ij} eine gaußverteilte Zufallsvariable mit Mittelwert 0 und Varianz 1. Dies führt formal zum selben Ergebnis für $\langle S_i \rangle$:

$$\langle S_i \rangle = \tanh \left[\beta \left(\sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle + h_e \right) \right] \quad ,$$

h_e sei das externe Feld. Jedoch kann hier wegen der Zufallskopplungen nicht das Argument der Homogenität verwendet werden. Die $\langle S_i \rangle$ werden sehr stark variieren. Das Ergebnis gilt jedoch unter anderem wegen den folgenden Beziehungen:

- Das lokale Feld ist gegeben durch $h_i = \sum_j J_{ij} S_j + h_e$. Berechne $\overline{\langle h_i \rangle}$. Der Überstrich bezeichnet die Mittelung über die Kopplungen.
- Berechne die Fluktuation $\overline{\left(\langle h_i \rangle - \overline{\langle h_i \rangle} \right) \left(\langle h_j \rangle - \overline{\langle h_j \rangle} \right)}$.

Vernachlässige hierzu Korrelationen zwischen den x_{ij} und den $\langle S_i \rangle$ und benutze folgende Definitionen:

$$m = \frac{1}{N} \sum_j \langle S_j \rangle \quad \leftrightarrow \quad \bar{m}, \quad q = \frac{1}{N} \sum_j \langle S_j \rangle^2 \quad \leftrightarrow \quad \bar{q} \quad .$$

Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, dass weitere Berechnungen zu den selbstkonsistenten Lösungen

$$m = \int \frac{dz}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2} \tanh[\beta(J_0 m + h_e + \sqrt{q}z)]$$

$$q = \int \frac{dz}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2} \tanh^2[\beta(J_0 m + h_e + \sqrt{q}z)]$$

führen, wobei z eine unabhängige gaußverteilte Zufallsvariable ist. Diese 2 Gleichungen mit 2 Unbekannten beschreiben die Thermodynamik des hier betrachteten Spin-Glases.

- Betrachten Sie ein eindimensionales Ising-System aus N Spins mit periodischen Randbedingungen $\sigma_{N+1} = \sigma_1$ und einem Magnetfeld H .

- a) Geben Sie den Hamiltonoperator dieses Systems an und bestimmen Sie daraus die Zustandssumme.
- b) Die Zustandssumme lässt sich vereinfachen, wenn man eine Darstellung mit Spinmatrizen verwendet. Die Matrixelemente M_{ij} seien dabei wie folgt definiert:

$$\sigma_i M \sigma_{i+1} := \exp \left(\beta \left(J \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \mu H (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right) \right). \quad (6.73)$$

Nutzen Sie diese Darstellung, um die Zustandssumme zu vereinfachen und zeigen Sie: $Z(H, T, N) = Sp(M^N)$.

- c) Mit Hilfe der Eigenwerte von M lässt sich Z exakt berechnen. Wann ist M diagonalisierbar? Wie lauten die Eigenwerte μ_1 und μ_2 von M und was folgt daraus für Z unter Berücksichtigung von Teil b)?
- d) Geben Sie mit Hilfe Ihres Ergebnisses aus Teil c) die freie Energie $F(H, T, N)$ des Systems an. Berechnen Sie die Magnetisierung m durch geeignetes Differenzieren der freien Energie und zeigen Sie, daß im Falle verschwindender Magnetfeldstärke auch die Magnetisierung des Systems vollständig verschwindet.

5. Verfeinerung der Molekularfeldnäherung

Man kann die mean field Näherung verfeinern, indem man anstelle eines einzelnen Spins in einem effektiven Feld einen ganzen Cluster von Spins betrachtet. Den zentralen Spin des Clusters betrachtet man exakt, seine Nachbarn hingegen werden durch das effektive Feld h'_{eff} beschrieben:

$$H = -h\sigma_0 - J \sum_{i=1}^k \sigma_0 \sigma_i - (h - h'_{eff}) \sum_{i=1}^k \sigma_i \quad (6.74)$$

mit der Zustandssumme

$$Z = \sum_{\sigma_0 = \pm 1} \sum \exp \left[\alpha \sigma_0 + (\alpha + \alpha') \sum_{i=1}^k \sigma_i + \gamma \sum_{i=1}^k \sigma_0 \sigma_i \right] \quad (6.75)$$

$$\text{wobei } \alpha := h/kT, \alpha' := h'_{eff}/kT \quad \text{und} \quad \gamma := J/kT. \quad (6.76)$$

Bestimmen Sie analog zur Vorlesung aus der Selbstkonsistenz $\langle \sigma_0 \rangle = \langle \sigma_i \rangle$ das effektive Feld h'_{eff} für den Fall spontaner Magnetisierung ($h \rightarrow 0$).

Hinweis: Berechnen Sie den Mittelwert $\langle \sigma_i \rangle$ durch geeignetes Differenzieren der Zustandssumme und benutzen Sie eine Taylorentwicklung für α' , um die Selbstkonsistenzbedingung zu lösen.

6. Freie Spins im Magnetfeld

Betrachten Sie ein System aus freien Spins im Magnetfeld. Die Zustandssumme ist in diesem Fall gegeben durch

$$Z = \sum_{m=-s}^s e^{-\beta g \mu_B B m}. \quad (6.77)$$

- a) Zeigen Sie, dass man die obige Zustandssumme in folgender Form schreiben kann:

$$Z = \frac{\sinh(c)}{c(s + \frac{1}{2})} \sinh\left(\frac{c}{2}\right) \quad (6.78)$$

mit

$$c = \beta \mu_B g B \quad (6.79)$$

und geben Sie damit einen Ausdruck für die freie Energie des Systems an.

- b) Benutzen Sie wieder die ursprüngliche Definition von Z und zeigen Sie nun, dass sich das mittlere magnetische Moment aus der Ableitung der freien Energie nach der Magnetfeldstärke wie folgt ergibt:

$$\langle \mu_Z \rangle = -\frac{\partial F}{\partial B}. \quad (6.80)$$

7. Molekularfeldnäherung

- a) Benutzen Sie die Ergebnisse aus 8 und die folgende Definition der *Brillouin-funktionen*, um einen Ausdruck für das mittlere magnetische Moment $\langle \mu_Z \rangle$ von zunächst freien Spins im Magnetfeld abzuleiten.

$$B_j(z) := \frac{2j+1}{2j} \coth\left(\frac{2j+1}{2j} z\right) - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{1}{2j} z\right) \quad (6.81)$$

- b) Betrachten Sie nun ein Gitter von Spins, die miteinander wechselwirken können. Der Hamiltonoperator dieses Systems lautet

$$H = -\sum_j g \mu_B \vec{S}_j \cdot \vec{B} - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_i \quad (6.82)$$

und kann mit Hilfe eines effektiven Magnetfeldes durch die Näherung $\vec{S}_j = \langle \vec{S}_j \rangle = \langle \vec{S} \rangle$ wieder in die Form von Aufgabe gebracht werden. Dies

ist die in der Vorlesung besprochene *Molekularfeldnäherung*. Führen Sie diese hier durch und berechnen Sie mit den Ergebnissen für freie Spins den Erwartungswert $\langle \vec{S}_Z \rangle$. Verwenden Sie dazu wieder die Brillouinfunktionen.

8. **Entropie von Spinsystemen** Zeigen Sie, daß die Entropie eines Spinsystems wie folgt lautet:

$$S = k \ln(Z) - \frac{B}{T} M. \quad (6.83)$$

Hinweis: Schreiben Sie dazu zunächst die Entropie als Ableitung der freien Energie F und benutzen Sie dann die Tatsache, daß die Zustandssumme eine Funktion von B/T ist:

$Z = Z(B/T)$. Verwenden Sie außerdem das Ergebnis $M = N \langle \mu_Z \rangle = -\frac{\partial F}{\partial B}$ aus Aufgabe b).

9. **Wärmekapazität bei konstantem Magnetfeld** Berechnen Sie die spezifische Wärmekapazität c_V mit Hilfe des Ergebnisses aus 8 durch geeignetes Differenzieren. Zeigen Sie weiter, daß c_V nur vom Verhältnis B/T abhängt. Verwenden Sie dazu die Tatsache, daß M selbst nur Funktion von B/T ist.

10. **Spinglas** Betrachte etwa ein nichtmetallisches Spinglas

$$\text{En}_x \text{Si}_{1-x}.$$

Dies ist eine statische Besetzung eines kubisch flächenzentrierten Gitters (En magnetisch, Si unmagnetisch). Ein solches *Spinglas* kann durch ein *Edwards-Anderson-Modell*

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{EA} &= - \sum_{i \neq j} J_{ij} s_i s_j - H \sum_i s_i, \quad s_i = \pm 1, \\ P(J_{ij}) &\sim e^{J_{ij}^2} \end{aligned}$$

beschrieben werden. Gesucht ist der Grundzustand dieses Spinglas.

7 Phasenübergänge

7.1 Phasendiagramme

Das Phasendiagramm zeigt die Existenzbereiche der Phasen eines Stoffes in Abhängigkeit von thermodynamischen Parametern. Das einfachste Phasendiagramm erhält man für eine symmetrische binäre Mischung oder für das Ising-Modell mit der up-down-Symmetrie. Ein Phasendiagramm für diesen Fall ist in der Figur gezeigt.

Ein ähnliches, wenn auch invertiertes Diagramm ergibt sich, wenn molekular einheitliche Polymere in einem niedermolekularen Solvens gelöst werden.

Als weiteres Beispiel betrachten wir Kohlendioxid. Hier liegt der Tripelpunkt mit 5,81 bar weit oberhalb des Atmosphärendrucks. Die zugehörige Temperatur beträgt -57°C . Flüssig ist Kohlendioxid unter Normaldruck nicht existenzfähig, sondern nur unter erhöhtem Druck.

Ein weiteres typisches Phasendiagramm ist in der folgenden Figur 7.4 gezeigt. An den Phasengrenzen im $p - T$ -Diagramm können jeweils zwei Phasen koexistieren. Am Tripelpunkt ($p_{\text{tr}} T_{\text{tr}}$) koexistieren drei Phasen, und am kritischen Punkt ($p_c T_c$) verschwindet der Unterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Phase.

Betrachten wir das Gleichgewicht zwischen einer Phase i und einer Phase j . Die Koexistenzkurve im $p - T$ -Diagramm sei

$$p = p_{ij}(T). \quad (7.1)$$

Da zwischen beiden Phasen Teilchen ausgetauscht werden können, müssen die chemischen Potentiale gleich sein

$$\mu_i(T, p_{ij}(T)) = \mu_j(T, p_{ij}(T)). \quad (7.2)$$

Beim Übergang von ΔN_{ij} Teilchen aus der Phase i in die Phase j tritt eine "latente Wärme" ΔQ_{ij} auf

$$\Delta Q_{ij} = T \left\{ - \left(\frac{\partial S_i}{\partial N} \right)_{T,p} + \left(\frac{\partial S_j}{\partial N} \right)_{T,p} \right\} \Delta N_{ij}$$

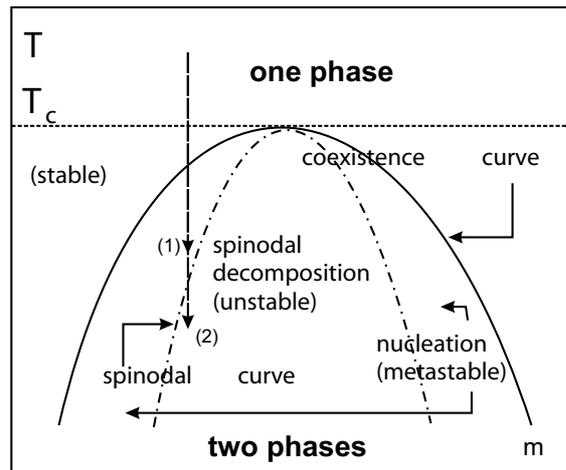


Abbildung 7.1: Einfaches Phasendiagramm für eine symmetrische Mischung von zwei Komponenten (auch Ising-Modell)

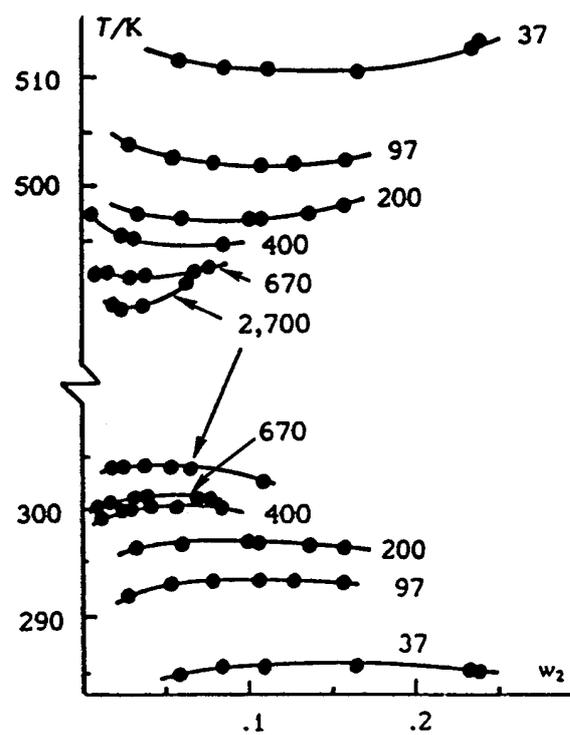


Abbildung 7.2: Tief- und Hochtemperaturentmischungskurven im System Cyclohexan/Polystyrol. Auf der x-Achse ist der Gewichtsbruch für Polystyrol angegeben.

