

Theoretische Physik IV: Statistische Physik

(WS 2021/22: M. Zirnbauer)

Inhaltsverzeichnis

0. Klassische Mechanik – Wiederholung	3
1. Grundlagen der Statistischen Physik nach Boltzmann	5
1.1 Mikro- und Makrozustände, thermisches Gleichgewicht	5
1.2 Boltzmann-Entropie (M diskret)	10
1.3 Boltzmann-Entropie (M kontinuierlich)	13
1.4 Temperatur	16
1.5 Quantenmechanische Formulierung	18
1.6 Zusammenfassung (Boltzmann-Entropie)	23
2. Gibbs'sche Ensemble-Theorie	24
2.1 Zum Begriff von Dichte	24
2.2 Feine und grobe Ensemble-Dichte	25
2.3 Gibbs'sche Entropie	26
2.4 Quantenmechanische Formulierung	29
1.7 (Nachtrag) Verschränkungsentropie	31
1.8 (Nachtrag) Häresie	32
3. Gleichgewichtsensembles	33
3.1 Mikrokanonisches Ensemble	33
3.1 a Einschub: Rechnen mit der δ -„Funktion“	34
3.1 b Mikrokanonisches Ensemble: Gibbs-Entropie, etc.	35
3.1 c Äußere Parameter	37
3.1 d Quantenmechanische Formulierung	38
3.1 e Druck (als Beispiel zu 3.1c)	39
3.2 Kanonisches Ensemble	40
3.3 Äquivalenz von Ensembles	42

3.4 Zusammenfassung & Vergleich	45
3.5 Großkanonisches Ensemble	47
3.6 Positivität der Temperatur, Hauptsatz „Nernst“	49
3.7 Zusammenfassung, Ausblick	50
3.8 „Steckbrief“: Gibbs-Entropie	52
4. Thermodynamik (I)	54
4.1 Thermodynamische Potentiale	54
4.2 Blitzkurs: Differenzieren	56
4.3 Responsfunktionen	57
4.4 Thermodynamische Ungleichungen	58
4.5 Phasengleichgewichte	60
4.6 Übungsaufgabe: Clausius-Clapeyron-Gleichung	61
4.7 Van-der-Waals Gas	65
4.8 Größtes Problem (lt. Maxwell) der klassischen statistischen Physik	67
5. Ideale „Gase“	68
5.1 Ideale Quantensysteme	68
5.2 Zustandsgleichungen für ideale Quantengase	70
5.3 Bose-Einstein-Kondensation	72
5.4 Photonen im Hohlkörper	74
5.5 Kalte freie Elektronen	77
5.6 Zusammenfassung	79
6. Thermodynamik (II)	80
6.1 Thermodynamische Prozesse	80
6.2 Quasistatische Kreisprozesse	84
6.3 Thermodynamische Definition von Temperatur & Entropie	86
6.4 Zusammenfassung Kapitel 6	90
6.5 Was ist Entropie ?!	91

0. Klassische Mechanik – Wiederholung.

Phasenraum Γ , Bewegungszustand $x \in \Gamma$.

Ortsvariablen $q^1, \dots, q^f: \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$,

Geschwindigkeiten $v^1, \dots, v^f: \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$.

Schreibkonvention: $v^i \equiv \dot{q}^i$.

Lagrange-Funktion $L: \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$.

Impulsvariable $p_1, \dots, p_f: \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$,

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial v^i} \quad (i = 1, \dots, f).$$

Für jede Punkttransformation (d.h. Ortskoordinatenwechsel: Q^i statt q^i) gilt (Summenkonvention!):

$$p_i dq^i = \frac{\partial L}{\partial v^i} \frac{\partial V^j}{\partial v^i} \frac{\partial q^i}{\partial Q^k} dQ^k = P_j \delta^j_k dQ^k = P_j dQ^j.$$

(Poincaré-Cartan)

Hamiltonfunktion $H: \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ (Energie).

Hamiltonsche Bewegungsgleichungen:

$$\dot{q}^i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q^i} \quad (i = 1, \dots, f).$$

Phasenfluss $\phi_t: \Gamma \rightarrow \Gamma$, $\phi_{t=0} = \text{Id}$,

$$\frac{d}{dt} q^i(\phi_t(x)) = \frac{\partial H}{\partial p_i}(\phi_t(x)), \quad \frac{d}{dt} p_i(\phi_t(x)) = - \frac{\partial H}{\partial q^i}(\phi_t(x)).$$

Energieerhaltung: $H(\phi_t(x)) = H(x)$.

Beweis: $\frac{d}{dt} H = \frac{\partial H}{\partial q^i} \dot{q}^i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i$
 $= \frac{\partial H}{\partial q^i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q^i} = 0$.

Satz ("Hamiltonsche Flüsse sind symplektisch"):

Für $Q^i = q^i \circ \phi_t$ und $P_i = p_i \circ \phi_t$ (t beliebig, fest)

gilt $P_i dQ^i = p_i dq^i + dF$ (für eine Funktion $F: \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$).

Phasenraumvolumen: $\Omega = dp_1 dq^1 dp_2 dq^2 \dots dp_f dq^f$ (Liouvilleform),

Alternativer Ausdruck: $\Omega = \frac{1}{f!} \omega^f$, $\omega = dp_i dq^i$
 $(\curvearrowleft dx dy = -dy dx)$.

Phasenraumvolumen eines Gebiets M : $\text{vol}_\Gamma(M) = \int_M \Omega$.

Satz (Liouville): $\text{vol}_\Gamma(\phi_t(M)) = \text{vol}_\Gamma(M)$ (zeitunabhängig).

Beweis: $\text{vol}_\Gamma(\phi_t(M)) = \int_{\phi_t(M)} \Omega = \int_M \phi_t^* \Omega = \int_M \Omega = \text{vol}_\Gamma(M)$,

denn mit $Q^i = q^i \circ \phi_t$, $P_i = p_i \circ \phi_t$ gilt

$$\phi_t^* \Omega = \frac{1}{f!} \phi_t^* \omega^f = \frac{1}{f!} (dP_i dQ^i)^f \xrightarrow{\text{ }} \frac{1}{f!} (dp_i dq^i)^f = \Omega.$$

Satz über Hamiltonsche Flüsse

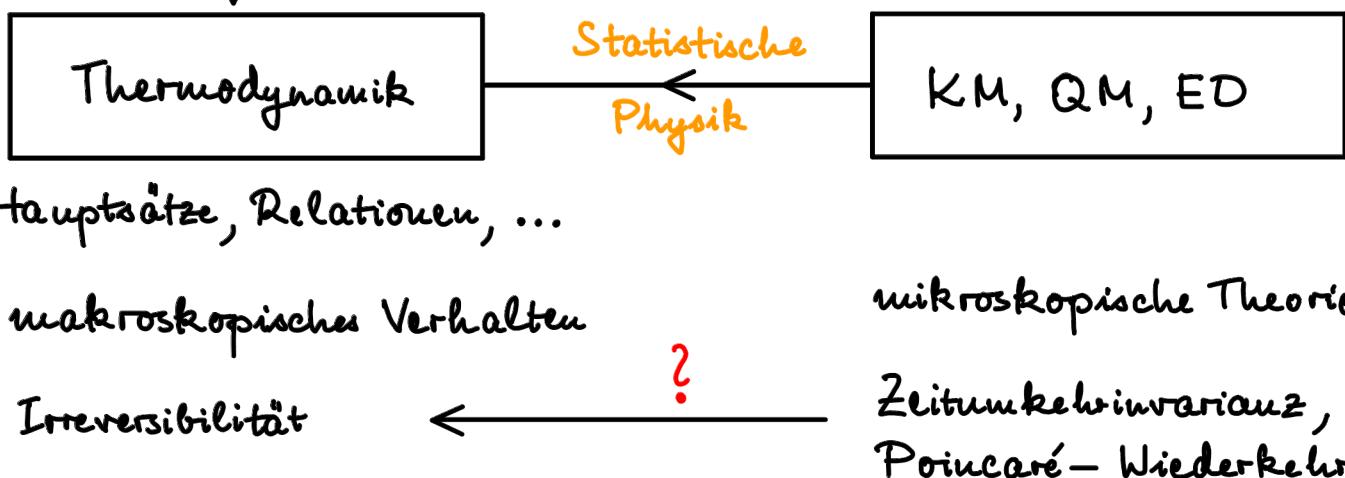
Poincaré'scher Wiederkehrsatz!

- Zeitumkehrinvarianz der Naturgesetze (QED✓ QCD✓)

1. Grundlagen der Statistischen Physik nach Boltzmann

Motivation / Panorama.

Physikalische Systeme
nahe am Gleichgewicht



1.1 Mikro- und Makrozustände, thermisches Gleichgewicht

Rahmen (vorerst) = KM; nichtwechselwirkende Teilchen.

Phasenraum für N gleichartige Teilchen = $\Gamma \equiv \Gamma_N = \Gamma_1 \times \dots \times \Gamma_1 = \Gamma_1^N$,

Γ_1 Phasenraum für ein einziges Teilchen.

Für $\dim \Gamma_1 = 3 + 3$ haben wir $\dim \Gamma_N = 6N = 2f$.

Mikrozustand ist Punkt/Element $x \in \Gamma$.

Wähle Zellzerlegung $\Gamma_1 = \bigcup_{i=1}^m D_i$, $D_i \cap D_{i'} = \emptyset$ für $i \neq i'$.

Zeit t fest: jedes Teilchen ist in genau einem Gebiet D_i .

$N_i :=$ Zahl der in D_i befindlichen Teilchen.

Makrozustand (hier) ist m -Tupel $M \equiv \{N_1, N_2, \dots, N_m\}$.

Raum der Makrozustände $\mathcal{M} = \mathbb{N}^m$, $\mathbb{N} = \{0, 1, 2, \dots\}$.

Idee: Benötigung der Beschreibung reduzieren!

Abbildung (Abzählen) $\varphi: \Gamma \rightarrow \mathcal{M}$,
 $x \mapsto \{N_1(x), \dots, N_m(x)\}$.

Kroneckerbasis $\delta_M: \mathcal{M} = \mathbb{N}^m \rightarrow \mathbb{R}$,
 $M' \mapsto \begin{cases} 1 & M' = M \\ 0 & M' \neq M \end{cases}$

$\chi_M = \delta_M \circ \varphi: \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ char. Funktion für Makrozustand M .

Partition der Einz von Γ : $\sum_M \chi_M = 1$,

wobei $\chi_M^2 = \chi_M$ und $\chi_M \chi_{M'} = 0$ für $M \neq M'$.