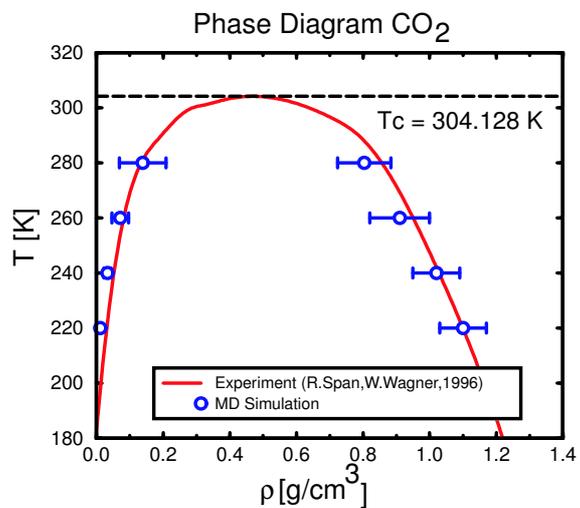


Abbildung 7.3:

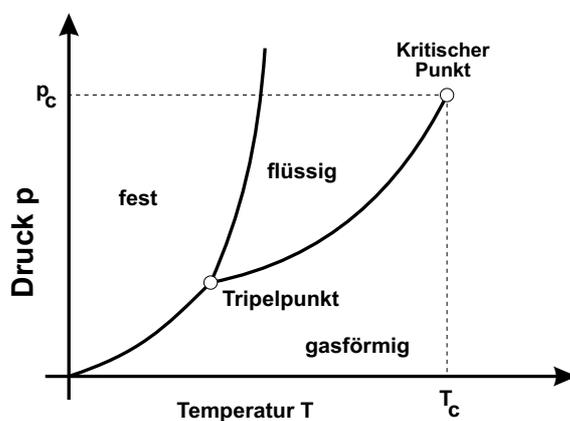


Abbildung 7.4: Typisches Phasendiagramm mit kritischem Punkt und Triplepunkt

$$= T \left\{ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_p \right\} \Delta N_{ij} \quad , \quad (7.3)$$

wobei für den Druck (7.1) einzusetzen ist. Die zweite Gleichung folgt aus der ersten dadurch, dass Entropie und chemisches Potential als erste Ableitungen der freien Enthalpie (4.83) auftreten. Differentiation von (7.2) entlang der Phasengrenze liefert

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_p = - \left\{ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial p} \right)_T \right\} \frac{dp_{ij}(T)}{dT} \quad . \quad (7.4)$$

Die Ableitungen der chemischen Potentiale nach dem Druck können aber aus der Duhem-Gibbs-Relation ($SdT - Vdp + Nd\mu = 0$) berechnet werden

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = \frac{V_i}{N_i} \quad . \quad (7.5)$$

Damit erhalten wir die **Clausius-Clapeyron-Gleichung**

$$\Delta Q_{ij} = -T \frac{dp_{ij}(T)}{dT} \Delta V_{ij} \quad , \quad (7.6)$$

die einen Zusammenhang zwischen latenter Wärme ΔQ_{ij} , Volumenänderung ΔV_{ij} und Steigung der Phasengrenze im $p - T$ -Diagramm liefert.

Im Gasraum über einer Flüssigkeit stellt sich unabhängig von V der Sättigungsdruck (Dampfdruck) ein, der von T abhängt (Dampfdruckkurve) Die obige Gleichung kann man benutzen, um näherungsweise die **Dampfdruckkurve** (Sublimationskurve) zu berechnen.

Wir vernachlässigen das Volumen der Flüssigkeit (feste Phase) gegenüber dem der Gasphase und nehmen an, dass für die Energie der Flüssigkeit lediglich die Bindungsenergie wichtig ist

$$E_f = -\epsilon N \quad \epsilon > 0. \quad (7.7)$$

Die Gasphase wird als ideales Gas nicht wechselwirkender Teilchen angesehen (4.103-4.108). Beide Annahmen gelten nicht in der Nähe des kritischen Punktes, sind aber sonst relativ gut erfüllt.

Damit kann die latente Wärme durch Integration des ersten Hauptsatzes berechnet werden

$$\begin{aligned} \Delta Q_{fg} &= \Delta E_g - \Delta E_f + p_{fg} \left\{ \delta V_g - \Delta V_f \right\} \\ &\approx \left\{ \frac{3}{2} k_B T + \epsilon + k_B T \right\} \Delta N. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Für die Dampfdruckkurve erhält man (7.6)

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{\frac{5}{2}k_B T + \epsilon}{k_B T^2} p(T) \quad , \quad (7.9)$$

und damit wird

$$p(T) = A T^{\frac{5}{2}} e^{-\epsilon/k_B T}. \quad (7.10)$$

Aus (4.67) und (7.7) erhält man $\mu_{fl} = -\epsilon$. Da die chemischen Potentiale der flüssigen und gasförmigen Phase gleich sein müssen, und da (7.10) auch die Zustandsgleichungen des Gases (4.108) erfüllen muss, ist die zunächst unbestimmte Integrationskonstante A durch (4.109) gegeben.

Damit lässt sich die Bindungsenergie aus der Dampfdruckkurve, wenigstens näherungsweise, experimentell bestimmen.

Beispiel 7.1.1 (Einfache Phasenregel)

Für eine binäre Mischung aus A und B Atomen mit Konzentrationen c_A und c_B berechnet sich in Molekularfeld-Näherung die Zwei-Phasen-Koexistenzlinie durch

MAPLE 7.1.1

```
> restart;
> cb:= 1 - ca;
> m:= ca - cb;
> t:=m/(ln((1+m)/(1-m)));
> plot(t,ca=0..1.0,color=black);
```

welches ein zum Ising Modell ähnliches Ergebnis liefert

Nach dieser Diskussion über *einfache* Phasendiagramme sprengt es den Rahmen einer Einführung in die theoretische Physik, über komplizierte Situationen zu sprechen. Dennoch soll nicht verheimlicht werden, dass bei vielen Stoffen bzw. Stoffkombinationen erheblich komplexere Situationen vorliegen. Als Beispiel sei hier das Phasendiagramm für das System aus Polystrol und CO_2 in Figure 7.5 genannt.

Nach dieser allgemeinen Diskussion über die Phasengrenzen wollen wir uns das Zwei-Phasengebiet etwas genauer anschauen. In Abbildung 7.2 haben wir den Bereich der thermodynamisch stabilen Zustände durch die Koexistenzkurve von den thermodynamisch metastabilen, bzw. thermodynamisch instabilen Zuständen getrennt. Betrachten wir nun den Fall, dass ein System aus einem thermodynamisch stabilen Zustand, in einen der instabil, bzw. metastabil ist, gebracht wird. Dies ist in Abbildung 7.10 angedeutet. Dieser sogenannte Quench kann auf verschiedene Weise erfolgen. Er kann etwa durch das

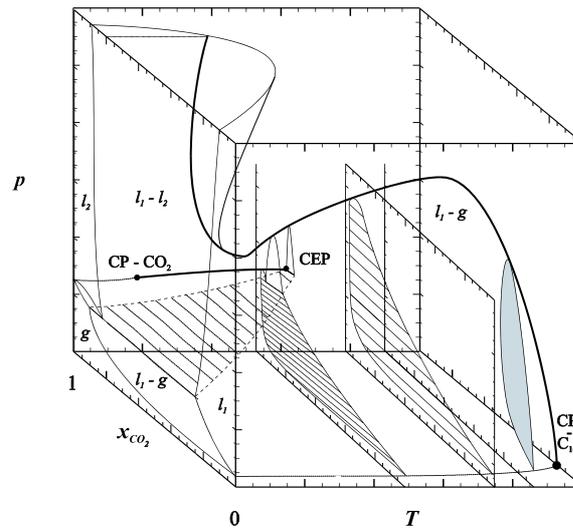


Abbildung 7.5: Phasendiagramm für das System Polystyrol-CO₂

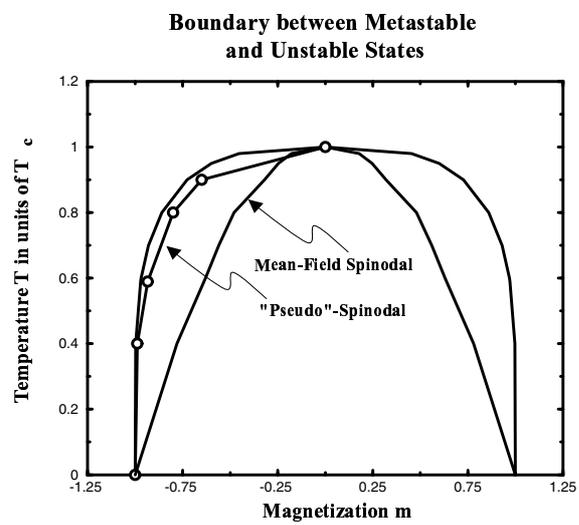


Abbildung 7.6:

schnelle Ändern der Temperatur erfolgen oder durch das Einschalten eines magnetischen Feldes.

Als erstes wollen wir den Fall betrachten, bei dem der Quench in den Bereich zwischen der Koexistenzkurve und der Spinodale gemacht wird. Wir hatten diesen Bereich als metastabil gekennzeichnet, da die freie Energie dort kein absolutes Minimum besitzt. Es existiert dort lediglich ein relatives Minimum mit einer bestimmten Barrierenhöhe, die den metastabilen Minimalwert von dem des absoluten Minimums trennt. Experimentell stellt man fest, dass dieser metastabile Zustand durch Fluktuationen abgebaut wird. Diese Fluktuationen sind Tröpfchen. Wir können versuchen diesen Abbau des metastabilen Zustandes durch die Tröpfchen durch die Keimbildungstheorie zu verstehen. Diese Theorie geht auf Becker und Döring zurück und ist im wesentlichen eine Raten Theorie.

In der einfachsten Formulierung nehmen wir an, dass anfänglich keine Konzentrationsfluktuationen im System seien. Das System sei homogen mit einer bestimmten freien Energie. Diese freie Energie entspricht nun dem metastabilen Zustand. Das System ist bezüglich seiner Parameter nicht in einem Gleichgewichtszustand und versucht nun, durch Konzentrationsfluktuationen in den Gleichgewichtszustand zu gelangen.

Beispiel 7.1.2 (Keimbildung)

Sei n_s die Anzahl der Tröpfchen der Größe s , R_s die Rate der Kondensation von Atomen für Tröpfchen der Größe s und R'_s die Abdampftrate. Die Rate J_s (pro Einheitsvolumen), mit der Tröpfchen der Größe s zu $s + 1$ wachsen ist, durch

$$J_s = R_s n_s - R'_{s+1} n_{s+1} \quad (7.11)$$

gegeben. Daraus folgt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial n_s}{\partial t} = J_{s-1} - J_s \quad s \geq 2 \quad (7.12)$$

und im stationären Fall

$$J := J_1 = J_2 = \dots \quad (7.13)$$

heißt J **Keimbildungsrate**. $s = 0$ ist eine Quelle und jedes Tröpfchen, welches größer als eine kritische Größe (s^*) anwächst, wird aus dem System genommen. Dann folgt

$$J = \left(\int \frac{ds}{n_s R_s} \right)^{-1} \quad (7.14)$$

Nehmen wir an, dass

$$n_s \propto e^{\Delta F/k_B T} \quad (7.15)$$

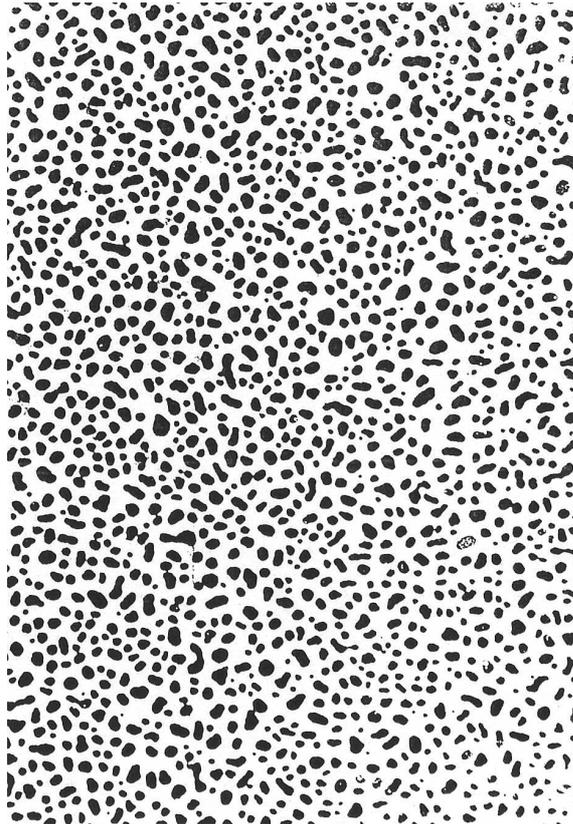


Abbildung 7.7: Die Abbildung zeigt die Keimbildung in einem System

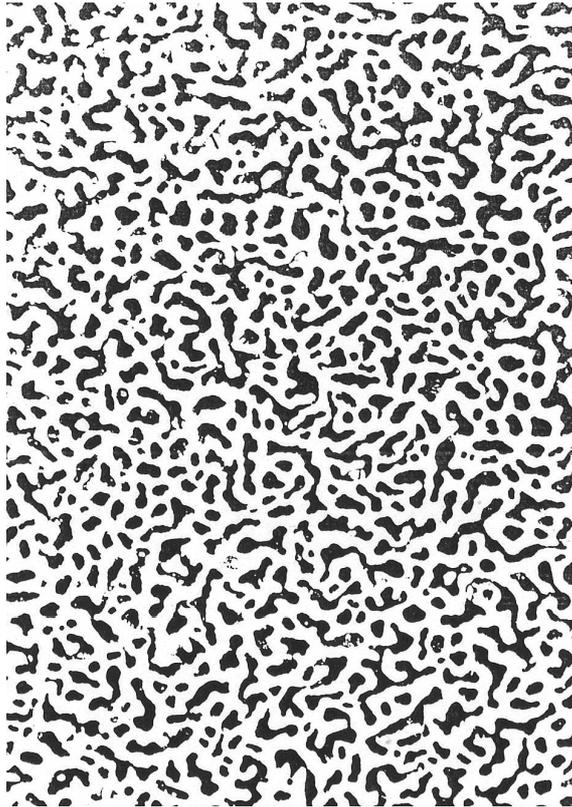


Abbildung 7.8: Die Abbildung zeigt die spinodale Entmischung in einem System

D.h., es handelt sich um ein Gas von Tröpfchen, die nicht miteinander wechselwirken. Dann folgt

$$J \propto n_s^* \propto e^{-4\frac{r^3}{27h^2}} \quad (7.16)$$

in Einheiten, die für das Ising-Modell gelten.

7.2 Kritische Phänomene

Kritische Punkte findet man nicht nur beim flüssig-gasförmigen Phasenübergang, etwa in der Van der Waals-Gleichung, sondern auch bei Magneten, Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergängen, Supraleitung und anderen Phasenübergängen. Das Verhalten der jeweiligen Systeme in der Nähe des kritischen Punktes ist dabei sehr ähnlich.

Wir untersuchen zunächst die Umgebung des kritischen Punktes im Rahmen der Van der

Tabelle 7.1: Kritische Temperatur und kritischer Druck für verschiedene Gase

Stoff	T_c (C)	P_c (at)
Helium (He)	-267,95	2,34
Kohlendioxid (CO_2)	75,27	31,0
Wasserdampf (H_2O)	374,2	225,5
Luft	-140,73	38,5

Waals-Theorie. Am kritischen Punkt T_c, p_c, V_c gilt

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c, N} &= -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T_c, N} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c, N} &= -\left(\frac{\partial^3 F}{\partial V^3}\right)_{T_c, N} = 0. \end{aligned} \quad (7.17)$$

Wir entwickeln die freie Energie (4.130) nach Potenzen von

$$\Delta\rho = \rho - \rho_c = \frac{N}{V} - \frac{N}{V_c} \quad (7.18)$$

und erhalten

$$\begin{aligned} F &= F_{\text{vdW}}(T, N, V_c) - p_0(T) (V - V_c) + \frac{1}{2} a N (T - T_c) \Delta\rho^2 \\ &\quad + \frac{1}{3} b N (T - T_c) \Delta\rho^3 + \frac{1}{4} u N \Delta\rho^4. \end{aligned} \quad (7.19)$$

Die verschiedenen Parameter, insbesondere a, b und u , sind durch die Virialkoeffizienten b_0 und b_1 bestimmt. Wir interessieren uns für $|T - T_c| \sim \Delta\rho^2$. Damit kann der Beitrag proportional zu b für die folgende Diskussion gegenüber dem vorangehenden, proportional zu a und dem folgenden, proportional zu u , vernachlässigt werden.

Damit erhält man für die Isothermen

$$p(T, \rho) = p_0(T) + \rho_c^2 \{ a (T - T_c) \Delta\rho + u \Delta\rho^3 \} \quad (7.20)$$

und speziell für die kritische Isotherme

$$p(T_c, \rho) = p_c + \rho_c^2 u \Delta\rho^3. \quad (7.21)$$

Die Kompressibilität bei der kritischen Dichte ist für $T > T_c$

$$\kappa^{-1}(T, \rho_c) = -V \frac{\partial p}{\partial V} = \rho \frac{\partial p}{\partial \rho} = a \rho_c^3 (T - T_c) \quad (7.22)$$

$\kappa(T, \rho_c)$ divergiert also am kritischen Punkt.

Zur Berechnung der Eigenschaften für $T < T_c$ benötigt man zunächst die Maxwell- oder Doppeltangenten-Konstruktion. Vernachlässigt man b in (7.19), ist $F + (V - V_c) p_0$ eine gerade Funktion von $\Delta\rho$, und die Dichte bei Koexistenz ist durch die Minima von $F + (V - V_c) p_0$ gegeben, also

$$(T - T_c) a \Delta\rho + u \Delta\rho^3 = 0; \quad \Delta\rho = \pm \sqrt{(T_c - T) a / u}. \quad (7.23)$$

Die Kompressibilität an der Koexistenzkurve ist

$$\begin{aligned} \kappa^{-1} &= \rho_c^3 \{ (T - T_c) a + 3 u \Delta\rho^3 \} \\ &= 2 a \rho_c^3 (T_c - T). \end{aligned} \quad (7.24)$$

Damit ist die Kompressibilität auch unterhalb von T_c endlich, divergiert aber, wenn man sich dem kritischen Punkt nähert.

Die spezifische Wärme ist

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right). \quad (7.25)$$

Für $T > T_c$ und $V = V_c$ trägt nur $F_{\text{vdW}}(T, N, V_c)$ in (7.19) bei. Für $T < T_c$ muß jedoch $\Delta\rho$ entsprechend (7.23) berücksichtigt werden. Damit erhält man

$$\begin{aligned} C_{V_c} &= C_{\text{reg}}(T) = -T \left(\frac{\partial^2 F_{\text{vdW}}(T)}{\partial T^2} \right) & T > T_c \\ &= C_{\text{reg}}(T) + \frac{1}{2} N \frac{a^2}{u} T & T < T_c. \end{aligned} \quad (7.26)$$

Die spezifische Wärme hat also eine Unstetigkeit am kritischen Punkt.

Ganz entsprechend kann man die freie Energie eines Magneten in der Nähe des kritischen Punktes (Curie-Punkt) entwickeln

$$F(T, N, M) = F_0(T, N) + \frac{1}{2} a (T - T_c) N (M/N)^2 + \frac{1}{4} u N (M/N)^4 + \dots \quad (7.27)$$

Dabei ist M die Magnetisierung. Ungerade Terme treten dabei aufgrund der Symmetrie nicht auf. Die vorangehenden Rechnungen können direkt auf den Magneten übertragen werden, wobei $\Delta\rho$ durch M/N , $p - p_c$ durch das Magnetfeld B und κ_T durch die isotherme Suszeptibilität χ_T zu ersetzen sind.

Beispiel 7.2.1 (Berthelot-Gleichung)

Neben der Van-Der-Waals-Zustandsgleichung wurde von Berthelot eine andere molekulare Zustandsgleichung vorgeschlagen

$$P = \frac{8T}{3v - 1} - \frac{3}{Tv^2} \quad (7.28)$$

Wir wollen hierzu die kritischen Exponenten berechnen.

MAPLE 7.2.1

```

> restart;
> P:=(v,T)->8*T/(3*v-1)-3/(T*v^2);
> p1:=(nu,epsilon)=P(1+nu,1+epsilon)-1;
> aux:=series(8*(1+epsilon)/(2+3*nu)-3/(1+epsilon)/(1+nu)^2-1,
              nu=0,4):aux;
> aux1:=(epsilon)->3+4*epsilon-3/(1+epsilon)+(-6-6*epsilon+
        6/(1+epsilon))*nu
        +(-9*1/(1+epsilon)+9+9*epsilon)*nu^2 +(12*1/(1+epsilon)-
        27/2-27/2*epsilon)*nu^3;
> aux2:=series(aux1(epsilon),epsilon=0,2);

```

Wir erhalten nun eine vereinfachte Zustandsgleichung mit dem kritischen Punkt $\epsilon = 0$. Da die Kurve symmetrisch ist, muss der Gas- und Flüssigkeitsanteil gleich sein: $v_g = -v_l = v$. Daraus können wir den kritischen Exponenten β bestimmen.

MAPLE 7.2.2

```

> p:=(nu,epsilon)->-3/2*nu^3+(7-12*nu)*epsilon;
> d1:=(nu,epsilon)->subs(y=nu,diff(p(y,epsilon),y)): d1(nu,epsilon);
> solve(p(v,epsilon)= p(-v,epsilon),v);

```

Also $\beta = 1/2$ und für den Exponenten δ erhalten wir

MAPLE 7.2.3

```

> P1:=(rho,T)->8*T*rho/(3-rho)-3*rho^2/T;
> P1(1+xi,1);
> series(8*(1+xi)/(2-xi)-3*(1+xi)^2,xi=0);

```

den Wert $\delta = 3$.

7.2.1 Korrelationsfunktion

Zum besseren Verständnis der Vorgänge in der Nähe eines kritischen Punktes untersuchen wir das Verhalten der Korrelationsfunktion. Dazu benutzen wir die sogenannte “mittlere Feld”- oder “Molekularfeld”-Näherung. Es sei $\hat{n}(r)$ die Dichte am Ort r und $\rho = \langle \hat{n}(r) \rangle$ die mittlere Dichte. Dann ist

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{n}(r)\hat{n}(r') \rangle^c &= \langle \hat{n}(r)\hat{n}(r') \rangle - \rho^2 \\
 &= \sum_{ij} \langle \delta(r-r_i)\delta(r'-r_j) \rangle - \rho^2 = \rho\delta(r-r') + g(r-r').
 \end{aligned}
 \tag{7.29}$$

Wie wir gesehen hatten, ist die isotherme Kompressibilität

$$\begin{aligned}\kappa_T &= \frac{1}{k_B T \rho^2} \int \langle \hat{n}(r) \hat{n}(0) \rangle^c d^3 r \\ &= \frac{1}{k_B T \rho} + \frac{1}{k_B T \rho^2} \int g(r) d^3 r \quad .\end{aligned}\quad (7.30)$$

Da am kritischen Punkt die Kompressibilität divergiert, die Dichte ρ aber endlich bleibt, muss die Reichweite der Korrelationen divergieren.

Wir betrachten ein Gas in einem schwachen räumlich inhomogenen Feld, welches durch ein Potential $\varphi(r)$ gegeben ist. Damit ist die Hamiltonfunktion

$$H_\varphi = H + \sum_i \varphi(r_i) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} W(r_i - r_j) + \sum_i \varphi(r_i) \quad (7.31)$$

und die Dichte, in Gegenwart des Feldes,

$$\langle \hat{n}(r) \rangle_\varphi = \sum_i \frac{\text{Tr} \delta(r - r_i) e^{-\beta(H + \sum_j \varphi(r_j))}}{\text{Tr} e^{-\beta(H + \sum_j \varphi(r_j))}} \quad (7.32)$$

Für ein kleines äußeres Potential erhält man in erster Ordnung

$$\begin{aligned}\delta \langle \hat{n}(r) \rangle_\varphi = \langle \hat{n}(r) \rangle_\varphi - \rho &\approx -\beta \sum_j \left\{ \langle \delta(r - r_i) \sum_j \varphi(r_j) \rangle - \rho \sum_j \langle \varphi(r_j) \rangle \right\} \\ &= -\beta \rho \left\{ \varphi(r) + \int' g(r - r') \varphi(r') d^3 r' \right\} \quad .\end{aligned}\quad (7.33)$$

Wir wollen den Effekt der Wechselwirkung $W(r_i - r_j)$ wenigstens näherungsweise berücksichtigen. Auf ein herausgegriffenes Teilchen i wirkt neben dem Potential $\varphi(r_i)$ auch das Potential der Wechselwirkung mit den anderen Teilchen

$$\varphi_{\text{eff}}(r_i) = \varphi(r_i) + \sum_j W(r_i - r_j). \quad (7.34)$$

Die Näherung besteht nun darin, dass dieses Potential durch ein gemittelttes Potential ersetzt wird, wobei über die Positionen der Teilchen j gemittelt wird. Dabei sind nur die Abweichungen von der homogenen Dichte $\delta \langle \hat{n}(r) \rangle_\varphi$ zu berücksichtigen, da die Wechselwirkung im Fall homogener Dichte bereits in die van-der-Waals-Gleichung eingegangen ist. Damit ist

$$\bar{\varphi}_{\text{eff}}(r) = \varphi(r) + \int W(r - r') \delta \langle \hat{n}(r') \rangle_\varphi d^3 r' \quad . \quad (7.35)$$

Die Dichte ist in dieser Näherung

$$\delta \langle \hat{n}(r) \rangle_\varphi = -\beta \rho \bar{\varphi}_{\text{eff}}(r) \quad . \quad (7.36)$$

Setzt man dies mit (7.35) in (7.33) ein, erhält man

$$\begin{aligned}\delta\langle n(r) \rangle_\varphi &= -\beta\rho\varphi(r) - \beta\rho \int g(r-r')\varphi(r')d^3r' \\ &= -\beta\rho\varphi(r) + \beta^2\rho^2 \int W(r-r')\varphi(r')d^3r' \\ &\quad + \beta^2\rho^2 \int W(r-r')g(r'-r'')\varphi(r'')d^3r'd^3r'' \quad . \quad (7.37)\end{aligned}$$

Dies muss aber für beliebige äußere Potentiale $\varphi(r)$ gelten, und man erhält damit eine Integralgleichung für die Korrelationsfunktion:

$$\begin{aligned}g(r-r') &= -\beta\rho W(r-r') \\ &\quad - \beta\rho \int W(r-r'')g(r''-r')d^3r'' \quad . \quad (7.38)\end{aligned}$$

Die Wechselwirkung habe eine Reichweite ξ_0 . Wir interessieren uns speziell für Abstände $|r-r'| \gg \xi_0$ und entwickeln $g(r''-r')$ um $r-r'$

$$\begin{aligned}g(r''-r') &= g(r-r') + \sum_\alpha (r''_\alpha - r_\alpha) \frac{\partial}{\partial r_\alpha} g(r-r') \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (r''_\alpha - r_\alpha)(r''_\beta - r_\beta) \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} g(r-r') + \dots \quad (7.39)\end{aligned}$$