Liouville-Maß für Γ_N (dimensionslos; $[\hbar] = \text{Wirkung}$)

$\Omega = \hbar^{-f} |dp_1 dq^1 \cdots dp_f dq^f|$, $f = 3N$, ist natürliches Vol-Maß im Phasenraum (Ω ist invariant unter Hamiltonschen Flüssen).

Liouville-Maß im Phasenraum Γ_1 eines Teilchens:

$$\omega = \hbar^{-3} |dp_x dq^x dp_y dq^y dp_z dq^z|.$$

Phasenvolumen des Makrozustands M :

$$\text{vol}_M = \int_{\Gamma_N} \chi_M \Omega = \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_m!} \prod_{i=1}^m \left(\int_{D_i} \omega \right)^{N_i}$$

kombinatorischer Koeffizient für N gleichartige, aber unterschiedbare Teilchen.

Aufgabe. Maximiere vol_M unter der Nebenbedingung vorgegebener Teilchenzahl ($N = \sum N_i$) und Energie ($E = \sum \varepsilon_i N_i$).

Hilfsmittel.

- ① vol_M maximal $\iff \ln \text{vol}_M$ maximal
(die Logarithmusfunktion ist monoton).
- ② Stirling-Formel: $\ln N! = N \ln N - N + O(\ln N)$
gibt $\ln \text{vol}_M \approx N \ln N - N - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i - N_i \ln \int \omega_{D_i})$.
- ③ Extremwerte unter Nebenbedingung (zur Erinnerung):
 $f: X \rightarrow \mathbb{R}$ eingeschränkt durch $h = \text{const}$ hat Extremum in x
 $\iff \exists \text{ Lagrange-Multiplikator } \lambda \in \mathbb{R}: (df)_x = \lambda (dh)_x$.

Behandle N_i wie kontinuierliche Variable \sim

$$0 = \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\ln \text{vol}_M - \alpha \sum_{j=1}^m N_j - \beta \sum_{j=1}^m \varepsilon_j N_j \right),$$

α, β Lagrange-Multiplikatoren für Teilchenzahl- und Energieerhaltung.

Es folgt: $0 = -\ln N_i + \ln \int \omega_{D_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i$, oder äquivalent:

$$N_i = \int \omega_{D_i} \times e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \text{ für den Wert von } N_i \text{ im Extremum.}$$

Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren. Setze

$$Z_1(\beta) := \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \int \omega_{D_i}. \text{ Dann ist } N = \sum_{i=1}^m N_i = e^{-\alpha} Z_1(\beta)$$

$$\text{und } E = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i N_i = -e^{-\alpha} \frac{d}{d\beta} Z_1(\beta). \text{ Es folgt } \frac{E}{N} = -\frac{d}{d\beta} \ln Z_1(\beta),$$

$$\text{und Auflösen ergibt } \beta = \text{Fktu}(E/N) \text{ sowie } \alpha = \ln(Z_1(\beta)/N).$$

Spezialfall: Impulsverteilung, Maxwell-Boltzmann.

Betrachte nicht wechselwirkende Teilchen mit 1-Teilchenenergie $\frac{p^2}{2m}$

im endlichen Gebiet $X \subset \mathbb{R}^3$ mit Volumen $\text{vol}(X) = V$.

$D_i := X \times C(\vec{p}_i)$, $C(\vec{p}_i)$ = Würfel (im Impulsraum),
zentriert um \vec{p}_i , mit Volumen $\frac{h^3}{V}$.

$$\wedge \omega_i = \int_{D_i} \omega = h^{-3} \int_{C(\vec{p}_i)} d^3p \int_X d^3q = \frac{V}{h^3} \int_{C(\vec{p}_i)} d^3p = 1.$$

$$Z_1(\beta) = \sum_i \omega_i e^{-\beta \varepsilon_i} = \frac{V}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \frac{V}{h^3} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}^3.$$

$$\ln Z_1(\beta) = -\frac{3}{2} \ln \beta + \text{const} \wedge \frac{E}{N} = -\frac{d}{d\beta} \ln Z_1(\beta) = \frac{3}{2\beta} \wedge \beta = \frac{3N}{2E}.$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1(\beta)} = \frac{N}{V} h^3 \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}}^3 = \frac{N}{V} h^3 \left(\frac{3N}{4\pi m E} \right)^{3/2}.$$

$\lambda_\beta = h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}}$ thermische de Broglie Wellenlänge.

$$N_i = \int_{D_i} \omega \cdot e^{-\beta \varepsilon_i - \alpha} = h^{-3} \int_{C(\vec{p}_i)} d^3p \int_X d^3q e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \frac{N}{V} h^3 \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}}^3$$

$$= N \left(\frac{3N}{4\pi m E} \right)^{3/2} \int_{C(\vec{p}_i)} d^3p e^{-\frac{3N}{2E} \cdot \frac{p^2}{2m}} \equiv \int_{C(\vec{p}_i)} d^3p n(p).$$

$$\text{Es folgt: } \frac{1}{N} n(p) d^3p = \left(\frac{3N}{4\pi m E} \right)^{3/2} e^{-\frac{3N}{2E} \cdot \frac{p^2}{2m}} d^3p$$

(Teilchenzahldichte im Impulsraum:

Maxwell-Boltzmann-Verteilung; vgl. Übungsbogen 1).

Schwankungen – thermisches Gleichgewicht.

Zurück zum allgemeinen Fall. Wir hatten

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \ln \text{vol}_M = -\ln N_i + \ln \int_{D_i} \omega ,$$

$$\text{somit } \frac{\partial^2}{\partial N_i \partial N_{i'}} \ln \text{vol}_M = -\delta_{ii'} N_i^{-1}.$$

Die Hessische Form von $\ln \text{vol}_M$ am Extremum ist negativ definit
 \rightarrow das Extremum ist Maximum von vol_M .

Info. Makrozustände $M = \{N_1, N_2, \dots, N_m\}$ am Maximum
 bilden das **thermische Gleichgewicht**.

Schwankungsquadrat $\langle (\Delta N_i)^2 \rangle \equiv \langle N_i^2 \rangle - \langle N_i \rangle^2 \sim \langle N_i \rangle$.

Relative Schwankungen $\langle \left(\frac{\Delta N_i}{N_i} \right)^2 \rangle \sim \frac{1}{\langle N_i \rangle} \rightarrow 0$.

Ausblick: die Makrozustände des thermischen Gleichgewichts
 besetzen (fast) die gesamte Energieschale.

1.2 Boltzmann-Entropie

Jetzt Verallgemeinerung zu Systemen mit Wechselwirkungen.

$$\begin{array}{ccc} \text{Mikrozustände} & \xrightarrow{\text{Abt.}} & \text{Makrozustände} \\ x \in \Gamma_N & \varphi & M = \{0_1, 0_2, \dots, 0_n\} \in \mathcal{M} \end{array}$$

\mathcal{M} diskreter Raum (Observable 0_i mit Unschärfe)

$$\text{Charakteristische Funktion } \chi_M(x) = \begin{cases} 1 & \text{falls } x \in \varphi^{-1}(M), \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

φ existiert als wohldefinierte Abbildung \rightsquigarrow Eigenschaften (wie zuvor)

$$\sum_{M \in \mathcal{M}} \chi_M(x) = 1, \quad \chi_M(x) \chi_{M'}(x) = \delta_{MM'} \chi_M(x).$$

Phasenvolumen des Makrozustands M :

$$\text{vol}_M := \int_{\Gamma_N} \chi_M \Omega = \int_{\varphi^{-1}(M)} \Omega.$$

„Statistisches Gewicht“ $W_M := c_N \text{vol}_M$ (Korrekturfaktor c_N).

Definition (Boltzmann, 1877):

$$S_M = k_B \ln W_M$$

(Boltzmann-Entropie im Makrozustand M ;

k_B Boltzmannkonstante, zur Konversion Temperatur \rightsquigarrow Energie)

Bemerkungen.

- (i) S_M hängt von der Wahl der Makrozustände ab.
- (ii) Diese Definition macht auch Sinn für M nicht im thermischen Gleichgewicht.

Eigenschaften der Boltzmann-Entropie S :

- (i) Additivität (nach geeigneter Wahl von C_N ; siehe unten).
- (ii) Als Funktion der Zeit nimmt S (fast) nie ab.

Zu (i): betrachte 2 voneinander getrennte Systeme
(Teilchenaustausch möglich)

$$M = (M^{(1)}, M^{(2)}), \quad \chi_M = \chi_{M^{(1)}} \chi_{M^{(2)}}, \quad \Omega = \Omega^{(1)} \Omega^{(2)}.$$

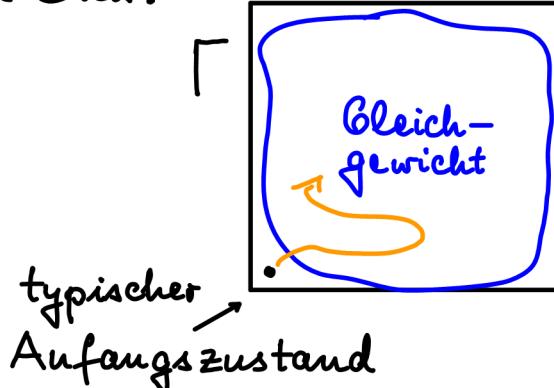
Phasenvolumen für unterscheidbare gleichartige Teilchen:

$$\text{vol}_M = \frac{N!}{N_1! N_2!} \text{vol}_{M^{(1)}} \text{vol}_{M^{(2)}} \quad \text{oder} \quad \frac{\text{vol}_M}{N!} = \frac{\text{vol}_{M^{(1)}}}{N_1!} \frac{\text{vol}_{M^{(2)}}}{N_2!}.$$

Also resultiert mit der Wahl (Gibbs) $C_N = \frac{1}{N!}$ des „Korrekturfaktors“ die Eigenschaft (Additivität) $S_M = S_{M^{(1)}} + S_{M^{(2)}}$.

Zu (ii): S hat ein sehr scharfes Maximum im therm. Gleichgewicht.

Schematisches Bild:



Gleichgewichtszustand
füllt fast das gesamte
Phasenvolumen aus.

Semiquantitative Überlegung (R. Penrose).

Aufangzustand des Universums („Urknall“):

$\sim 10^{80}$ Baryonen; $T = 2.7 \text{ K}$, 10^8 Photonen/Baryon
 $S/k_B \approx 10^{88}$.

Endzustand des Universums: alle Materie in 1 schwarzen Loch (!).

Schwarzschild-Radius: $\ell_S = \frac{G m_{\text{BH}}}{c^2}$ (eines schwarzen Loches
der Masse m_{BH} ; Newtonsche Gravitationskonstante G ,
Lichtgeschwindigkeit c).

Plancklänge: $\ell_P = \sqrt{\frac{\hbar G}{c^3}}$.

Holographisches Prinzip (Bekenstein, Hawking, ...):

Zahl der Freiheitsgrade („Bits“) $\sim \ell_S^2 / \ell_P^2 = \frac{G m_{\text{BH}}^2}{\hbar c}$

$\rightarrow W \sim 2^{\frac{G m_{\text{BH}}^2}{\hbar c}} \rightarrow S/k_B \sim \frac{G m_{\text{BH}}^2}{\hbar c} \ln 2 \sim 10^{123}$.

Fazit: $S_{\text{initial}} \sim 10^{88} k_B \ll 10^{123} k_B \sim S_{\text{final}}$.

1.3 Boltzmann-Entropie (M kontinuierlich)

Vorbereitungen (Begriffsbildung):

Paarung : Observable \otimes Zustände $\rightarrow \mathbb{R}$

— QM : Hermitescher Operator A \otimes $\rho = |\psi\rangle\langle\psi| \mapsto \text{Tr } \rho A = \langle\psi|A|\psi\rangle$

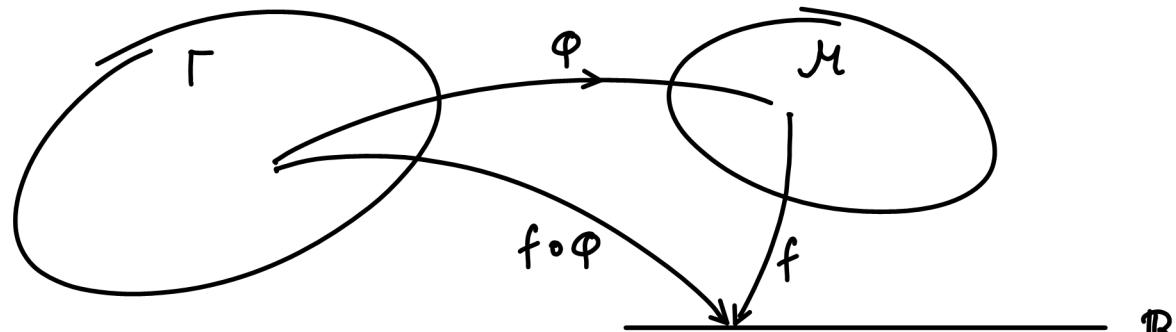
— KM : Funktion $f: \Gamma_N \rightarrow \mathbb{R}$ \otimes Mikrozustand $x \in \Gamma_N \mapsto f(x)$

— — \otimes Ensemble $\sum \text{prob}(x_\alpha) x_\alpha \mapsto \sum \text{prob}(x_\alpha) f(x_\alpha)$

— — \otimes Dichte $\rho \mapsto \int f \rho$.

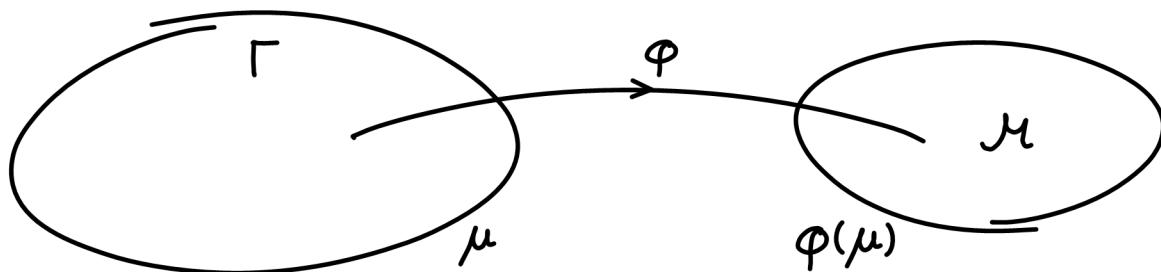
Beachte: Paarung ist linear in beiden Faktoren.

Zurückziehen (engl. pullback) von Funktion mittels Abbildung



Notation $f \circ \varphi \equiv \varphi^* f$.

Vorwärtsschieben (engl. push forward) von Maß/Distribution mittels Abbildung



ist definiert über Paarung $F \otimes \mu \mapsto \langle F, \mu \rangle$ durch Zurückziehen:

$$\langle f, \varphi(\mu) \rangle_{\mathcal{M}} = \langle f \circ \varphi, \mu \rangle_{\Gamma} = \langle \varphi^* f, \mu \rangle_{\Gamma}.$$

Beispiel. Vorwärtsschieben eines Dirac-Maßes:

$$\mu = \sum \text{prob}(x_\alpha) \delta_{x_\alpha} \mapsto \varphi(\mu) = \sum \text{prob}(x_\alpha) \delta_{\varphi(x_\alpha)}.$$

Anwendung auf unsere Situation (Boltzmann).

Mikrozustände $x \in \Gamma$, Liouville-Maß Ω ,

Makrozustände $M \in \mathcal{M}$; Abbildung $\varphi: \Gamma \rightarrow \mathcal{M}$.

Vorwärtsschieben von Ω mittels φ soll $\varphi(\Omega)$ ergeben.

Dafür benötigen wir eine Konstruktion von M und φ :

Wähle relevante Observable $F_i: \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ ($i = 1, 2, \dots, m$).

Setze $\varphi(x) := (F_1(x), F_2(x), \dots, F_m(x)) \in \mathbb{R}^m$ \wedge

Raum der Makrozustände $M := \varphi(\Gamma) \subset \mathbb{R}^m$.

Definiere „Makro“-Observable $f_i: M \rightarrow \mathbb{R}$ ($i = 1, 2, \dots, m$)

durch $f_i(y) = f_i(y_1, y_2, \dots, y_m) = y_i$. Offenbar gilt $\varphi^* f_i = F_i$,
denn $(\varphi^* f_i)(x) = f_i(\varphi(x)) = F_i(x)$.

Die Wahl von Unschärfen Δf_i in den Messwerten der Observablen f_i bestimmt eine Vergleichsdichte $\mu = \frac{1}{\Delta f_1 \Delta f_2 \cdots \Delta f_m} \wedge$

Definition (Boltzmann-Entropie S): $\boxed{\varphi(\Omega) = e^{S/k_B} \cdot \mu}.$

Beachte: wie zuvor ist S eine Funktion auf dem Raum \mathcal{M} der Makrozustände.

Beispiel: N harmonische Oszillatoren gleicher Frequenz.

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{\tilde{m}}{2} \omega^2 q_i^2 \right) \equiv \sum_{i=1}^N (P_i^2 + Q_i^2).$$

[Bemerkung: eigentlich gehört der Index i der Ortsvariablen nach oben. Hier wird im Hintergrund eine metrische Struktur angenommen, die uns den Index nach unten ziehen lässt: $q_i = \delta_{ij} q^j$.]

Hier treffen wir die Wahl $m=1$; $F_1 = H$, $\varphi(x) = H(x) \in \mathbb{R}_+ = \mathcal{M}$.

Liouville-Maß $\Omega = \hbar^{-N} |dp_1 dq_1 \cdots dp_N dq_N|$.

Berechne $\varphi(\Omega)$ durch Vorwärtsschieben:

Testfunktion $f: \mathcal{M} \rightarrow \mathbb{R}$.

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{M}} f \varphi(\Omega) &= \int_{\Gamma} (f \circ \varphi) \Omega = \int_{\Gamma} (f \circ H) \hbar^{-N} |dp_1 dq_1 \cdots dp_N dq_N| \\ &= (\hbar \omega / 2)^{-N} \int f(P_1^2 + Q_1^2 + \dots + P_N^2 + Q_N^2) |dP_1 dQ_1 \cdots dP_N dQ_N| \\ &= \left(\frac{2}{\hbar \omega} \right)^N \int_0^{\infty} f(R^2) R^{2N-1} dR \cdot \text{vol}(S^{2N-1}) \\ &\quad = \left(\frac{2}{\hbar \omega} \right)^N \frac{1}{2} \int_0^{\infty} f(E) E^{N-1} dE \cdot \frac{2\pi^N}{\Gamma(N)}. \end{aligned}$$

Wir lesen ab: $\varphi(\Omega) = \frac{1}{\Gamma(N)} \left(\frac{E}{\hbar \omega} \right)^N \frac{dE}{E}$.

Vergleichmaß: $\mu = \frac{dE}{\Delta E} \wedge$ Boltzmann-Entropie

$$S(E)/k_B = \ln \left(\frac{1}{\Gamma(N)} \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^N \frac{\Delta E}{E} \right) \sim N \ln \left(\frac{E/N}{\hbar\omega} \right).$$

Wie überträgt sich dieses klassisch-physikalische Ergebnis in die Quantentheorie? (\rightarrow Übungsblatt 2)

1.4 Temperatur

Das Gesamtsystem bestehe jetzt aus m Untersystemen.

Die Gesamtenergie sei erhalten, aber zwischen den Untersystemen sei Energieaustausch möglich (durch schwache Kopplung).

Hamiltonfunktion: $H = H_1 + H_2 + \dots + H_m$.

Makro-Observablen: $F_i = H_i$ ($i = 1, \dots, m$), $H_i(x) = E_i$.

$$\varphi(\Omega) = \exp \left(\frac{1}{k_B} S(E_1, E_2, \dots, E_m) \right) \frac{|dE_1 dE_2 \dots dE_m|}{\Delta E_1 \Delta E_2 \dots \Delta E_m}.$$

Entropie additiv: $S(E_1, E_2, \dots, E_m) = S_1(E_1) + S_2(E_2) + \dots + S_m(E_m)$.

Das thermische Gleichgewicht wird bestimmt durch Maximieren von S unter der Nebenbedingung $\sum_{i=1}^m E_i = E$ (fest \rightarrow Energieerhaltung).

$$\text{Also } 0 = dS - (k_B \beta) dE = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial S}{\partial E_i} dE_i - (k_B \beta) dE_i \right).$$

$$\text{Es folgt } \frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S}{\partial E_2} = \dots = \frac{\partial S}{\partial E_m} = k_B \beta =: \frac{1}{T} \quad (T \text{ Temperatur}).$$

T wird bestimmt durch die Nebenbedingung $\sum E_i(T) = E$.

Bemerkung. Irgendwelche Gradienten wären hier fehl am Platz.

Verallgemeinerung.