Dies können wir in (7.38) einsetzen. Dabei treten folgende Integrale auf

$$\begin{aligned}\int W(\bar{r})d^3\bar{r} &= -W_0 = -2b_1k_B \\ \int \bar{r}_\alpha W(\bar{r})d^3\bar{r} &= 0 \\ \int \bar{r}_\alpha \bar{r}_\beta W(\bar{r})d^3\bar{r} &= -\delta_{\alpha\beta}W_2 = -\delta_{\alpha\beta}\xi_0^2W_0 \quad . \quad (7.40)\end{aligned}$$

Damit erhält man nun für die Korrelationsfunktion die Differentialgleichung

$$g(r) = -\beta\rho W(r) + \beta\rho W_0 g(r) + \frac{1}{2}\beta\rho W_2 \Delta g(r) \quad , \quad (7.41)$$

wobei $\Delta = \partial^2/\partial r^2 + \frac{2}{r}\partial/\partial r$ zu verwenden ist. Diese Gleichung hat für große Abstände $r \gg \xi_0$ die Lösung

$$g(r) = g_0 \frac{1}{r} e^{-r/\xi} \quad (7.42)$$

mit einer Korrelationslänge

$$\xi^2 = \frac{\xi_0^2}{\frac{T}{2\rho b_1} - 1} \quad . \quad (7.43)$$

Mit der van der Waals-Gleichung (4.131) erhält man für die isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V(\partial p/\partial V)} = \frac{(V/N)^2 - b_0^2}{2k_B b_1} \frac{1}{\frac{T}{2\rho b_1} - (1 - \rho b_0)^2} \quad (7.44)$$

Dabei ist zu beachten, dass in der bisherigen Herleitung der stark abstoßende Anteil der Wechselwirkung nicht hinreichend genau berücksichtigt wurde, und deshalb die Divergenz der Korrelationslänge nicht mit der Divergenz der Kompressibilität zusammenfällt. Eine Behandlung, ähnlich der Herleitung der van-der-Waals-Gleichung, liefert statt (7.43)

$$\xi^2 = \frac{\xi_0^2}{\frac{T}{2\rho b_1} - (1 - \rho b_0)^2}. \quad (7.45)$$

Damit divergiert die Korrelationslänge aber gerade dort, wo in der Van der Waals-Gleichung $(\partial p/\partial V)_T = 0$ ist, also dort, wo die Kompressibilität ebenfalls divergiert. Diese Kurve im $V - T$ - oder $\rho - T$ -Diagramm nennt man "Spinodale". Sie liegt ganz im Koexistenzbereich, geht aber durch den kritischen Punkt. Damit divergiert die Korrelationslänge bei der kritischen Dichte ρ_c und für $T > T_c$ wie

$$\xi = \frac{\frac{2}{3}\xi_0}{\sqrt{(T - T_c)/T_c}} \quad (7.46)$$

und für $T < T_c$ entlang der Koexistenzkurve wie

$$\xi = \frac{\frac{1}{3}\sqrt{2}\xi_0}{\sqrt{(T_c - T)/T_c}}. \quad (7.47)$$

Benutzt man diese Resultate (7.42, 7.46, 7.47) zur Berechnung der Kompressibilität (7.30), erhält man in der Nähe des kritischen Punktes für $\rho = \rho_c$ und $T > T_c$

$$\kappa_T = \frac{6\pi g_0}{\xi_0^2 \rho_c^2} (T - T_c)^{-1}, \quad (7.48)$$

also genau das in (7.22) gefundene Resultat mit

$$g_0 = \xi_0^2/6\pi a. \quad (7.49)$$

Aus der Korrelationsfunktion können wir auch eine verbesserte Abschätzung der spezifischen Wärme erhalten. Ausgangspunkt ist die Relation

$$C_p = \frac{1}{k_B T} \langle (H + pV)^2 \rangle_p^c \quad (7.50)$$

Aus (7.19) erhält man mit

$$E = F + T \frac{\partial F}{\partial T} \quad (7.51)$$

in der Nähe des kritischen Punktes

$$(E + pV) - (E_c + p_cV) \simeq \frac{1}{2}V\rho_cT_c a\Delta\rho^2 + \dots \quad (7.52)$$

Dies legt es nahe, in (7.50) näherungsweise

$$H + pV \simeq E_c + p_cV_c + \frac{1}{2}\rho_cT_c a \int (\hat{n}(r) - \rho_c)^2 d^3r \quad (7.53)$$

zu verwenden. Damit wird für $T > T_c$

$$\begin{aligned} C_p &\simeq \frac{(\rho_cT_c a)^2}{4k_B T_c} V \int \{ \langle \hat{n}^2(r)\hat{n}^2(0) \rangle - \langle \hat{n}^2 \rangle^2 \} d^3r \\ &\simeq \frac{(\rho_cT_c a)^2}{4k_B T_c} V \int g^2(r) d^3r \quad . \end{aligned} \quad (7.54)$$

Setzt man hierin (7.42) und (7.46) ein, erhält man

$$C_p \sim (T - T_c)^{-1/2} \quad , \quad (7.55)$$

also eine Divergenz der spezifischen Wärme am kritischen Punkt in qualitativer Übereinstimmung mit Experimenten. Diese Rechnung geht über die vorherige (Abschnitt 10.1) insoweit hinaus, als jetzt Dichteschwankungen, die ja gerade in der Nähe des kritischen Punktes besonders wichtig werden, wenigstens in einer groben Näherung berücksichtigt wurden. Für $T < T_c$ erhält man eine entsprechende Divergenz.

Beispiel 7.2.2 (Korrelationslänge für das Ising Modell)

Betrachten wir nun die Korrelationsfunktion für das Ising Modell (hier zunächst für das exakt lösbare ein-dimensionale Modell). Sei

$$M = S^{-1}D^{N-1}S \quad (7.56)$$

vgl. oben. Dann folgt für die Korrelation zwischen einem Spin i und j

$$\langle s_i s_j \rangle = \frac{1}{Z} \sum_s s_i s_j e^{-\beta H} \quad (7.57)$$

$$= \frac{M_{00} - M_{10} - M_{01} + M_{11}}{M_{00} + M_{01} + M_{10} + M_{11}} \quad (7.58)$$

$$= (\tanh K)^{|i-j|} \quad (7.59)$$

Da $\tanh K < 1$ folgt, dass die Korrelationen exponentiell abfällt, mit einer Korrelationslänge

$$\xi = (-\log \tanh K)^{-1} \quad . \quad (7.60)$$

Wir kommen nun noch einmal auf die Markovprozesse zurück und untersuchen die Korrelation bzgl. der Zeit, die am kritischen Punkt herrscht. Dazu bedarf es einiger Definitionen Sei $f = \{f(x)\}_{x \in S} \rightarrow \mathbb{R} \in L^2_\pi$ und \mathcal{P} eine stationäre Markov-Kette mit stationärer Verteilung π . Dann ist $\{f_t\} := \{f(X_t)\}$ ein stationärer stochastischer Prozess. Wir definieren

Definition 7.2.1

1. $\mu_f := \langle f_t \rangle = \sum_x f(x)\pi_x$ (**Mittelwert**)
2. $C_{ff}(t) := \langle f_s f_{s+t} \rangle - \mu_f^2 = \sum_{x,y} f(x) \left[\pi_x \phi_{xy}^{(|t|)} - \pi_x \pi_y \right] f(y)$
heißt **nicht normierte Autokorrelationsfunktion**.
3. $\phi_{ff}(t) := C_{ff}(t)/C_{ff}(0)$
heißt **normierte Autokorrelationsfunktion**.
4. $\tau_{exp,f} := \lim_{t \rightarrow \infty} \sup \frac{t}{-\log |\phi_{ff}(t)|}$
heißt die **exponentielle Autokorrelationszeit**.
5. $\tau_{exp} := \sup_f \tau_{exp,f}$
ist die **Relaxationszeit der langsamsten Mode**.
6. $\tau_{int,f} := \frac{1}{2} \sum_{t=-\infty}^{\infty} \phi_{ff}(t) = \frac{1}{2} + \sum_{t=1}^{\infty} \phi_{ff}(t)$
heißt die **integrale Autokorrelationszeit**.

Betrachte nun einen Markov-Prozess, bei dem wir f messen. Wir machen n Beobachtungen, dann gilt mit

$$\bar{f} := \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n f_t \quad (7.61)$$

für die Varianz

$$\sigma = \frac{1}{n^2} \sum_{r,s=1}^n C_{ff}(r-s) \quad (7.62)$$

$$= \frac{1}{n} \sum_{t=-(n-1)}^{n-1} \left(1 - \frac{|t|}{n}\right) C_{ff}(t) \quad (7.63)$$

$$\approx \frac{1}{n} 2\tau_{int,f} C_{ff}(0) \quad n \gg \tau \text{ wobei } \phi_{ff}(t) \sim e^{-|t|/\tau} \quad (7.64)$$

D.h., bei einer Monte-Carlo-Simulation oder in einem Experiment führt die Korrelation der Konfigurationen zu einer Verminderung der Genauigkeit:

Anstatt n unabhängigen Beobachtungen erhält man lediglich $n/2\tau_{int,f}$.

Interpretation:

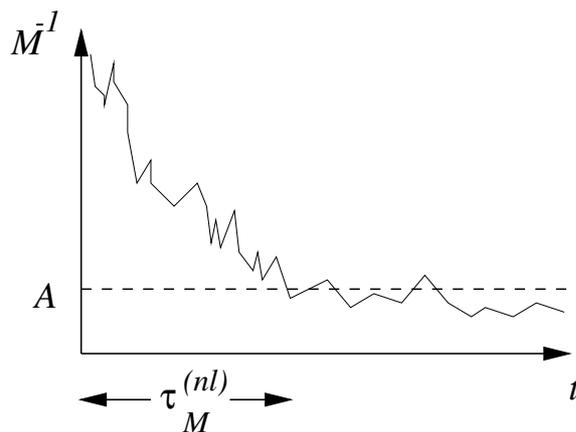


Abbildung 7.9: Nichtlineare Relaxationszeit

- τ_{exp} kontrolliert die Anzahl der Beobachtungen, die man vernachlässigen muss, bevor man beginnt, eine Größe zu zählen.
- τ_{int} kontrolliert die Korrelation während der Beobachtung.

Im thermodynamischen Limes gilt für die intrinsische Relaxationszeit τ

$$\tau \sim \xi^z \sim (1 - T/T_c)^{-\nu z}$$

(Regel $\xi \leftrightarrow L$)

$$\Rightarrow \tau_{\text{max}} \sim L^z \quad (T = T_c)$$

Für den Fall des Ising-Modells erhalten für die Schwankung der Magnetisierung

$$\begin{aligned} \langle (\delta M)^2 \rangle &= \frac{2\tau_{\text{max}}}{t_{\text{obs}}} \left[\langle M^2 \rangle_{T_c} - \langle |M| \rangle_{T_c}^2 \right] \\ &= \frac{2\tau_{\text{max}} \chi'_{\text{max}} k_B T_c}{t_{\text{obs}} L^\alpha} \sim L^{z+\gamma/\nu-d} / t_{\text{obs}} \end{aligned}$$

wegen $L^{z+\gamma/\nu} \approx L^y$ ($d \leq 4$) folgt:

Genauigkeitserhöhung um 10 braucht 10^y mehr Rechenzeit.

Für $T \geq T_c$ ist τ die größte Relaxationszeit.

Für die Autokorrelationsfunktion einer Observablen f gilt nahe des kritischen Punktes

$$\phi_{ff}(t; \beta) \sim |t|^{-a} F((\beta - \beta_c)|t|^b)$$

wobei $\beta = 1/kT$ und $a, b > 0$ Exponenten und F eine geeignete Skalenfunktion (vgl. Anhang). Angenommen, F sei stetig und streng positiv und $F(x)$ schnell abklingend bei $|x| \rightarrow \infty$. Dann gilt

$$\begin{aligned}\tau_{\text{exp},f} &\sim |\beta - \beta_c|^{-1/b} \\ \tau_{\text{int},f} &\sim |\beta - \beta_c|^{-(1-a)/b} \\ \phi_{ff}(t; \beta = \beta_c) &\sim |t|^{-a}\end{aligned}$$

D.h., $\tau_{\text{exp},f}$ und $\tau_{\text{int},f}$ haben verschiedene Exponenten, falls $a \neq 0$. Damit müssten beide Korrelationszeiten in einer Summation beachtet und unterschieden werden.

7.3 Überprüfen Sie Ihr Wissen

Überprüfen Sie die folgenden Aussagen und Fragen:

- —

7.4 Projekte

PROJEKT 7.0 (Leath-Algorithmus)

Physikalische Fragestellung

Der Leath-Algorithmus erzeugt einen Cluster, der einem Cluster aus dem Perkulationsmodell entspricht. Man hat die Möglichkeit, durch Wahl der Besetzungswahrscheinlichkeit den größten Cluster einer Perkulationskonfiguration isoliert zu studieren. Man benötigt demnach nicht einen Algorithmus, der nachträglich aus einer Besetzung des Gitters die Cluster identifiziert.

Das Perkulationsmodell wird zum Studium von geometrischen Eigenschaften von Phasenübergängen zweiter Ordnung verwendet. Hierbei werden mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit p Gitterplätze besetzt. Dabei entstehen Cluster von zusammenhängenden besetzten Plätzen. Ein Cluster wird als eine maximale Zusammenhangskomponente definiert, d.h. zwei besetzte Gitterpunkte gehören zu einem Cluster, wenn sie nächste Nachbarn sind. Gitterpunkte sind dann nächste Nachbarn, wenn ihre Entfernung genau eine Gitterkonstante ist.

Unterhalb eines kritischen Werts p_c treten nur kleine Cluster auf. Genau am kritischen Wert p_c tritt zum ersten Mal, im Limes unendlich großer Systeme, ein Cluster auf (im

Mittel), der durch das gesamte System hindurchgeht. Mit anderen Worten: der Cluster perkoliert durch das System.

Man kann für dieses geometrische Modell Größen analog zur Magnetisierung, Suszeptibilität etc. erklären und wie beim thermischen Phasenübergang analysieren. In der Tat ist eine spezielle Formulierung des Perkulationsmodells dem Ising-Modell für den Ferromagnetismus isomorph.

Das Perkulationsmodell kann auf viele verschiedene physikalische Systeme angewendet werden. Beispiele sind die Gelation von makromolekularen Systemen (Sol-Gel-übergang), die Gewinnung von Öl aus porösem Gestein, wobei das Gestein als perkulierendes System betrachtet wird, das Studium von Fraktalen (der größte Cluster in einer Perkulationskonfiguration ist am Perkulationspunkt ein Fraktal oder die Anomale Diffusion).

Perkolation läßt sich auch unter dem Aspekt der Strukturbildung untersuchen. Dazu betrachtet man einen ausgezeichneten Cluster und formuliert für diesen einen Wachstumsalgorithmus. Das Wachstum des Clusters bricht dabei unterhalb der Perkulationsschwelle p_c nach endlich vielen Zeitschritten ab und führt damit zu kleinen kompakten Clustern. An der Perkulationsschwelle wird ein im Prinzip unendlich großer Cluster, der Perkulationscluster erzeugt. Oberhalb p_c werden ebenfalls unendlich große Cluster erzeugt, die nun jedoch wieder kompakt sind.

Methode

Die Methode, um Perkolation mit Hilfe des Leath-Algorithmus zu studieren, ist die Monte-Carlo-Methode. Hier tritt sie in der einfachsten Weise auf. Jede Konfiguration eines Clusters wird unabhängig voneinander erzeugt (Simple Sampling-Verfahren). Zur Erzeugung einer Konfiguration benutzt man Zufallszahlen. Man erhält dann eine Realisierung eines Clusters aus dem Raum der möglichen, die mit der gegebenen Wahrscheinlichkeit p konsistent sind. Es tritt keinerlei Wichtung der erzeugten Konfigurationen auf. Jede hat das gleiche statistische Gewicht, wenn man Observablen für einen Cluster, z.B. seinen Radius, seine Masse, berechnet.

Algorithmus

Wir nehmen an, dass wir einen Cluster mit N besetzten Plätzen erzeugen wollen. Das Gitter sei der Einfachheit halber ein einfach quadratisches, d.h. jeder Gitterplatz hat genau vier nächste Nachbarn. Die Besetzungswahrscheinlichkeit sei p . Wir starten mit einem besetzten Gitterplatz. Dieser hat genau vier unbesetzte nächste Nachbarn, die potentiell zum Cluster gehören können. Diese Nachbarn werden in eine Liste eingetragen als mögliche Clusterplätze. Nun wird für jeden dieser Plätze aus der Liste eine Zufallszahl gezogen und der Platz mit der Wahrscheinlichkeit p besetzt oder mit der Wahrscheinlichkeit $q = (1 - p)$ unbesetzt gelassen. Es ist nun ein neuer Cluster entstanden. Dieser hat wieder

Gitterplätze, die nächste Nachbarn sind und unbesetzt sind. Diese Liste der unbesetzten Perimeterplätze wird wieder durchgegangen. Der Algorithmus erzeugt dann genau einen Cluster.

Für p kleiner als die Perkulationswahrscheinlichkeit entstehen nur kleine Cluster. Man muss eine Vorkehrung treffen, so dass der Algorithmus terminiert, wenn kein Speicherplatz mehr vorhanden ist, eine vorgegebene Anzahl von besetzten Plätzen erreicht wurde oder nach der Erzeugung der neuen Perimeterliste kein Element ausgewählt wurde (das "Wachstum" des Clusters stoppte, Interpretation als Wachstum von fraktalen Objekten). In dem unten ausgeführten Algorithmus ist nur eine Variante der Terminierung verwirklicht! Ihre Aufgabe besteht unter anderem darin, die anderen Varianten einzuführen.

Algorithm 6 Leath-Algorithmus

```

1: erzeuge eine Liste mit einem besetzten Gitterplatz
2: BesetztCounter = 1
3: erzeuge eine Liste mit den Perimeterplätzen zu den besetzten Plätzen
4: PerimeterCounter = 4
5: while BesetztCounter < N do
6:   PerimeterSite = 0
7:   while PerimeterSite < PerimeterCounter und BesetztCounter < N do
8:     erzeuge Zufallszahl  $r$ 
9:     if  $r < p$  then
10:      füge den Gitterplatz an die Liste der besetzten an
11:      erhöhe BesetztCounter um 1
12:      markiere Listenelement in der Perimeterliste
13:     end if
14:     erhöhe PerimeterSite um 1
15:   end while
16:   lösche alle markierten Elemente aus der Perimeterliste
17:   weise PerimeterCounter neuen Wert zu
18:   ClusterSite = 0
19:   while ClusterSite < BesetztCounter und BesetztCounter < N do
20:     suche die unbesetzten nächsten Nachbarplätze
21:     füge unbesetzte nächste Nachbarplätze der Perimeterliste zu
22:     erhöhe den PerimeterCounter
23:     erhöhe ClusterSite um 1
24:   end while
25: end while

```

Implementierung

Die Implementierung des Leath-Algorithmus kann durch verkettete Listen erfolgen. Diese Datenstruktur bietet sich für die notwendigen Operationen „Einfügen“ und „Ausfügen“ an. Ein unterliegendes Gitter, d.h. ein zweidimensionales Feld, sollte nicht mitgenommen werden, da dieses notwendigerweise sehr groß dimensioniert werden muss. Zu bedenken ist, dass wir an einem Cluster am oder nahe dem Perkulationspunkt interessiert sind. Dort ist der Cluster fraktal. Fraktal bedeutet, dass das Verhältnis von der Anzahl der besetzten Plätze zu den möglichen Plätzen, für große Gitter, gegen Null geht! Also würden, wenn wir große Cluster erzeugen wollten, fast alle Gitterplätze unbesetzt bleiben! Deshalb ist eine Liste die geeignete Speicherform für große Cluster.

Es erweist sich als nützlich, eine Reihe von Routinen zur Behandlung von Listen für dieses Problem zu schreiben. Entscheiden Sie, ob Sie eine einfach oder doppelt verkettete Liste benötigen.

Hinweise und Tipps Sollten Sie die Perkulationswahrscheinlichkeit für das (Site-) Perkulationsproblem suchen, schauen Sie in das Büchlein von D. Stauffer.

Aufgabe

1. Schreiben Sie ein Programm, welches bei vorgegebener Perkulationswahrscheinlichkeit p einen Cluster von belegten N Plätzen durch den Leath-Algorithmus erzeugt.
2. Berechnen Sie die Perkulationswahrscheinlichkeit p_c und bestimmen Sie die fraktale Dimension d_f des Perkulationsclusters in $d = 2$

Literatur

1. E. Ising, Z. Phys. 31, S. 253, 1915
2. Eine sehr gute Einführung in die Perkulationstheorie ist in dem Büchlein von D. Stauffer, Introduction to Percolation theory zu finden.
3. D.W. Heermann, Computer Simulation Methods of Theoretical Physics, Springer Verlag, 2nd Edition, 1992
4. K. Binder und D.W. Heermann, Introduction to the Monte Carlo Method, Springer Verlag, 4th Edition 2002

7.5 Übungen

1. Konvexität

Ein magnetisches Spinsystem befinde sich im Gleichgewicht bei der Temperatur T . Sei μ das magnetische Moment eines Spins und M die mittlere Magnetisierung pro Spin, also $-\mu < M < \mu$. Die Freie Energie pro Spin bei gegebener Magnetisierung sei $F(M)$.

- a) Berechne das Magnetfeld H , bei gegebener Freier Energie

$$F(M) = \lambda \begin{cases} 0, & |M/\mu| \leq 1/2 \\ (|M/\mu| - 1/2)^2, & 1 \geq |M/\mu| \geq 1/2, \end{cases}$$

wobei λ konstant sei.

- b) Jemand behaupte die Freie Energie sei in Wirklichkeit

$$F(M) = \lambda [(M/\mu)^4 - (M/\mu)^2] \quad .$$

Ein Student, welcher die Vorlesung genau verfolgt hat, antwortet sofort, dass dies nicht möglich sei, da es gegen ein fundamentales Prinzip der Thermodynamik verstößt. Welches Prinzip ist das?

- c) Diskutiere anhand eines Beispiels, was passieren könnte, wenn dieses Prinzip nicht erfüllt wäre.

2. Curie-Weiss Modell

Betrachte ein Kristall aus N Atomen ($N \sim 10^{23}$) mit den Spins $s_i = \pm 1/2$. Das magnetische Moment des i -ten Atoms sei $\vec{\mu}_i = g\mu_B\vec{s}_i$, wobei $\mu_B = e\hbar/2mc$ das Bohr Magneton sei und g eine Konstante (Lande g-Faktor). Die Atome wechselwirken nicht miteinander und befinden sich im Gleichgewicht bei der Temperatur T in einem externen Magnetfeld $\vec{H} = H\vec{z}$.

- a) Zeige, dass die Zustandssumme $Z = (2 \cosh \eta)^N$ ist, mit $\eta = g\mu_B H/2kT$.
- b) Berechne die Entropie des Kristalls (betrachte nur die Beiträge der Spins). Was ergibt sich für ein starkes ($\eta \gg 1$) und ein schwaches ($\eta \ll 1$) Feld?
- c) Um Substanzen unterhalb von 1 K abzukühlen, benutzt man die adiabatische Entmagnetisierung. Dabei wird das magnetische Feld, welches auf die Substanz wirkt, von 0 auf H_0 erhöht, während die Substanz sich in einem Wärmebad der Temperatur T_0 befindet. Dann wird die Substanz thermisch isoliert und das Magnetfeld auf $H_1 < H_0$ reduziert. Was ist die endgültige Temperatur der Substanz?

- d) Die Magnetisierung M und Suszeptibilität χ sind definiert durch $M = \langle \sum_{i=1}^N (\mu_i)_z \rangle$ und $\chi = M/H$. Berechne M und χ . Was ergibt sich für ein schwaches Feld?
- e) Nun wechselwirken die Atome mit all ihren n nächsten Nachbarn. Dazu nehmen wir an, dass die nächsten Nachbarn ein 'mean field' \bar{H} generieren, welches auf das Atom wirkt

$$g\mu_B\bar{H} = 2\alpha \left\langle \sum_{k=1}^N (S_k)_z \right\rangle ,$$

wobei α ein Parameter sei, der die Stärke der Wechselwirkung beschreibt. Benutze diesen Ansatz zusammen mit dem Ergebnis aus Teil d), um die Suszeptibilität χ für ein schwaches Feld auszurechnen. Bei welcher Temperatur T_c wird χ unendlich?

3. Zweidimensionales Gas

Betrachte ein zweidimensionales einatomiges Gas aus N Teilchen der Masse M bei der Temperatur T , welches sich nur in der xy -Ebene bewegt. Das Volumen wird somit zur Fläche und der Druck ist definiert als Kraft pro Einheitslänge.

- a) Was ist die Anzahl der Moleküle mit Geschwindigkeiten zwischen v und $v + dv$? (Alle Annahmen für die klassische Geschwindigkeitsverteilung sollen gelten.)
- b) Gebe die Zustandsgleichung an. (Beziehung zwischen Druck, Temperatur etc.)
- c) Berechne die spezifischen Wärmen bei konstanter Fläche (C_V) und bei konstantem Druck (C_P).
- d) Gebe eine Formel, für die Anzahl der Moleküle an, welche eine Einheitslänge (der Flächenbegrenzung) während einer Zeiteinheit treffen. Drücke diese durch N, A, T, M bzw. anderer notwendiger Konstanten aus.
4. Eine Substanz habe 2 Phasen, N und S . Im normalen Zustand, der N -Phase, ist die Magnetisierung M vernachlässigbar. Bei der konstanten Temperatur $T < T_c$ werde das magnetische Feld H unter die kritische Feldstärke

$$H_c(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

gebracht. Dabei gibt es einen Phasenübergang zur S -Phase, in welcher das Magnetfeld $B = 0$ innerhalb des Materials ist. Das Phasendiagramm ist in der Abbildung gezeigt.

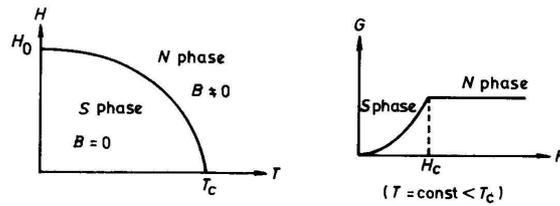


Abbildung 7.10:

- a) Zeige, dass die Differenz der Gibbs Freien Energien (in cgs-Einheiten: $M = -H/4\pi$) zwischen den beiden Phasen bei der Temperatur $T \leq T_c$ gegeben ist durch

$$G_S(T, H) - G_N(T, H) = \frac{1}{8\pi} [H^2 - H_c^2(T)]$$

- b) Berechne die latente Wärme bei $H < H_0$ für den Übergang von N nach S . (Tipp: Man kann so ähnlich vorgehen wie bei Clausius-Clayperon.)
- c) Berechne die Diskontinuität der spezifischen Wärme bei $H = 0$ beim Übergang von N nach S .
- d) Ist dies ein Phasenübergang erster oder zweiter Ordnung?