Jetzt sei auch Teilchenaustausch zugelassen, bei fester Gesamt-

teilchenzahl $N = \sum_{i=1}^m N_i$. Dann ergibt sich

$$\varphi(\Omega) = e^{\frac{S/k_B}{T} \frac{dE_1 \cdots dE_m dN_1 \cdots dN_m}{\Delta E_1 \cdots \Delta E_m \Delta N_1 \cdots \Delta N_m}},$$

und Maximieren von S unter den Nebenbedingungen

$$E = \sum_{i=1}^m E_i \text{ und } N = \sum_{i=1}^m N_i \text{ führt auf}$$

$$0 = dS - \frac{1}{T} dE + \frac{\mu}{T} dN \quad (\mu \text{ heißt chemisches Potential}),$$

$$\text{also } \frac{\partial S}{\partial E_1} = \dots = \frac{\partial S}{\partial E_m} = \frac{1}{T} \text{ und } \frac{\partial S}{\partial N_1} = \dots = \frac{\partial S}{\partial N_m} = -\frac{\mu}{T}.$$

Die Lagrange-Multiplikatoren T, μ sind so zu bestimmen, dass die Bedingungen $E = \sum_{i=1}^m E_i(T, \mu)$ und $N = \sum_{i=1}^m N_i(T, \mu)$ erfüllt sind.

In einer weiteren Verallgemeinerung wird auch Volumenaustausch (bei festem Gesamtvolumen $V = \sum V_i$) zugelassen. Aus der Gleichgewichtsbedingung

$$0 = dS - \frac{1}{T} dE + \frac{\mu}{T} dN - \frac{p}{T} dV$$

folgen dann die zusätzlichen Gleichungen

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \dots = \frac{\partial S}{\partial V_m} = \frac{p}{T} \quad (p = \text{Druck}).$$

Allgemeines Prinzip:

Gleichgewichtswerte und Schwankungen von Makro- Observablen

werden ermittelt aus $\varphi(\Omega) = e^{\frac{S/k_B}{\Delta f_1 \dots \Delta f_m} \int d\mathbf{f}_1 \dots d\mathbf{f}_m}$.

Das thermische Gleichgewicht $M_0 \in \mathcal{M}$ wird definiert durch

$$S(M_0) \geq S(M) \quad (\text{für alle } M \in \mathcal{M})$$

Ergodische Hypothese. Im Langzeitmittel verweilt eine typische Phasenbahn in einem Phasengebiet $U \subset \Gamma$ für eine Zeitdauer, die proportional zum Phasenvolumen $\text{vol}(U)$ des Gebiets ist.

1.5 Quantenmechanische Formulierung

Erinnere an Paarung: Observable \otimes Zustände $\rightarrow \mathbb{R}$

$$A \otimes \rho_{\psi} = \frac{|\psi\rangle\langle\psi|}{\langle\psi|\psi\rangle} \mapsto \text{Tr } \rho_{\psi} A.$$

Das Liouville-Maß Ω der klassischen Mechanik entspricht dem Dichteoperator $\rho = \text{Id}$ in der Quantenmechanik. („Alle Zustände sind a priori gleich wahrscheinlich.“ Vgl. ergodische Hypothese.)

Q: Was wird aus $\Omega \mapsto \varphi(\Omega)$ in der Quantenmechanik?

A: Wähle einen Satz von kommutierenden (Makro-) Observablen F_1, F_2, \dots, F_m . Makrozustände entsprechen dem Spektrum dieser Observablen. Informell:

$$\varphi(\rho) = \text{Tr} (\rho \delta(\lambda_1 - F_1) \dots \delta(\lambda_m - F_m)) \int d\lambda_1 \dots d\lambda_m.$$

Hier setze $\rho = \text{Id}$ (dem Liouville-Maß der KM entsprechend).

Mathematische Ergänzung.

Spektralsatz: zu jedem selbstadjungierten Operator A existiert genau 1 Familie von Spektralprojektoren $\{P(\lambda)\}_{-\infty < \lambda < +\infty}$ mit den Eigenschaften

$$(i) \quad \lim_{\lambda \rightarrow -\infty} P(\lambda) = 0, \quad \lim_{\lambda \rightarrow +\infty} P(\lambda) = \text{Id}, \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} P(\lambda - \varepsilon) = P(\lambda); \quad (\text{, linksstetig"})$$

$$(ii) \quad P(\lambda)P(\lambda') = P(\lambda')P(\lambda) = P(\min(\lambda, \lambda'));$$

$$(iii) \quad A = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda dP(\lambda).$$

Erläuterungen hierzu: $A = \int_{\mathbb{R}} \lambda dP(\lambda)$ ist Kurzschreibweise für $\langle \psi | A | \phi \rangle = \int_{\mathbb{R}} \lambda d\langle \psi | P(\lambda) | \phi \rangle$, wobei das Integral als Stieltjes-Integral zu verstehen ist:

$$\int_{\mathbb{R}} f(\lambda) dg(\lambda) := \lim \sum_i f(\lambda_i) (g(\lambda_i) - g(\lambda_{i-1})).$$

Vorgehen \rightarrow Boltzmann-S (QM, nochmal).

Wähle Satz von kommutierenden Observablen F_1, F_2, \dots, F_m .

Spektralsatz: $F_i = \int_{\mathbb{R}} \lambda dP_i(\lambda)$. Makrozustände \longleftrightarrow Spektrum.

Der Dichteaoperator $\rho = \text{Id}$ bestimmt eine Distribution $\varphi(\rho)$ (Maß, Dichte) im Raum der Makrozustände durch

$$\int_{\mathcal{M}} f \varphi(\rho) := \int f(\lambda_1, \dots, \lambda_m) \text{Tr}(\rho dP_1(\lambda_1) \dots dP_m(\lambda_m)).$$

(m-faches Stieltjes-Integral)

Zurück zur informellen Behandlung.

$P(\lambda) = \bigoplus (\lambda - A) =$ Projektion auf Summe der Eigenräume von A zu Eigenwerten, die kleiner als λ sind.

$$dP(\lambda) = \delta(\lambda - A) d\lambda. \text{ Es ist Brücke: } A = \int_{\mathbb{R}} \lambda \delta(\lambda - A) d\lambda.$$

Kurze Bemerkung zu Vielteilchen-QM.

$\mathcal{H}^{(1)}$ = Hilbertraum für 1 Teilchen.

— n unterscheidbare Teilchen: $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}^{(1)}$
 $\dim \mathcal{H} = (\dim \mathcal{H}^{(1)})^n.$ (n -faches Tensorprodukt),

— n Bosonen: $\mathcal{H} = \text{Sym}(\mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}^{(1)}).$

Wellenfunktion total symmetrisch:

$$\psi = \sum_{\pi \in S_n} \psi_{\pi(1)}(q_1) \psi_{\pi(2)}(q_2) \dots \psi_{\pi(n)}(q_n),$$

$$\dim \mathcal{H} = \binom{\dim \mathcal{H}^{(1)} + n - 1}{n} \xrightarrow{\dim \mathcal{H}^{(1)} \rightarrow \infty} \frac{1}{n!} (\dim \mathcal{H}^{(1)})^n.$$

— n Fermionen: $\mathcal{H} = \text{Alt}(\mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}^{(1)}).$

Wellenfunktion total antisymmetrisch:

$$\psi = \sum_{\pi \in S_n} \text{sign}(\pi) \psi_{\pi(1)}(q_1) \psi_{\pi(2)}(q_2) \dots \psi_{\pi(n)}(q_n),$$

$$\dim \mathcal{H} = \binom{\dim \mathcal{H}^{(1)}}{n} \xrightarrow{\dim \mathcal{H}^{(1)} \rightarrow \infty} \frac{1}{n!} (\dim \mathcal{H}^{(1)})^n.$$

Bem.: Korrekturfaktor $\frac{1}{n!}$ (Gibbs) erklärt ✓

Beispiel. N harmonische Oszillatoren gleicher Frequenz (Bosonen).

$$F_{m=1} = H \text{ (Hamiltonoperator)} = \int E dP(E).$$

$$\begin{aligned} \varphi(Id) &= d \operatorname{Tr}_{\mathfrak{A}^*} P(E) = \operatorname{Tr}_{\mathfrak{A}^*} \delta(E - H) dE \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} \delta\left(E - \sum_{j=1}^N \hbar\omega\left(n_j + \frac{1}{2}\right)\right) dE. \end{aligned}$$

Laplace-Transformation:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-\beta E} d \operatorname{Tr}_{\mathfrak{A}^*} P(E) &= \operatorname{Tr}_{\mathfrak{A}^*} e^{-\beta H} \\ &= \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)} \right)^N = \left(\frac{e^{-\beta \hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} \right)^N = \end{aligned}$$

Inverse Laplace-Transformation:

$$\begin{aligned} \varphi(Id) &= d \operatorname{Tr}_{\mathfrak{A}^*} P(E) = \frac{dE}{2\pi i} \int_{\epsilon-i\infty}^{\epsilon+i\infty} \frac{e^{\beta E} d\beta}{(2 \sinh(\beta \hbar\omega/2))^N} \\ &\approx \frac{E^{N-1} dE}{(\hbar\omega)^N \Gamma(N)} \quad (\text{vgl. klassisches Resultat}). \end{aligned}$$

Nachhilfe: Laplace-Transformation

Es sei $f \in L^1(\mathbb{R})$, also $\int_{\mathbb{R}} |f(t)| dt < \infty$. Dann existiert die Fourier-Transformierte $(\mathcal{F}f)(\omega) = \int_{\mathbb{R}} e^{i\omega t} f(t) dt$.

Fourierinversion: $f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} (\mathcal{F}f)(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$. (*)

Annahme: $f(t) = 0$ für $t < t_0$.