5. In der Landau-Theorie kann man die Freie Energie eines Ferromagneten als Funktion der Magnetisierung in der folgenden Form schreiben:

$$F = -HM + F_0 + A(T - T_c)M^2 + BM^4$$

wobei H das Magnetfeld sei und F_0, A, B positive Konstanten, T die Temperatur und T_c die kritische Temperatur.

- a) Welche Bedingung an die Freie Energie bestimmt den thermodynamisch wahrscheinlichsten Wert der Magnetisierung M im Gleichgewicht?
- b) Bestimme den Gleichgewichtswert von M für $T > T_c$. Skizziere den Verlauf von M gegen T für kleines konstantes H .
- c) Diskutiere die physikalische Bedeutung der Temperaturabhängigkeit von M für T (aus Teil b)) in der Umgebung von T_c für kleine H . Betrachte hierzu die Lösungen für $H = 0$ und $H \neq 0$ für $T < T_c$, $T = T_c$ und $T > T_c$ und untersuche sie auf Stabilität. Wann ist die Substanz para- bzw. ferromagnetisch? Was für eine Art Phasenübergang hat man für $H = 0$ bzw. $H \neq 0$?

6. Das Hochtemperaturverhalten von Eisen kann wie folgt zusammengefasst werden:

- a) Unterhalb von $T_1 = 900^\circ\text{C}$ und überhalb von $T_2 = 1400^\circ\text{C}$ ist α -Eisen die stabile Phase.
- b) Für $T_1 < T < T_2$ ist γ -Eisen die stabile Phase.
- c) Die spezifische Wärme jeder Phase sei konstant: $C_\alpha = 0.775\text{J/g}$ und $C_\gamma = 0.690\text{J/g}$.

Was ist die latente Wärme bei den Übergängen? Wähle die Entropie bei T_1 Null für die α -Phase und betrachte den gesamten Prozess als isobar. Skizziere ein $\mu - T$ und ein $S - T$ Diagramm.

8 Quantumstatistik

8.1 Bosonen und Fermionen

Wir wollen mit einem Beispiel starten.

Beispiel 8.1.1 (Quantenmechanischer Oszillator)

Die Energieniveaus eines Oszillators mit Frequenz ν sind durch

$$\varepsilon = \frac{1}{2}h\nu, \frac{3}{2}h\nu, \dots, (n + \frac{1}{2})h\nu \quad (8.1)$$

gegeben. Angenommen, ein System sei aus N fast unabhängigen Oszillatoren zusammengesetzt:

$$E = \frac{1}{2}Nh\nu + Mh\nu \quad M \in \mathbb{N} \quad . \quad (8.2)$$

Sei n_i die Quantenzahl des i -ten Oszillators

$$\Rightarrow \quad M = n_1 + n_2 + \dots + n_N \quad . \quad (8.3)$$

Wir müssen nun das Gewicht W_M , d.h. die Anzahl der möglichen Zustände, die das System mit Energie E hat, berechnen.

Wegen $M = \sum_{i=1}^N n_i$ müssen wir ausrechnen, wieviele Möglichkeiten es gibt, M Bälle in N Urnen zu verteilen.

$$W_M = \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!} \quad (8.4)$$

und damit

$$S = k_B \ln W_M \quad (8.5)$$

Wegen $M \gg 2$ können wir die Stirling-Formel anwenden ($x \ln x - x$) und erhalten

$$S = k_B \{(M + N) \ln(M + N) - M \ln M - N \ln N\} \quad (8.6)$$

und damit

$$\begin{aligned}
\frac{\partial S}{\partial E} &= \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial E} \\
&= k_B \ln \left(\frac{M+N}{M} \right) \frac{\partial M}{\partial E} \\
&= \frac{k_B}{h\nu} \ln \left(\frac{E/N + \frac{1}{2}h\nu}{E/N - \frac{1}{2}h\nu} \right)
\end{aligned}$$

Insgesamt erhalten wir

$$\frac{E + \frac{1}{2}Nh\nu}{E - \frac{1}{2}Nh\nu} = e^{h\nu/k_B T} \quad (8.7)$$

woraus

$$E = N \left[\frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \right] \quad (8.8)$$

folgt.

Angenommen ein System aus N Teilchen sei der Art, dass die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen nur schwach ist. Dann erhält man die Einteilchenzustände aus der Schrödingergleichung

$$\mathcal{H}_1 \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (8.9)$$

wobei ψ_i die Wellenfunktion und ε_i die dazugehörige Energie des Quantenzustands ist. Jeder der Zustände hat eine Besetzungszahl n_i

$$l = \{n_i\} = (n_1, n_2, \dots) \quad (8.10)$$

und da die Teilchen nicht unterscheidbar sind, gibt $\{n_i\}$ das gesamte System an

$$E_l = \sum_i \varepsilon_i n_i.$$

Für Fermi-Teilchen heißt dies $n_i = 0, 1$, für Boson-Teilchen $n_i = 0, 1, 2, 3, \dots$

Für ein System im thermodynamischen Limes (N stets groß) gilt

$$\begin{aligned}
\langle n_i \rangle &= \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)k_B T} + 1} && \text{Fermionen} \\
\langle n_i \rangle &= \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)k_B T} - 1} && \text{Bosonen}
\end{aligned}$$

wobei T die Temperatur des Systems ist und μ das chemische Potential des Teilchens.

Im obigen Beispiel haben wir also die Bose-Verteilung abgeleitet.

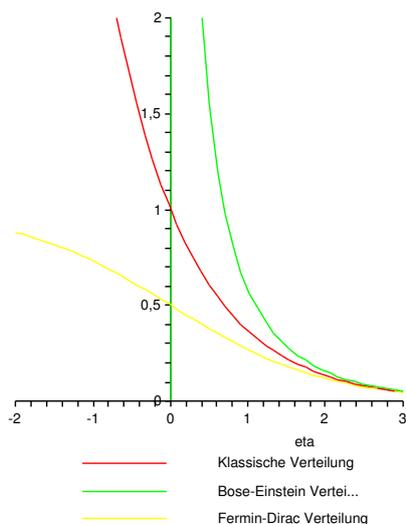


Abbildung 8.1: Bose- und Fermi-Verteilungen

Sei $Z_N = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i \varepsilon_i n_i}$ die kanonische Zustandssumme, dann gilt für die großkanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned}
 Z_G &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_i\}} e^{\beta \sum_i (\mu - \varepsilon_i) n_i} \\
 &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{\beta \sum_i (\mu - \varepsilon_i) n_i} \\
 &= \prod_i \sum_{n_i} e^{\beta (\mu - \varepsilon_i) n_i}
 \end{aligned}$$

für Bosonen $n_i \in \mathbb{N}$ und daraus folgt

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta (\mu - \varepsilon_i) n} &= \sum_{u=0}^{\infty} x^u, \quad x = e^{\beta (\mu - \varepsilon_i)} < 1 \\
 &= \frac{1}{1 - e^{\beta (\mu - \varepsilon_i)}}
 \end{aligned}$$

und für Fermionen $u_i = 0, 1$

$$\sum_u e^{\beta (\mu - \varepsilon_i) u} = 1 + e^{\beta (\mu - \varepsilon_i)}$$

Zusammengefasst mit $-$ für die Bosonen und $+$ für die Fermionen

$$\sum_u e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)u} = [1 \mp e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}]^{-1} \quad (8.11)$$

also

$$Z_G = \prod_i [1 \mp e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}]^{-1} \quad (8.12)$$

Nun ist

$$P(n_i) = \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)n_i} \prod_{\sigma}' \sum_{n_{\sigma}} e^{\beta(\mu-\varepsilon_{\sigma})n_{\sigma}}}{Z_G}, \quad (8.13)$$

wobei \prod' das Produkt ohne den Zustand i meint und der Zähler die Summe über alle Quantenzustände mit $\{u_{\sigma}\}$ mit dem gleichen n_i . Damit folgt

$$P(n_i) = \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)n_i}}{\sum_{n_i} e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)n_i}} \quad (8.14)$$

und wir erhalten für den Erwartungswert der Teilchenzahl

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &= \sum_{n_i=0}^{\infty} n_i P(n_i) \\ &= \frac{\sum n_i e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)n_i}}{\sum e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)n_i}} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \underbrace{\sum_{u_i=0}^{\infty} e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)u_i}}_{\text{bekannt}} \\ &= \mp \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln [1 \mp e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}] \\ &= \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}}{1 \mp e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}} \\ &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)} \mp 1} \end{aligned}$$

8.2 Bose-Einstein-Kondensation

Sei N ein ideales Bose-Gas im Volumen V und N_0^* die Anzahl der Teilchen im niedrigsten Einteilchenzustand ($\mathbf{p} = 0$) und N' die mit $\mathbf{p} \neq 0$. Dann gilt

$$\begin{aligned}
N &= \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \\
N &= N_0 + N' \\
N_0 &= \frac{g_0}{e^{-\beta\mu} - 1}, \quad N' = \sum_{i \neq 0} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1},
\end{aligned}$$

wobei g_0 die Entartung des Grundzustands $\varepsilon_0 = 0$ ist. (o.B.d.A. $g_0 = 1$)

Die Summation über ganze Zahlen kann ersetzt werden durch eine Integration:

Quantenzahl \leftrightarrow entspricht einem Wellenvektor \mathbf{k}

$$n_x = \pm 0, \pm 1, \dots \quad k_x = \frac{2\pi}{L} \cdot n_x$$

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int f(\mathbf{k}) d^3\mathbf{k} \quad (8.15)$$

Für ein freies Teilchen gilt $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, also

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{k})} = V/\lambda^3 \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (8.16)$$

Die Zustandsdichte eines freien Teilchens ist

$$D(\varepsilon) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

somit erhalten wir für N'

$$N' = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} d\varepsilon \quad (8.17)$$

$$= V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} F_{3/2}(\alpha) \quad \alpha := -\beta\mu \quad (8.18)$$

wobei

$$F_{3/2}(\alpha) := \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^{x+\alpha} - 1} dx \quad (8.19)$$

$$= \sum_{n=1}^\infty e^{-n\alpha} / n^{3/2} \quad (8.20)$$

$$F_{3/2}(\alpha) \leq F_{3/2}(0) = \sum_{n=1}^\infty n^{-3/2} \approx 2.612 \quad (8.21)$$

Daraus folgt

$$N' < V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot 2.612 = N'_{\max}(T) \quad (8.22)$$

$N'_{\max}(T)$ ist monoton fallend und $N - N'_{\max}(T)$ ist die Anzahl der Teilchen mit $\varepsilon_0 = 0$ folgt

$$N = N'_{\max}(T_c) \quad \leftrightarrow \quad 2.612 \left(\frac{2\pi mkT_c}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{N}{V} \quad (8.23)$$

8.3 Klassischer Grenzfall

Wir betrachten nun den Fall

$$e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} \gg 1 \quad \Rightarrow \quad \langle n_i \rangle = e^{-(\varepsilon_i - \mu)\beta} \quad \text{Boltzmann Statistik}$$

und weiter

$$N = e^{\mu\beta} \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (8.24)$$

mit $\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ und damit

$$N = e^{\mu\beta} \frac{V}{h^3} \int e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\beta} d\mathbf{p} \quad (8.25)$$

$$= e^{\mu/kT} V \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \quad (8.26)$$

also

$$e^{\beta\mu} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \quad (8.27)$$

Nun ist

$$e^{(\varepsilon_i - \mu)\beta} \gg 1 \quad \leftrightarrow \quad \langle n_i \rangle \ll 1.$$

Dies gilt für alle $\varepsilon_i \geq 0$ dann, wenn

$$a = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \gg \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad \text{de Broglie-Wellenlänge}$$

woraus

$$\mu = kT \ln \left(\lambda_B^3 \frac{N}{V} \right) \quad (8.28)$$

folgt.

Betrachten wir nun die Entropie $S = k \ln Z_G$, die gegeben ist durch

$$S = k \sum_i [- \langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle \mp (1 \mp \langle n_i \rangle) \ln (1 \mp \langle n_i \rangle)] \quad (8.29)$$

oder durch die folgende Ableitung

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N \quad \text{wobei} \quad \lambda = e^{\beta\mu} \quad (8.30)$$

mit

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \left[\int e^{-pp^2/2m} d\mathbf{x} d\mathbf{p} \right]^N \quad (8.31)$$

$$= \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (8.32)$$

Also für

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda^N}{N!} \left[\underbrace{V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}}_{=:f} \right]^N \\ &= e^{\lambda f} \end{aligned}$$

Für die Energie erhalten

$$\begin{aligned} E &= -N \frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \\ &= -N \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[V \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right] \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Beziehung ($E - TS + PV - \mu N = 0$) können wir die freie Energie und die Entropie berechnen

$$\begin{aligned}
\mu N &= PV + E - TS \\
&= NkT + F \\
F &= NkT \left[\ln \left(\frac{N\lambda_B^3}{V} \right) - 1 \right] \\
S &= \frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left\{ \ln \left[\frac{V}{N\lambda^3} \right] + \frac{5}{2} \right\}.
\end{aligned}$$

8.4 Übungen

1. Fermi-Statistik

Die Zustandsdichte von nicht-wechselwirkenden Elektronen sei durch eine Konstante D beschrieben für positive Energien $\epsilon > 0$ ($D = 0$ für $\epsilon < 0$), und die Gesamtzahl der Elektronen sei N .

- Berechne das chemische Potential bei $0^\circ K$.
- Zeige, dass unter der Bedingung $N \ll DkT$ das System nicht entartet ist (d.h. sehr kleine Besetzungszahlen).
- Zeige, dass die spezifische Wärme C_V proportional zur Temperatur T ist, falls das System stark entartet ist.

2. Bose-Einstein-Statistik

- Definiere in der Quantenmechanik die Einteilchen-Dichtematrix in der Ortsdarstellung ($\langle \vec{r} | \rho | \vec{r}' \rangle$). Gehe hierzu zunächst von der Energiedarstellung aus und transformiere diese dann in die Ortsdarstellung.
- Für ein System von N identischen freien Bosonen sei die Dichtematrix

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_k \langle N_k \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}},$$

wobei $\langle N_k \rangle$ die thermisch gemittelte Teilchenzahl zum Impuls \vec{k} für Bosonen sei.

- Gebe $\langle N_k \rangle$ an.
- Berechne $\rho(\vec{r})$ implizit. Das Integral soll soweit wie möglich vereinfacht werden, muss aber nicht berechnet werden.

- iii) Diskutiere das Verhalten von $\rho(\vec{r})$ für $r \rightarrow \infty$, wenn die Temperatur T von $T < T_c$ nach $T > T_c$ geht. T_c sei die Bose-Einstein-Kondensationstemperatur.

9 Anhang

9.1 Maßtheorie

Zunächst einiges aus der Maß–Theorie.

Definition 9.1.1 Sei $\Omega \neq \emptyset$ und $\mathcal{A} \subset \text{POT}(\Omega)$. Dann

i.) \mathcal{A} heißt **vereinigungsstabil**: $\forall A, B \in \mathcal{A}: A \cup B \in \mathcal{A}$

ii.) \mathcal{A} heißt **Ring über Ω** :

1.) $\emptyset \in \mathcal{A}$

2.) \mathcal{A} vereinigungsstabil

3.) $A, B \in \mathcal{A}: A - B \in \mathcal{A}$

iii.) \mathcal{A} heißt **Algebra über Ω** :

1.) $\Omega \in \mathcal{A}$

2.) \mathcal{A} vereinigungsstabil

3.) $\forall A \in \mathcal{A}: \bar{A} \in \mathcal{A}$

iv.) \mathcal{A} heißt **σ -Algebra über Ω** :

1.) $\Omega \in \mathcal{A}$

2.) $\forall A \in \mathcal{A}: \bar{A} \in \mathcal{A}$

3.) $\forall (A_n)_{n \in \mathbb{N}}, A_n \in \mathcal{A}: \bigcup_{n \in \mathbb{N}} A_n \in \mathcal{A}$

Die kleinste σ -Algebra über Ω ist: $\mathcal{A} = \{\emptyset, \Omega\}$. $\mathcal{A} = \text{POT}(\Omega)$ ist die größte σ -Algebra über Ω .

Sei mit $\bar{\mathbb{R}} = \mathbb{R} \cup \{+\infty, -\infty\}$ der Abschluss von \mathbb{R} bezeichnet.

Definition 9.1.2 Sei \mathcal{A} ein Ring über Ω und $\mu: \mathcal{A} \rightarrow \bar{\mathbb{R}}$

1. μ heißt **positiv**:

$$\mu(\emptyset) = 0 \text{ und } \forall A \in \mathcal{A}: \mu(A) \geq 0$$

2. μ heißt **additiv**:

$$\forall A, B \in \mathcal{A}, A \cap B = \emptyset: \mu(A \cup B) = \mu(A) + \mu(B)$$

3. μ heißt **σ -additiv**:

$$\forall (A_n)_{n \in \mathbb{N}}, A_n \in \mathcal{A}, \bigcup_{n \in \mathbb{N}} A_n \in \mathcal{A}$$

$$\forall n, m \in \mathbb{N}, n \neq m, A_n \cap A_m = \emptyset:$$

$$\mu\left(\bigcup_{n \in \mathbb{N}} A_n\right) = \sum_{n \in \mathbb{N}} \mu(A_n)$$

4. μ heißt **Prämaß**:

μ positiv und σ -additiv

5. μ heißt **Maß**:

μ ist Prämaß und \mathcal{A} ist eine σ -Algebra

6. μ heißt **Wahrscheinlichkeitsmaß (W-Maß)**:

μ ist Maß und $\mu(\Omega) = 1$

Sei \mathcal{A} eine σ -Algebra über Ω und $\omega \in \Omega$. Die Abbildung $\mu : \mathcal{A} \rightarrow \overline{\mathbb{R}}$ sei durch

$$\mu(A) = \begin{cases} 0 & \text{falls } \omega \notin A \\ 1 & \text{falls } \omega \in A \end{cases}$$

μ ist ein W-Maß und heißt **Dirac-Maß**.

In einer laxen Schreibweise ist

$$e^{-\mathcal{H}(x)/k_B T} dx$$

das **Gibbs-Maß**.

Ein weiteres Maß, an dem wir interessiert sind, ist das **mikrokanonische Maß**

$$\delta(\mathcal{H}(x) - E) dx \quad .$$

Definition 9.1.3

i.) Ein Paar (Ω, \mathcal{A}) heißt **Messraum**:

$\Omega \neq \emptyset$ und \mathcal{A} ist eine σ -Algebra über Ω .

ii.) Das Tripel $(\Omega, \mathcal{A}, \mu)$ heißt **Maßraum**:

(Ω, \mathcal{A}) Maßraum und $\mu : \mathcal{A} \rightarrow \overline{\mathbb{R}}$ ein Maß.

Definition 9.1.4 Seien $(\Omega, \mathcal{A}, \mu)$ ein Maßraum, (Ω', \mathcal{A}') ein Messraum und f eine Abbildung $f : \Omega \rightarrow \Omega'$.

1. f heißt $(\mathcal{A}, \mathcal{A}')$ -messbar:

$$\forall' \in \mathcal{A}': f^{-1}(A') \in \mathcal{A}$$

2. Sei f $(\mathcal{A}, \mathcal{A}')$ -messbar und $\mu' : \mathcal{A}' \rightarrow \bar{\mathbb{R}}$ definiert durch $\mu'(A') = \mu(f^{-1}(A'))$,

$$\forall' \in \mathcal{A}', \text{ dann heißt } \mu' \text{ das } \mathbf{Bild \ von } \mu \mathbf{ bzgl. } f \ (\mu' = f(\mu))$$

Definition 9.1.5 Sei $(\Omega, \mathcal{A}, \mu)$ ein Maßraum, (Ω', \mathcal{A}') ein Maßraum und $X : \Omega \rightarrow \Omega'$.

(i) $(\Omega, \mathcal{A}, \mu)$ heißt **W-Raum** $\Leftrightarrow \mu$ ist ein W-Maß.

(ii) $(\Omega, \mathcal{A}, \mu)$ sei ein W-Raum und X $(\mathcal{A}, \mathcal{A}')$ messbar, dann heißt X $(\mathcal{A}, \mathcal{A}')$ -messbare **stochastische Variable**.

(iii) Ist $(\Omega, \mathcal{A}, \mu)$ ein W-Raum und X $(\mathcal{A}, \mathcal{A}')$ -messbare stochastische Variable, dann heißt das Bild von μ bzgl. X die **Verteilung der stochastischen Variablen** X .

Ist $(\Omega, \mathcal{A}, \mu)$ ein W-Raum und wählt man als Abbildung $X : \Omega \rightarrow \Omega$ die Identität, dann ist das Bild von μ bzgl. X wieder μ . Damit kann jedes W-Maß μ als Verteilung einer stochastischen Variablen aufgefasst werden!

Definition 9.1.6 $(\Omega, \mathcal{A}, \mu)$ heißt **Laplacescher W-Raum**: \Leftrightarrow

1. $|\Omega| = n \in \mathbb{N}$

2. $\mathcal{A} = POT(\Omega)$

3. $\forall \omega \in \Omega: \mu(\{\omega\}) = \frac{1}{n}$.

9.2 Gesetz der großen Zahlen

Im Folgenden sei stets $(\Omega, \mathcal{A}, \mu)$ als W-Raum vorausgesetzt.

Definition 9.2.1 Seien X, Y stochastische Variable.

1. $\langle X \rangle = \int_{\Omega} X d\mu$ heißt **Erwartungswert von** X .

2. Sei $n \in \mathbb{N}, n > 0, \alpha \in \mathbb{R}$. $\langle (X - \alpha)^n \rangle$ heißt **n -tes Moment von** X **bzgl.** α . $\langle X^n \rangle$ heißt **n -tes Moment von** X .

3. Sei $\langle X \rangle$ endl. $\tau := \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle$ heißt die **Varianz** von X .
4. Sei $\langle X \rangle, \langle Y \rangle, \langle XY \rangle$ endl. $\text{cov}[X, Y] := \langle (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) \rangle$ heißt **Kovarianz** von X und Y .
5. X und Y heißen **unkorreliert**, wenn $\text{cov}[X, Y] = 0$.
6. $\rho(X, Y) = \text{cov}[X, Y] / \sqrt{\sigma(x)\sigma(y)}$ heißt **Korrelationskoeffizient**, falls $0 < \sigma(x), \sigma(y) < \infty$.
7. $L_\alpha(\mu) := \{X \mid \langle |X|^\alpha \rangle < \infty\}$, $\alpha \in \mathbb{R}, \alpha \geq 1$ (Menge der über $(\Omega, \mathcal{A}, \mu)$ definierten reellwertigen stochastischen Variablen mit endlichem Moment)

Wir müssen uns nun mit der Konvergenz von Folgen stochastischer Variablen befassen.

Definition 9.2.2 Sei $(X_n)_{n \in \mathbb{N}}$ eine Folge stochastischer Variablen.

1. $(X_n)_{n \in \mathbb{N}}$ **konvergiert gegen** X $(X_n \rightarrow X)_{n \rightarrow \infty}$
gdw für alle $\omega \in \Omega$: $\lim_{n \rightarrow \infty} X_n(\omega) = X(\omega)$
2. $(X_n)_{n \in \mathbb{N}}$ **konvergiert mit Wahrscheinlichkeit 1 gegen** X $(X_n \rightarrow X)_{n \rightarrow \infty}$
gdw $\exists N \in \mathcal{M}, \mu(N) = 0$, für alle $\omega \in \bar{N}$: $\lim_{n \rightarrow \infty} X_n(\omega) = X(\omega)$
3. $(X_n)_{n \in \mathbb{N}}$ **konvergiert μ -stochastisch gegen** X $(X_n \xrightarrow{\mu} X)_{n \rightarrow \infty}$
gdw für alle $\epsilon \in \mathfrak{R}, \epsilon > 0$: $\lim_{n \rightarrow \infty} \mu(\{\omega \in \Omega \mid |X_n(\omega) - X(\omega)| \geq \epsilon\}) = 0$
4. X und $X_n, n \in \mathbb{N} \in L_\alpha(\mu)$
 $(X_n)_{n \in \mathbb{N}}$ **konvergiert im α -ten Mittel gegen** X $(X_n \xrightarrow{\alpha} X)_{n \rightarrow \infty}$
gdw $\lim_{n \rightarrow \infty} \langle |X_n - X|^\alpha \rangle^{1/\alpha} = 0$

Bemerkungen:

1. $\alpha = 1$ bedeutet Konvergenz im Mittel.
 $\alpha = 2$ bedeutet Konvergenz im quadratischen Mittel.
2. Falls $(X_n \rightarrow X)_{n \rightarrow \infty}$ und $(X_n \xrightarrow{\alpha} X)_{n \rightarrow \infty}$, folgt $(X_n \xrightarrow{\mu} X)_{n \rightarrow \infty}$.
3. $\langle |X_n - X|^\alpha \rangle^{1/\alpha}$ definiert eine Norm auf dem Raum $L_\alpha(\mu)$.

Definition 9.2.3 Sei $(X_n)_{n \in \mathbb{N}}$ eine Folge stochastischer Variablen mit $X_n \in L_1(\mu)$.

1. $(X_n)_{n \in \mathbb{N}}$ **genügt dem schwachen Gesetz der großen Zahlen**
gdw $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \langle X_i \rangle) \xrightarrow{\mu} 0$ für $n \rightarrow \infty$
2. $(X_n)_{n \in \mathbb{N}}$ **genügt dem starken Gesetz der großen Zahlen**
gdw $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \langle X_i \rangle) \rightarrow O(\mu)$ für $n \rightarrow \infty$

9.3 Verallgemeinerte homogene Funktionen

Im Folgenden wollen wir Eigenschaften homogener und verallgemeinerter homogener Funktionen betrachten.

Definition 9.3.1 Eine Funktion $f(r)$ heißt **homogen**, falls eine Funktion $g(r)$ existiert, so dass

$$\text{om } \lambda \in \mathbb{R} : f(\lambda r) = g(\lambda)f(r).$$

Beispiel 9.3.1

Ein einfaches Beispiel ist die Funktion

$$f(r) = Ar^2 \quad .$$

Sie ist eine homogene Funktion mit $g(\lambda) = \lambda^2$.

Wir wollen klären, wie $g(\lambda)$ aussieht. Es gilt

$$f(\lambda\mu r) = g(\lambda)f(\mu r) = g(\lambda)g(\mu)f(r),$$

andererseits

$$f((\lambda\mu)r) = g(\lambda\mu)f(r)$$

$$\Rightarrow g(\lambda\mu) = g(\lambda)g(\mu)$$

Nehmen wir an, g sei differenzierbar, dann folgt

$$\frac{\partial}{\partial \mu} g(\lambda\mu) = \lambda g'(\lambda\mu) = g(\lambda)g'(\mu) \quad .$$

Wähle $\mu = 1$ und definiere $g'(\mu = 1) =: p$

Dann

$$\frac{\partial}{\partial \mu} g(\lambda) = \lambda g'(\lambda) = g(\lambda)p \quad (9.1)$$

$$\Rightarrow \frac{g'(\lambda)}{g(\lambda)} = \frac{d}{d\lambda} [\log g(\lambda)] = \frac{f}{\lambda} \quad (9.2)$$

$$\Rightarrow \log g(\lambda) = p \log \lambda + c \quad (9.3)$$

$$\Rightarrow g(\lambda) = e^c \lambda^p \quad (9.4)$$

$$\Rightarrow g'(\lambda) = p e^c \lambda^{p-1} \quad (9.5)$$

wegen $g'(1) = p$ folgt $p = p e^c(1)^{p-1}$. Wähle $c = 0$, dann

$$g(\lambda) = \lambda^p \quad . \quad (9.6)$$

Definition 9.3.2 p heißt der **Grad der Homogenität**.