Dann existiert $(\mathcal{F}f)(\omega)$ für $\operatorname{Im} \omega \geq 0$, und die

Laplace-Transformierte $(\mathcal{L}f)(\lambda) \equiv (\mathcal{F}f)(i\lambda) = \int_{\mathbb{R}} e^{-\lambda t} f(t) dt$

existiert für $\operatorname{Re} \lambda \geq 0$. Aus (*) folgt mit Substitution $\omega = i\lambda$

$$f(t) = \frac{i}{2\pi} \int_{-i\infty}^{+i\infty} (\mathcal{F}f)(i\lambda) e^{\lambda t} d\lambda = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} (\mathcal{L}f)(\lambda) e^{\lambda t} d\lambda.$$

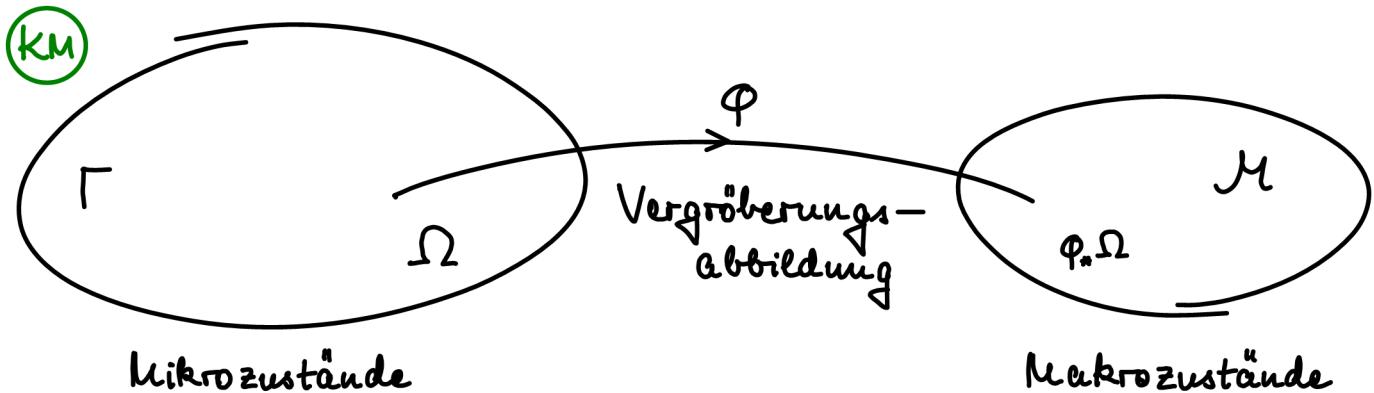
Beispiel. $f(t) = \Theta(t-t_0) e^{\lambda_0 t}$ ($\lambda_0 \in \mathbb{R}$), $f \notin L^1(\mathbb{R})$.

$$(\mathcal{L}f)(\lambda) = \int_{\mathbb{R}} e^{-\lambda t} f(t) dt = \int_{t_0}^{\infty} e^{-(\lambda-\lambda_0)t} dt = \frac{e^{-(\lambda-\lambda_0)t_0}}{\lambda-\lambda_0}. \quad (\operatorname{Re} \lambda > \lambda_0)$$

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} (\mathcal{L}f)(\lambda) e^{\lambda t} d\lambda = \frac{e^{\lambda_0 t_0}}{2\pi i} \int_{-i\infty+\lambda_0+\varepsilon}^{+i\infty+\lambda_0+\varepsilon} e^{\lambda(t-t_0)} \frac{d\lambda}{\lambda-\lambda_0} = f(t). \quad \checkmark$$

1.6 Zusammenfassung (Boltzmann-Entropie).

Zwei eng verwandte Versionen:



$M = \text{range}(f_1, \dots, f_m) = \text{Wertebereich von } f_1, \dots, f_m : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}.$

$$\Phi(x) = (\varphi_1(x), \dots, \varphi_m(x)).$$

Liouville-Maß Ω vorwärts schieben zu $\varphi_*\Omega$ durch Forderung

$$\int_M f \varphi_* \Omega = \int_{\Gamma} (\varphi^* f) \Omega \quad \text{für alle Testfunktionen } f: M \rightarrow \mathbb{R}.$$

μ Vergleichsdichte auf M \wedge

$$\text{Boltzmann-Entropie} \quad S = k_B \ln (\varphi_* \Omega / \mu);$$

ist additiv (daher extensiv), falls $\Gamma \equiv \Gamma_N^{\text{kor}} = \Gamma_1^N \parallel S_N$
 (ununterscheidbare Teilchen).

S hat sehr steiles Maximum (unter Nebenbdgu.) =: Gleichgewicht.

Gleichgewicht nimmt fast das gesamte Phasenvolumen ein \wedge

Für typische Anfangsbedingungen ist $S(t)$ nicht abnehmend.

QM Ersetze Paarung $\langle F, \Omega \rangle_r = \int_r \Omega F$ durch

$$\text{Paarung } \langle \hat{F}, \hat{g} \rangle_{\infty} = \text{Tr}_{\infty} \hat{g} \hat{F}^* \quad (\hat{g} = \text{Id}).$$

$$\mathcal{M} = \text{spec} (\widehat{F}_1, \dots, \widehat{F}_m), \quad \varphi(\widehat{g}) = T_{\Gamma_{\mathcal{M}}} \widehat{g} \, \delta(\lambda_1 - \widehat{F}_1) \cdots \delta(\lambda_m - \widehat{F}_m) \, |d^m \lambda|.$$

2. Gibbs'sche Ensemble-Theorie

2.1 Zum Begriff von Dichte

„Dichte“ ist koordinatenfrei erklärter Begriff.

[z.B. ρ Ladungsdichte $\rightsquigarrow \int_U \rho = Q(U)$ Ladung in U .]

Koordinatendarstellung.

$$\rho = R^{(y)}(y_1, y_2, \dots, y_m) |dy_1 dy_2 \dots dy_m|.$$

Koordinatenwechsel: $y_i = f_i(x_1, x_2, \dots, x_m) = f_i(x)$.

$$\rho = R^{(y)}(f_1(x), f_2(x), \dots, f_m(x)) \left| \det \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_m}{\partial x_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_1}{\partial x_m} & \dots & \frac{\partial f_m}{\partial x_m} \end{pmatrix} \right| |dx_1 dx_2 \dots dx_m|$$

$$= R^{(x)}(x_1, x_2, \dots, x_m) |dx_1 dx_2 \dots dx_m|.$$

Folglich gilt

$$R^{(x)}(x_1, x_2, \dots, x_m) = R^{(y)}(f_1(x), f_2(x), \dots, f_m(x)) \left| \det \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_m}{\partial x_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_1}{\partial x_m} & \dots & \frac{\partial f_m}{\partial x_m} \end{pmatrix} \right|.$$

Achtung: $R^{(x)}$ ist keine Funktion im strikten Sinn (denn es hat nicht das Transformationsverhalten einer Funktion). Oft wird auch $R^{(x)}$ oder $R^{(y)}$ als „Dichte“ bezeichnet. Diesem Gebrauch können wir uns nicht anschließen.

Merke. Dichte = Koeffizienten „funktion“ \times Volumenelement.

Notation: $\left. \begin{array}{l} \rho^{(1)} = R^{(1)} |dx_1 dx_2 \dots dx_m| \\ \rho^{(2)} = R^{(2)} |dx_1 dx_2 \dots dx_m| \end{array} \right\} \quad \rho^{(1)} / \rho^{(2)} := \frac{R^{(1)}}{R^{(2)}},$
falls $R^{(2)} \neq 0$.

Quotient $\rho^{(1)} / \rho^{(2)}$ ist Funktion im strikten Sinn.

2.2 Feine und groÙe Ensemble-Dichte

Rahmen: Klassische Mechanik mit Phasenraum $\Gamma = \Gamma^N$.

Mikrozustand $x \in \Gamma$ ist (praktisch) nicht präparierbar.

Deshaltb Übergang (Gibbs) zu „Ensemble“ von Anfangsbedingungen mit Dichte $g = p \Omega = p h^{-N} |d^N p d^N q|$ ($p \geq 0, \int g = 1$).

Vorwärtschieben der **Ensembledichte** g mittels der VergröÙerungsabbildung φ ergibt $g \mapsto \varphi_* g =: \tilde{g}$.

Nomenklatur: g „feine Dichte“, \tilde{g} „groÙe Dichte“.

Liouville-Dichte vorwärtschieben: $\Omega \mapsto \varphi_* \Omega =: \tilde{\Omega}$.

Das Verhältnis $\tilde{g}/\tilde{\Omega} = \varphi_* g / \varphi_* \Omega$ groÙer Dichten ist eine Funktion auf M , die wir mittels φ nach Γ zurückziehen:

$$R := \varphi^*(\tilde{g}/\tilde{\Omega}) : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}.$$

Bemerkungen. 1. Wäre φ injektiv, dann hätte man $R = p$.

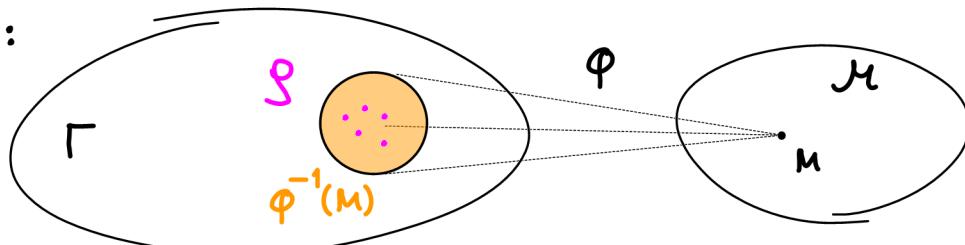
2. Im Nattermann-Skript (aber nicht hier) heißt R „groÙe Dichte“.

Jedoch sprechen wir manchmal von $R\Omega$ als der „groÙen Dichte“.

(Tatsächlich steckt in $R\Omega$ und $\varphi_* g$ genau die gleiche Information;

3. Graphisch:

siehe 3.9)



Beachte:

R ist konstant auf $\varphi^{-1}(M)$; $p = g/\Omega$ variiert i.a. auf $\varphi^{-1}(M)$.

2.3 Gibbs'sche Entropie

Die Einführung des Gibbs'schen Begriffs von Entropie erfordert einige Diskussion. (Hier kündigen wir sofort die Zusammenfassung in Abschn. 3.8 an.) Wir beginnen mit einer vorläufigen (naiven) Definition, die wir anschließend verbessern.

Definition (Gibbs-Entropie, naiv):

Für eine Wahrscheinlichkeitsdichte g im Phasenraum Γ ($g \geq 0, \int g = 1$) setzen wir

$$S_G[g] := -k_B \int_{\Gamma} g \ln(g/\Omega).$$

Bemerkung. Diese Definition von Gibbs-Entropie werden wir in Kap. 3 benutzen und auf die Gleichgewichtsdichten g_{mk} , g_k und g_{gk} des mikrokanonischen, kanonischen bzw. großkanonischen Ensembles anwenden. Für die Beschreibung von Systemen (und deren Ensemblesdichten) außerhalb des Gleichgewichts leidet die obige Definition jedoch unter dem folgenden Manko.

Behauptung:

$$S_G[g(t)] = -k_B \int_{\Gamma} g(t) \ln(g(t)/\Omega) = S_G[g(0)]$$

(unabhängig von der Zeit t).

(vgl. **black hole information paradox**).

BEWEIS.

Vorbereitungen. ① Funktionen f, g ; Abbildung ψ .

$$\psi^*(fg) = (f \circ \psi)(g \circ \psi) = (\psi^*f)(\psi^*g).$$

Folgerelation: $\psi^*(\ln f) = \ln(\psi^*f).$

Rechenregel
☒

② Dichten α, β auf Γ . β nirgendwo Null
 $\Rightarrow \alpha = (\alpha/\beta) \beta$.

Dichte = Funktion \times Dichte

③ Testfunktion $f: \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$.

$$\begin{aligned}
 \int_{\Gamma} f \psi_* \alpha &= \int_{\Gamma} (\psi^* f) \alpha = \int_{\Gamma} (\psi^* f) (\alpha/\beta) \beta \\
 &= \int_{\Gamma} (\psi^* f) (\psi^{-1} \psi)^*(\alpha/\beta) \beta \quad \text{⊗} = \int_{\Gamma} \psi^* (f (\psi^{-1})^*(\alpha/\beta)) \beta \\
 &= \int_{\Gamma} f (\psi^{-1})^*(\alpha/\beta) \psi_* \beta.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{f \text{ beliebig}}{(\text{FLdVR})} \quad (\psi^{-1})^*(\alpha/\beta) \psi_* \beta &= \psi_* \alpha \\
 \implies (\psi^{-1})^*(\alpha/\beta) &= (\psi_* \alpha) / (\psi_* \beta). \quad \text{⊗}
 \end{aligned}$$

Jetzt zum Beweis.

$$\begin{aligned}
 S_G[g(t)] &= -k_B \int_{\Gamma} g(t) \ln(g(t)/\Omega) \\
 &= -k_B \int_{\Gamma} \phi_*^t g(0) \ln(\phi_*^t g(0)/\phi_*^t \Omega) \\
 &\stackrel{\text{⊗}}{=} -k_B \int_{\Gamma} \phi_*^t g(0) \ln(\phi^{-t})^*(g(0)/\Omega) \\
 &= -k_B \int_{\Gamma} g(0) (\phi^t)^* \ln(\phi^{-t})^*(g(0)/\Omega) \\
 &\stackrel{\text{⊗}}{=} -k_B \int_{\Gamma} g(0) \ln(\phi^t)^*(\phi^{-t})^*(g(0)/\Omega) \\
 &= -k_B \int_{\Gamma} g(0) \ln(g(0)/\Omega) = S_G[g(0)] \blacksquare
 \end{aligned}$$

Fazit. Die nach ausgewertete Gibbs-Entropie, $S_G[g(t)]$, ist zeitlich konstant. (Dieser Umstand wird jetzt mit der Boltzmann-Idee von Vergrößerung repariert.)

Gibbs-Entropie

(→ verbesserte Definition für den Zweck der Beschreibung von Systemen, die nicht im Gleichgewicht sind)

Erinnerung an Definitionen:

Vergrößerte Ensemble-Dichte: $\varphi_* \varrho =: \tilde{\varrho}$.

Vergrößerte Liouville-Dichte: $\varphi_* \Omega =: \tilde{\Omega}$.

Definition (Gibbs-Entropie, nach Vergrößerung):

$$\tilde{S}_G[\varrho] := -k_B \int_M \tilde{\varrho} \ln(\tilde{\varrho}/\tilde{\Omega}).$$

Alternativer Ausdruck für $\tilde{S}_G[\varrho]$: Setze (mit Vergleichsdichte μ auf M) $\tilde{\Omega} = e^{S_B/k_B} \mu$, $\tilde{\varrho} = e^{S_\varrho/k_B} \mu$. Dann ist

$$\tilde{S}_G[\varrho] = \int_M (S_B - S_\varrho) \tilde{\varrho} = \langle S_B \rangle - \langle S_\varrho \rangle,$$

mit $\langle S_B \rangle$ der ensemble-gemittelten Boltzmann-Entropie.

Bemerkung. Im Unterschied zur Boltzmann-Entropie hängt die Gibbs-Entropie nicht von der Wahl der Vergleichsdichte ab!

Nochmal anders: Gibbs-Entropie als Phasenraummittel:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_G[\varrho] &= -k_B \int_M (\tilde{\varrho}/\tilde{\Omega}) \ln(\tilde{\varrho}/\tilde{\Omega}) \varphi_* \Omega \\ &= -k_B \int_{\Gamma} \varphi^* \left((\tilde{\varrho}/\tilde{\Omega}) \ln(\tilde{\varrho}/\tilde{\Omega}) \right) \Omega = -k_B \int_{\Gamma} \Omega R \ln R \\ &= -k_B \langle R \ln R \rangle_{\Gamma}. \end{aligned}$$

Mitteilung. Man erwartet, dass $\tilde{S}_G[\varrho(t)]$ mit wachsender Zeit t zunimmt, bis das Gleichgewicht erreicht ist.

2.4 Quantenmechanische Formulierung

Dichteoperator eines reinen Zustands: $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$, $\langle\psi|\psi\rangle = 1$.

Dichteoperator für ein Ensemble (Gibbs): $\rho = \sum_i |\psi_i\rangle p_i \langle\psi_i|$,
 $\langle\psi_i|\psi_i\rangle = 1$, $p_i \geq 0$, $\sum_i p_i = 1$.

Eigenschaften des allgemeinen Dichteoperators:

$$\rho = \rho^\dagger \geq 0, \operatorname{Tr} \rho = 1.$$

Zeitentwicklung.

$$\frac{d}{dt}\psi = -\frac{i}{\hbar}H\psi \rightsquigarrow \frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar}H\rho + \frac{i}{\hbar}\rho H = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho],$$

(von Neumann-Gleichung)

$$\text{in integrierter Form: } \rho(t) = U_t \rho(0) U_t^{-1}, \quad U_t = e^{-\frac{i}{\hbar}tH}.$$

Definition (von Neumann-Entropie): $S_{\text{vN}}[\rho] = -k_B \operatorname{Tr}(\rho \ln \rho)$.

Diese Entropie ist zeitunabhängig:

$$\begin{aligned} \operatorname{Tr}(\rho(t) \ln \rho(t)) &= \operatorname{Tr}(U_t \rho(0) U_t^{-1} \ln(U_t \rho(0) U_t^{-1})) \\ &= \operatorname{Tr} \rho(0) \ln \rho(0), \text{ folglich nicht für unsere Zwecke geeignet.} \end{aligned}$$

Erinnerung. Das quantenmechanische Analogon zur Vergrößerungsabbildung ist $\varphi_* \rho = \operatorname{Tr}(\rho dP_1(\lambda_1) \dots dP_m(\lambda_m))$.

$$\text{informell } \xrightarrow{\quad} = \operatorname{Tr}(\rho \delta(\lambda_1 - F_1) \dots \delta(\lambda_m - F_m)) |d\lambda_1 \dots d\lambda_m|.$$

Neu: q.m. Analogon zum Zurückziehen einer Funktion $f: M \rightarrow \mathbb{R}$

$$\text{ist } \varphi^* f := \int_M f(\lambda_1, \dots, \lambda_m) dP_1(\lambda_1) \dots dP_m(\lambda_m).$$

Operator $\xrightarrow{\quad}$ m -faches Stieltjes-Integral

Definiere einen „groben“ Dichteoperator R durch

$$R = \varphi^*(\varphi_* \varrho / \varphi_* 1).$$

Definition (Gibbs-Entropie, q.m.)

$$S_G[\varrho] = -k_B \operatorname{Tr} R \ln R$$

Mitteilung. Man erwartet, dass S_G mit der Zeit zunimmt (oder, nach Erreichen des Gleichgewichts, konstant bleibt).

Intuition. Sei $R = \sum_{n=1}^N |n\rangle p_n \langle n|$ (Orthonormalbasis $|n\rangle$).

$$\text{Dann gilt } \operatorname{Tr} R \ln R = \sum_{n=1}^N p_n \ln p_n.$$

Wir extremalisierten unter der Nebenbedingung $\operatorname{Tr} R = \sum_{n=1}^N p_n = 1$:

$$\begin{aligned} 0 &= d \left(\sum_n p_n \ln p_n \right) - \lambda d \left(\sum_n p_n \right) \\ &= \sum_n (\ln p_n + 1 - \lambda) dp_n \rightarrow p_n = e^{\lambda-1} = \text{const.} \end{aligned}$$

Es folgt $p_n = \frac{1}{N}$ wegen $\sum_n p_n = 1$.

Bei festem Rang N ist $S_G[\varrho]$ maximal für

$$R = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |n\rangle \langle n| = \frac{1}{N} \Pi_N \text{ (Projektor } \Pi_N).$$

Maximale Entropie: $S_G[N^{-1} \Pi_N] = k_B \ln N$.

Zum Vergleich: die Gibbs-Entropie eines reinen Zustands verschwindet:

$$S_G[\Pi_1] = k_B \ln 1 = 0.$$

1.7 (Nachtrag) Verschränkungsentropie

System besteht aus 2 Teilsystemen: $\Sigma = A \cup B$
(typisch: Zerlegung in 2 Teilgebiete im Ortsraum).

Hilbertraum ist Tensorprodukt: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$.

ρ Dichteoperator auf $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$.

Definiere **reduzierten Dichteoperator** ρ_A auf \mathcal{H}_A durch

$$\langle \phi | \rho_A | \psi \rangle = \sum_i \langle \phi \otimes e_i^{(B)} | \rho | \psi \otimes e_i^{(B)} \rangle \quad (\text{Orthonormalbasis } \{e_i^{(B)}\} \text{ von } \mathcal{H}_B).$$

Äquivalente Definition: $\text{Tr}_{\mathcal{H}_B} \rho_A F = \text{Tr}_{\mathcal{H}} (F \otimes 1_B) \rho$.

Kurzschreibweise: $\rho_A = \text{Tr}_{\mathcal{H}_B} \rho$.

Definition **Verschränkungsentropie**: $S_E = -k_B \text{Tr} \rho_A \ln \rho_A$
(falls ρ reiner Zustand).

Beispiel. $\mathcal{H}_A = \mathcal{H}_B = \mathbb{C}^2$ (jeweils Spin 1/2).

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|L \otimes L\rangle + |R \otimes R\rangle),$$

$$\rho = |\psi\rangle \langle \psi| \quad (\text{"Bell-Zustand"}).$$

$$\begin{array}{ccc} R & \bigoplus & \uparrow \\ & & \text{rechte-Hand-} \\ & & \text{-Regel} \\ L & \bigoplus & \downarrow \\ & & \text{Spin} & \text{Vektor} \end{array}$$

$$\begin{aligned} \rho_A &= \text{Tr}_{\mathcal{H}_B} \rho = \frac{1}{2} \text{Tr}_{\mathcal{H}_B} (|L \otimes L\rangle + |R \otimes R\rangle) (\langle L \otimes L| + \langle R \otimes R|) \\ &= \frac{1}{2} (|L\rangle \langle L| + |R\rangle \langle R|). \end{aligned}$$

Hier hat man $-\text{Tr} \rho \ln \rho = 0$ (Bell-Zustand ist rein), und die Verschränkungsentropie ist maximal: $-\text{Tr} \rho_A \ln \rho_A = \ln 2$.