Wir wollen dies nun verallgemeinern.

Definition 9.3.3 Sei $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ und $f(\mathbf{x})$ eine Funktion. Falls eine Funktion $g(\cdot)$ existiert, so dass

$$\text{om } \lambda \in \mathbb{R} : f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = g(\lambda) f(x_1, \dots, x_n),$$

dann heißt $f(\mathbf{x})$ **homogen**.

Wir beschränken uns im Folgenden auf homogene Funktionen mit zwei Argumenten

$$f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^p f(x, y) \quad . \quad (9.7)$$

Aus physikalischen Gründen können wir annehmen, dass weder x noch y je Null werden

$$f\left(\frac{x}{|x|}, \frac{y}{|y|}\right) = |x|^{-p} f(x, y) \quad . \quad (9.8)$$

Die linke Seite ist nur noch formal eine Funktion zweier Parameter und wir definieren

$$F_1^\pm(z) := f(\pm 1, z) \quad , \quad (9.9)$$

dann erhalten wir

$$f(x, y) = |x|^p F_1^\pm\left(\frac{y}{|x|}\right) \quad , \quad (9.10)$$

d.h., f hängt von y nur durch das Verhältnis $y/|x|$ ab. Wenn $f(x, y) = |x|^p F\left(\frac{y}{|x|}\right)$, dann ist f eine homogene Funktion.

Diese Charakterisierung hat eine wichtige Konsequenz: Findet man eine Abhängigkeit

$$f(x, y) = |x|^p F\left(\frac{y}{|x|}\right) \quad , \quad (9.11)$$

dann ist f homogen für eine beliebige Funktion F .

Erinnert sei in diesem Zusammenhang an die Skalenplots. Bei diesen trägt man auf der Abszisse $y/|x|$ und auf der Ordinate $f(x, y) \cdot |x|^{-p}$ auf.

Natürlich gilt das Obige ebenso für die y -Variable.

Siehe dazu auch die **Eulersche Relation**

$$xf_x + yf_y = \lambda f(x, y) \quad . \quad (9.12)$$

Satz 9.3.1 Wenn $f(x, y)$ auf einer geschlossenen Kurve um den Ursprung bekannt ist, dann ist f überall festgelegt und der Grad der Homogenität ist bekannt.

Beweis:

Sei C eine solche Kurve. Es gilt $\frac{x}{x_c} = \frac{y}{y_c}$ entlang der Geraden G . Definiere

$$f(x, y) := f(\lambda x_c, \lambda y_c) = \lambda^p f(x_c, y_c).$$

Definition 9.3.4 Eine Funktion $f(x, y)$ heißt **verallgemeinerte homogene Funktion**, falls es $a_1, a_2 \in \mathbb{R}$ gibt, so dass

$$f(\lambda^{a_1} x, \lambda^{a_2} y) = \lambda f(x, y).$$

a_1 und a_2 heißen die **Skalenexponenten**.

Beispiel 9.3.2

$$f(x, y) = yx^2 + x^4$$

(**Helmholtz-Freie-Energie**) in der Nähe des kritischen Punktes, (Landau-Theorie)

$$(a_1, a_2) = (1/2, 1/4)$$

Satz 9.3.2 Wenn $f(x_1, x_2)$ eine verallgemeinerte homogene Funktion mit Skalenexponent a_f ist, dann ist die partielle Ableitung

$$\frac{\partial^{j+k}}{\partial x_1^j \partial x_2^k} f$$

eine verallgemeinerte homogene Funktion mit Skalenexponent $(a_f - ja_1 - ka_2)$.

Beweis:

trivial

Satz 9.3.3 Wenn $f(x_1, x_2)$ eine verallgemeinerte homogene Funktion mit Skalenexponent a_f ist, dann ist die Legendre-Transformation

$$\tilde{f}(\tilde{x}_1, x_2) := f(x_1, x_2) - x_1 \tilde{x}_1$$

eine verallgemeinerte homogene Funktion mit dem Skalenexponenten a_f . Der Skalenexponent der transformierten Variablen ist $\tilde{a}_1 = a_f - a_1$.

9.4 Übungen

1. Zeige:

$$f(\lambda^{a_1}x, \lambda^{a_2}y) = \lambda^{a_f} f(x, y)$$

bietet keine Verallgemeinerung für die verallgemeinerten homogenen Funktionen.

Literaturverzeichnis

- [1] Bliss, C.I. (1935) The calculation of the dosage–mortality curve. *Annals of Applied Biology*, 22, 134–167.

Index

- $\langle \cdot \rangle$ Erwartungswert, 8
 σ -Algebra über Ω , 197
 k -te Moment, 25
 n -tes Moment von X , 199
 n -tes Moment von X bzgl. α , 199
Übergangsmatrix, 46
- homogene Funktion, 57
 n -Schritt Übergangswahrscheinlichkeit, 46
Periode von x , 46
- Adiabatengleichungen, 79
adiabatisch, adiabatic, 55
adiabatischer Prozeß, 55
Algebra über Ω , 197
Anti-Ferromagnetismus, anti-ferro-magnetism, 135
aperiodisch, Markovkette, 46
Arbeit, 54
Austauschwechselwirkung, exchange coupling, 135
Avogadro-Konstante, 7
- Bayes-Gesetz, 22
bedingte Verteilungsfunktion, conditional distribution, 30
Bernoulli-Variable, 24
Bernoulli-Verteilung, Benoulli distribution, 24
Binomial-Verteilung, binomial distribution, 27
Binomialverteilung, 45
Bose-Teilchen, 188
Boyle-Mariotte Gesetz, 78
- Chapman-Kolmogorov Gleichung, 46
Clausius Definition, 57
Clausius-Clapeyron-Gleichung, 164
- Dampfdruckkurve, 164
de Broglie-Wellenlänge, 192
Dichte, density, 8
Dichtematrix, density matrix, 14
Dichteoperator, density operator, 14
Dirac-Mas, 198
diskreter Prozeß, 45
Duhem-Gibbs-Relation, 164
- Einstein-Modell, 58
Elementarereignis, atom, 21
Energie, 54
Ensemble, 68
Ensemblemittel, ensemble average, 67
Enthalpie, enthalpy, 75
Entropie, entropy, 56

- Ereigniss, event, 21
 ergodisch, ergodic, 68
 Erwartungswert von X , 199
 Excess, 26
 excluded volume interaction, 84
 exponentielle Autokorrelationszeit, 177
 extensive Größe, 54
 extensive Observable, extensive observable, 8

 Fermi-Teilchen, 188
 Ferromagnetismus, ferro-magnetism, 135
 freie Energie, 116, 203
 freie Energie, free energy, 73
 Freie Enthalpie, 80
 fugacity, 93
 Fugazität, 93

 Gas, ideales, ideal gas, 77
 Gaskonstante, universelle, ideal gas constant, 78
 Gauss-Verteilung, 27
 Gay-Lussac, 78
 Gesetz der großen Zahlen ,starkes, 200
 Gesetz der großen Zahlen, schwaches , 200
 Gibbs-Maß, Gibbs measure, 23
 Gibbssche Potential, 75
 Gleichgewichtsverteilung, 47
 gleichverteilt, uniformly distributed, 24
 Gleichverteilung, 25
 Grad der Homogenität, 202
 Großkanonisches Ensemble, 71
 großkanonisches Potential, grand canonical potential, 75
 Grundzustand, ground state, 136
 Hamiltonschen Bewegungsgleichungen, 11

 homogene Funktion, 201
 homogene Funktion, verallgemeinerte, 203
 Hypergeometrische-Verteilung, hypergeometric distribution, 28

 ideale Gasgleichung, 78
 integrale Autokorrelationszeit, 177
 intensive Größen, 9
 intensive Observable, 8
 intensive Observable, intensive observable, 8
 invariante Verteilung, 47
 irreduzibel, Markovkette, 46
 Irrfahrt, 37
 Ising Modell, Ising model, 135
 isobarer Prozess, isobaric process, 55
 isochorer Prozess, 55
 isotherm, isothermal, 56

 Keimbildung, nucleation, 135
 Keimbildungsrate, 167
 Kohärenzlänge, 31
 Kompressibilität, 115
 Kompressibilität, isotherme, 90
 Konfiguration, 10
 konjugierte Variablen, 114
 konvergiert μ -stochstisch gegen X , 200
 konvergiert gegen X , 200
 konvergiert im α -ten Mittel gegen X , 200
 konvergiert mit Wahrscheinlichkeit 1 gegen X , 200
 Koordinationszahl, 139
 Koordinationszahl, coordination number, 138
 Korrelation, correlation, 30
 Korrelationskoeffizient, 200
 Korrelationslänge, correlation length, 30

- Kovarianz, 200
Kreisprozess, 73
kritischer Punkt, 90
- Langevin-Gleichung, 69
langreichweitige Ordnung, long-range order, 137
Laplacescher W-Raum, 199
Legendre Transformationen, 116
Legendre-Transformation, 75
Liouville-Gleichung, 13
Loschmidt-Zahl, 7
- Magnetisierung, 136
Makrozustand, 112
marginale Verteilungsfunktion, marginal distribution, 29
Markov-Prozess, 70
Markovkette, 45
Markovprozesse, 177
Mas, 198
Masraum, 198
Mastergleichung, 37
Maxwell-Boltzmann-Verteilung, 35
Maxwell-Verteilung, 80
Messraum, 198
mikrokanonische Ensemble, 68
mikrokanonische Zustandssumme, micro-canonical partition sum, 65
Mittelwert, 177
Molekular Dynamik, 102
Molekularfeld-Theorie, mean field approximation, 138
Molzahl, 78
Momente der Verteilung, moments of a distribution, 25
Monte Carlo Methode, 84
Monte Carlo Simulation, 40
Nernst-Theorem, 113
nicht normierte Autokorrelationsfunktion, 177
Non-Reversal Random Walk (NRRW) , 106
normierte Autokorrelationsfunktion, 177
NRRW, 106
- Oberflächenspannung, 56
- Paarkorrelationsfunktion, 86
pair correlation function, 86
periodische Randbedingungen, 85
Phasenraum, 23
Phasenraum, phase space, 10, 21
Phasenraumfunktionen, phase space function, 10
Poisson-Klammer, 11
Potential, 72
Potts-Modell, 18
- radial distribution function, 86
radiale Verteilungsfunktion, 86
Random Walk, 37
Random Walk, non-reversal, 106
Random Walk, self-avoiding, 106
Reibung, 69
Responsefunktionen, 100
reversiblen Prozess, 113
reversibler Prozess, reversible process, 55
Ring über Ω , 197
- SAW, 106
Schiefe, skew, 26
Selbst-Konsistenz-Bedingung, self-consistency condition, 143
Siedeverzug, 91

- simple sampling, 40
 Single-spin-flip Glauber dynamics, 150
 Skalenexponenten, 203
 Spektraldichte einer Zufallsvariablen, 69
 Spinodale, 175
 Spinodale Entmischung, spinodal decomposition, 135
 stationäre Verteilung, 47
 statistische Operator, statistical operator, 14
 Stirling-Formel, 187
 stochastische Kraft, 69
 stochastische Variable, 199
 stochastischer Prozeß, 45
 Student, t-Verteilung, 48
 Sublimationskurve, 164
 System, thermodynamisches, thermodynamic system, 7
 Teilchenzahl, 54
 Temperatur, temperature, 56
 Temperatur, temperature, 68
 thermische Ausdehnungskoeffizient, 115
 thermodynamische Gleichgewicht, thermodynamic equilibrium, 53
 thermodynamischen Gleichgewichtszustand, thermodynamic equilibrium), 17
 thermodynamischen System, 111
 thermodynamischer Limes, thermodynamic limit, 8
 thermodynamischer Zustand, 111
 thermodynamisches Potential, 72
 thermodynamisches System, 7
 Trajektorie, trajectory, 10
 Transfermatrix-Methode, 139
 Transitivität, 112
 unkorreliert, 200
 Varianz, 200
 verallgemeinerte homogene Funktion, 203
 vereinigungsstabil, 197
 Verteilung der stochastischen Variablen X , 199
 Verteilung, Binomial, 27
 Verteilung, Gauss, 27
 Verteilungsfunktion, distribution function, 23
 Verteilungsfunktion, konfigurationelle, 85
 virial coefficients, 93
 virial expansion, 93
 Virialentwicklung, 93
 Virialkoeffizienten, 93
 Volumen, 54
 W-Raum, 199
 Wärme, quasi-statische, engl. quasi-static heat, 54
 Wärmekapazität, 119
 Wahrscheinlichkeit, probability, 21
 Wahrscheinlichkeitsdichte, probability density, 24
 Wahrscheinlichkeitsmas (W-Mas), 198
 Wechselwirkung, ausgeschlossenenes Volumen, 84
 Wirkungsgrad, 122
 Zeitmittel einer Observablen, time average, 67
 zentrales Moment, 25
 Zufallsvariable, random variable, 23
 Zustand, 10
 Zustandsdichte, density of states, 66
 Zustandsgleichung, 113
 Zustandsgleichung, equation of state, 54
 Zustandsgrößen, 111

Zustandssumme, 64