Bemerkungen. 1. $|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{(A)} \otimes \phi_i^{(B)}\rangle$ heißt verschränkt, falls $N > 1$.
2. S_E ist Null für $N=1$.

1.8 (Nachtrag) Häresie

J. W. Gibbs (1902), P. Hertz (1910):

$$\int \Theta(E-H) \Omega = e^{S_{GH}(E)/k_B}.$$

integrierte Zustandsdichte

$$\text{Boltzmann (187*): } \Delta E \underbrace{\frac{d}{dE} \int \Theta(E-H) \Omega}_{\text{"Zustandsdichte"}} = e^{S_B(E)/k_B}.$$

$$\text{Vergleich: } S_B(E) - S_{GH}(E) = k_B \ln \left(\Delta E \frac{d}{dE} \ln \int \Theta(E-H) \Omega \right).$$

Bemerkungen.

1. Die integrierte Zustandsdichte (und somit S_{GH}) wächst immer mit E
 $\Rightarrow \frac{d}{dE} S_{GH} \geq 0$.
2. Die Zustandsdichte (und somit S_B) kann u. U. nicht monoton von E abhängen $\Rightarrow \frac{d}{dE} S_B = \frac{1}{T} < 0$ ist möglich.
3. Wegen $S_B(E) - S_{GH}(E) \sim \ln N$, aber $S_B(E) \sim S_{GH}(E) \sim N$ verschwindet der Unterschied im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$), ist also nur für endliche Systeme relevant.

3. Gleichgewichtsensembles

3.1 Mikrokanonisches Ensemble

Präpariere (Gibbs-) Ensembledichte ρ zu fester Energie E ; $\int \rho = 1$.

Mache plausible Annahmen:

1. $S_G[\rho]$ wächst mit der Zeit.

2. $S_G[\rho]$ ist maximal für Gleichverteilung:

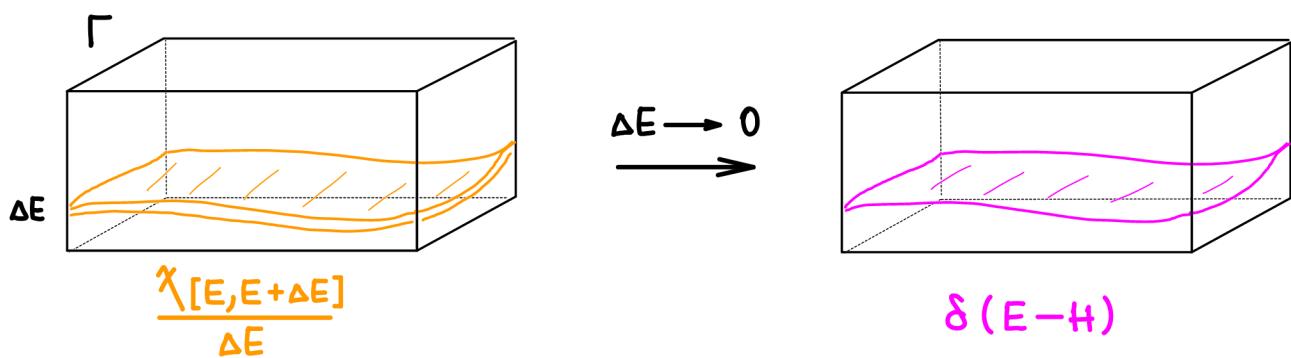
$$\rho = \frac{1}{\nu} \delta(E - H) \Omega, \quad \nu = \int \delta(E - H) \Omega.$$

Zustandsdichte

Postulat: $\lim_{t \rightarrow \infty} \rho(t) = \frac{1}{\nu} \delta(E - H) \Omega$ (nach Vergrößerung);

genau gesagt: $R = \varphi^*(\varphi_* \rho / \varphi_* \Omega) \rightarrow \frac{1}{\nu} \frac{\chi_{[E, E + \Delta E]}}{\Delta E}$.

Erläuterung: Energieschale \rightarrow Energiefäche M_E



$$\text{Energiefäche } M_E = \{ x \in \Gamma \mid H(x) = E \}.$$

Frage: Wie reduziert man Ω zu einer Dichte auf M_E ,

oder: was bedeutet „ $\delta(E - H) \Omega$ “?

3.1a Einschub: Rechnen mit der δ -„Funktion“

a) Bekannt: Sei $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ bijektiv, differenzierbar und $f(x_0) = 0$. Dann gilt: $\delta(f(x)) = \frac{\delta(x-x_0)}{|f'(x_0)|}$.

Beweis. O.B.d.A. sei $x_0 = 0$.

$\delta(x) |dx|$ transformiert sich wie eine Dichte:

$$\delta(x) |dx| = \delta(y) |dy| \stackrel{y=f(x)}{=} \delta(f(x)) |f'(x)| \cdot |dx|.$$

$$\text{Es folgt } \delta(f(x)) = \frac{\delta(x)}{|f'(x)|} = \frac{\delta(x)}{|f'(0)|}.$$

b) Höherdimensionale Verallgemeinerung:

Sei $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ Diffeomorphismus (= diff. bare Bijektion) mit Differential Df und mit $f(x_0) = 0$. Dann gilt:

$$\delta(f(x)) = \frac{\delta(x-x_0)}{|\text{Det}(D_{x_0}f)|}.$$

c) Was ist aber „ $\delta(E-H)\Omega$ “? [Beachte:

im Phasenraum Γ kennt man keinen kanonischen Gradienten.]

Antwort. Wähle (irgend-)ein Vektorfeld v , das **transversal** (d.h. nirgendwo tangential) zur Energiefäche M_E steht. In Formeln:

$$(dH)(v) \Big|_{M_E} = \sum_{i=1}^{2f} v^i \frac{\partial H}{\partial x^i} \Big|_{M_E} \neq 0 \quad (\text{die Ableitung von } H \text{ in Richtung } v \text{ verschwindet nirgendwo auf } M_E).$$

Betrachte die induzierte Dichte auf M_E : $\omega^{(E)} = \omega \Big|_{M_E}$, $\omega = \frac{v(v)\Omega}{(dH)(v)}$.

Hierbei ist $\iota(v)\Omega$ die **Kontraktion** des Vektorfeldes v mit der

Dichte Ω : $\iota(v)(R dx^1 dx^2 dx^3 \dots dx^{2f-1} dx^{2f})$

$$= R (v^1 dx^2 dx^3 \dots dx^{2f-1} dx^{2f} - v^2 dx^1 dx^3 \dots dx^{2f-1} dx^{2f} \\ + v^3 dx^1 dx^2 \dots dx^{2f-1} dx^{2f} - \dots - v^{2f} dx^1 dx^3 \dots dx^{2f-1}).$$

Fakt. $\omega^{(E)} = \delta(E-H)\Omega \Big|_{M_E}$.

[Beweis (Info)]. Aus $\Omega = \frac{dH \wedge \iota(v)\Omega}{(dH)(v)} = dH \wedge \omega$ folgt

$$\int_{\Gamma} F \delta(E-H)\Omega = \int_{\Gamma} F \delta(E-H) dH \wedge \omega = \int_{M_E} F \omega^{(E)}. \quad \text{QED}$$

H als lokale Koordinatenfkt. einführen, und $\int \delta(E-H) dH = 1$.

Frage. Ist $\omega^{(E)} = \frac{\iota(v)\Omega}{(dH)(v)} \Big|_{M_E}$ wohldefiniert (d.h. unabhängig von v)?

A: O.B.d.A. kann v so skaliert werden, dass $(dH)(v) = 1$.

Diese Skalierung bestimmt v bis auf die Addition eines Tangential-Vektorfeldes w : $(dH)(w) = 0$. Die eingeschränkte Dichte $\omega^{(E)} = \iota(v)\Omega \Big|_{M_E}$ ist auf $2f-1$ linear unabhängigen Tangentialvektoren von M_E auszuwerten. Jeder weitere Tangentialvektor w ist notwendigerweise linear abhängig und gibt Null beim Einsetzen in Ω .

$$\text{Es folgt } \iota(v)\Omega \Big|_{M_E} = \iota(v+w)\Omega \Big|_{M_E}.$$

3.1b Mikrokanonisches Ensemble: Gibbs-Entropie, etc.

Postulat. Das thermodynamische Gleichgewicht eines abgeschlossenen Systems mit Energie E (Volumen V , Teilchenzahl N) wird durch das **mikrokanonische Ensemble** beschrieben:

$$\rho_{mk} = \frac{1}{v} \omega^{(E)} = \frac{1}{v} \omega \Big|_{M_E}, \quad v = \int_{M_E} \omega \quad (\text{Zustandsdichte}).$$

Erwartungswerte von Observablen: $\langle F \rangle = \int_{M_E} F \rho_{mk}$.

... weiter mit dem mikrokanonischen Ensemble.

Wichtig: nach Gibbs folgt aus obigem Postulat die gesamte Physik des thermodynamischen Gleichgewichts!

Gibbs-Entropie des mikrokanonischen Ensembles
(mit Energiedifferenz ΔE).

$$S_{mk} = R\Omega, \quad R(x) = \frac{1}{v(H(x))} X_{[E, E+\Delta E]}(H(x)) / \Delta E, \quad \text{kurz: } R = \frac{X}{v \Delta E}.$$

$$\begin{aligned} S_G[S_{mk}] &= -k_B \langle R \ln R \rangle_{\Gamma} = -k_B \int_{\Gamma} \Omega \frac{X}{v \Delta E} \ln \frac{X}{v \Delta E} \\ &= +k_B \int \Omega \frac{1}{v \Delta E} \ln (v \Delta E) \approx \frac{k_B}{v(E) \Delta E} \ln (v(E) \Delta E) \int (X_{[E, E+\Delta E]} \circ H) \Omega \\ &\quad x: E \leq H(x) \leq E+\Delta E \\ &= k_B \ln (v(E) \Delta E) \equiv S_{mk}(E). \end{aligned}$$

Beachte: $S_{mk}(E) = S_B(E)$ (Boltzmann-Entropie zur Vergrößerungsabbildung mit alleiniger Makro-Observable $F_1 = H$).

$$\text{Zustandssumme } Z_{mk} = \int_{\Gamma} (X_{[E, E+\Delta E]} \circ H) \Omega = v \Delta E \quad (\text{Zustandsdichte } v).$$

Temperatur des m.k. Ensembles:

$$\frac{1}{T} := \frac{\partial S_{mk}}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} k_B \ln Z_{mk} = \frac{k_B}{v} \frac{\partial v}{\partial E} \quad (\text{unabhängig von } \Delta E).$$

Vergleiche mit der gaskinetischen Definition für ein ideales Gas:

$$\text{Nachweis der Übereinstimmung: } \frac{3}{2} k_B T = \frac{E}{N} = \left\langle \frac{|\vec{p}_1|^2}{2m} \right\rangle.$$

$$v(E) = \frac{d}{dE} \int_{\Gamma} \Theta(E-H) \Omega = \frac{d}{dE} \int_{\Gamma} \Theta(1-H/E) \Omega.$$

Substitution der Variablen der Impulsintegration: $\vec{p}_i \rightarrow \sqrt{E} \vec{p}_i$.

$$\text{Dann } H/E \rightarrow H \text{ und } \Omega \rightarrow \sqrt{E}^{3N} \Omega.$$

$$\text{Es folgt } v(E) = \frac{d}{dE} \sqrt{E}^{3N} \int_{\Gamma} \Theta(E-H) \Omega = \text{const} \times \frac{d}{dE} \sqrt{E}^{3N}.$$

Somit $S_{\text{mk}} = k_B \ln(\Delta E v(E)) = k_B \left(\frac{3}{2}N-1\right) \ln E + \text{const}$
 und $\frac{1}{T} = \frac{dS_{\text{mk}}}{dE} = k_B \left(\frac{3}{2}N-1\right) \frac{1}{E}$, in Übereinstimmung
 mit Gasstatistik für $N \gg 1$.

3.1c Äußere Parameter

Jetzt $H = H(a)$, $a \in \{ \text{Volumen, Teilchenzahl, Magnetisierung, Drehimpuls, etc.} \}$

$S \equiv S_{\text{mk}}$ Funktion von E und a : $dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial a} da$.

$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$, aber was ist $\frac{\partial S}{\partial a}$?

Beh.: $\frac{\partial S}{\partial a} = -\frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle$. Beweis wie folgt:

Verwende die Approximation $Z_{\text{mk}} \approx Z_{\text{GH}} = \int_{\Gamma} \Theta(E-H) \Omega$.

Dann $dZ_{\text{GH}} = dE \cdot \int_{\Gamma} \delta(E-H) \Omega + da \cdot \int_{\Gamma} \delta(E-H) \left(-\frac{\partial H}{\partial a}\right) \Omega$.

Nun ist

$$\int_{\Gamma} \delta(E-H) \left(-\frac{\partial H}{\partial a}\right) \Omega = \left\langle -\frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle \int_{\Gamma} \delta(E-H) \Omega = \left\langle -\frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle v$$

$$\text{und } dS = d(k_B \ln Z_{\text{mk}}) \approx d(k_B \ln Z_{\text{GH}}) = k_B Z_{\text{GH}}^{-1} dZ_{\text{GH}} \\ = k_B Z_{\text{GH}}^{-1} \left(dE + da \left\langle -\frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle \right) v = \frac{dE}{T} + \frac{da}{T} \left\langle -\frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle,$$

$$\text{denn } k_B Z_{\text{GH}}^{-1} v = k_B Z_{\text{GH}}^{-1} \frac{\partial}{\partial E} Z_{\text{GH}} \approx \frac{\partial}{\partial E} (k_B \ln Z_{\text{mk}}) = \frac{1}{T}.$$

3.1d Quantenmechanische Formulierung.

Hamiltonoperator H , $H|n\rangle = |n\rangle E_n$.

Spektralprojektion $P(E) = \Theta(E-H) = \sum_{E_n < E} |n\rangle \langle n|$.

u.k. Dichteoperator: $\hat{\rho}_{nk} = \frac{1}{Z_{nk}} (P(E+\Delta E) - P(E))$, $\text{Tr } \hat{\rho}_{nk} = 1$.

$\hat{\rho}_{nk} = \frac{1}{Z_{nk}} \sum_{E < E_n < E+\Delta E} |n\rangle \langle n|$.

Korrespondenzprinzip:

$$\begin{array}{ccc} \text{QM} & & \text{KM} \\ \text{Tr}(\hat{\rho}_{nk} \bullet) & \longrightarrow & \int_{\Gamma} \rho_{nk} \bullet \end{array}$$

Gibbs (Ensemble-)Entropie (QM):

$$S = S_{nk} = -k_B \text{Tr} \hat{\rho}_{nk} \ln \hat{\rho}_{nk} = -k_B \langle \ln \hat{\rho}_{nk} \rangle.$$

Wiederholung. Operator $A = \sum_n |n\rangle a_n \langle n|$
(Spektralzerlegung; diskreter Fall)

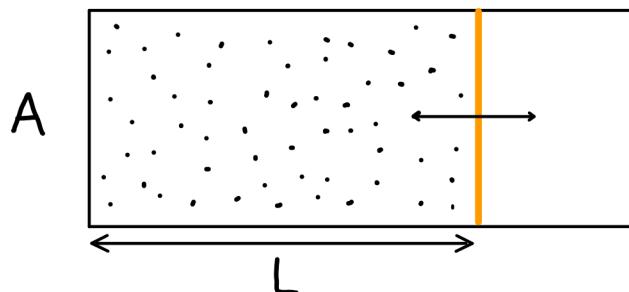
$$\wedge \ln A = \sum_n |n\rangle \ln a_n \langle n| \quad (a_n > 0).$$

Hier $\hat{\rho}_{nk} = \sum_n |n\rangle p_n \langle n|$, $p_n = \begin{cases} 1/Z_{nk} & E \leq E_n < E+\Delta E, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$

Somit $S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n = k_B \ln Z_{nk}$
(genau wie in KM).

3.1e Druck (als Beispiel zu 3.1c)

Ideales Gas füllt Kolben mit Querschnittsfläche A und variabilem Volumen $a \equiv V = A \times L$:



$$H = H(L) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + U(q_i^\perp - L) \right) \text{ mit Wandpotential (Stumpel).}$$

$$\text{Kraftfeld (Stumpel} \curvearrowright \text{Gas}) = - \sum_{i=1}^N U'(q_i^\perp - L) dq_i^\perp.$$

Actio gleich Reactio (3. Newtonscher Gesetz) \Rightarrow

$$\begin{aligned} K = \text{Kraftfeld (Gas} \curvearrowright \text{Stumpel}) &= + \sum_{i=1}^N U'(q_i^\perp - L) dL \\ &= - \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial L} U(q_i^\perp - L) dL = - \frac{\partial H}{\partial L} dL = - \frac{\partial H}{\partial V} dV. \end{aligned}$$

$$\langle K \rangle = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle dV = p dV \quad (p = \text{Druck} = \text{Kraft} / \text{Fläche}).$$

$$\text{Es folgt } \frac{\partial S}{\partial V} \stackrel{3.1c}{=} \frac{1}{T} \left\langle - \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = \frac{p}{T}.$$

$$\text{Energiesatz (ideales Gas): } dS = \frac{dE}{T} + \frac{pdV}{T} \quad \text{oder}$$

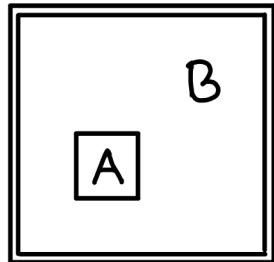
$$dE = T dS - pdV$$

Fazit. Die Gibbs-Entropie $S = S(E, V)$ des mikrokanonischen Ensembles ist eine Funktion (man sagt auch „Potential“) der unabhängigen Parameter (hier: E und V). Das Differential dS liefert die Koeffizienten $1/T$ (für E) und p/T (für V).

3.2 Kanonisches Ensemble

Bislang nur abgeschlossene Systeme (Energieerhaltung) betrachtet.

Jetzt: offenes System als Teil A eines abgeschlossenen Systems $A \cup B$.



$$H = H_A + H_B + H_{AB}$$

Gesamtsystem $A \cup B$ isoliert \wedge Gleichgewicht von $A \cup B$ wird beschrieben durch mikrokanonisches Ensemble mit fester Energie E.

Aufgabe: bestimme den Erwartungswert $\langle f \rangle_A$ einer Observable $f: \Gamma_A \rightarrow \mathbb{R}$ des Teilsystems A.

Annahme: $\langle H_{AB} \rangle \stackrel{\textcircled{1}}{\ll} \langle H_A \rangle \stackrel{\textcircled{2}}{\ll} \langle H_B \rangle$.

Mikrokanonisches Ensembledichte des Gesamtsystems:

$$\mathcal{S}_{mk}^{A \cup B} = v_{A \cup B}^{-1} \delta(E - H) \Omega \stackrel{\textcircled{1}}{\approx} v_{A \cup B}^{-1} \delta(E - H_A - H_B) \Omega.$$

Abbildung $\varphi: \Gamma = \Gamma_A \times \Gamma_B \rightarrow \Gamma_A$ (Vergrößerung durch Projektion)
 $(a, b) \mapsto a$.

$\mathcal{S}_{mk}^{A \cup B}$ vorwärtschieben: $\varphi_* \mathcal{S}_{mk}^{A \cup B} =: \mathcal{S}_k^A$ (kanonische Ensemble – dichte für A)

Resultat: $\mathcal{S}_k^A = \frac{1}{Z_k^A} e^{-\beta H_A} \Omega_A, \beta = \frac{1}{k_B T}.$

Bestimmung von $\mathcal{G}_k^A = \varphi_* \mathcal{G}_{mk}^{A \cup B}$.

$$\begin{aligned}
 \langle f \rangle_A &= \int_{\Gamma_A} f \mathcal{G}_k^A = \int_{\Gamma_A} f \varphi_* \mathcal{G}_{mk}^{A \cup B} = \int_{\Gamma} (\varphi^* f) \mathcal{G}_{mk}^{A \cup B} \\
 &= v_{A \cup B}^{-1} \int_{\Gamma_A \times \Gamma_B} (f \circ \varphi) \delta(E - H_A - H_B) \Omega_A \times \Omega_B \\
 &= v_{A \cup B}^{-1} \int_{\Gamma_A} f \left(\int_{\Gamma_B} \delta(E - H_A - H_B) \Omega_B \right) \Omega_A \\
 &= v_{A \cup B}^{-1} \int_{\Gamma_A} f v_B(E - H_A) \Omega_A.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 v_B(E - H_A) &= e^{\ln v_B(E - H_A)} \stackrel{\textcircled{2}}{\approx} v_B e^{-H_A \frac{\partial}{\partial E} \ln v_B(E)} \\
 &= v_B e^{-H_A \frac{\partial}{\partial E} S_B(E)/k_B} = v_B e^{-H_A/k_B T}.
 \end{aligned}$$

Es folgt (Kanonierte Dichte)

$$\mathcal{G}_k^A = \frac{1}{Z_k^A} e^{-\beta H_A} \Omega_A, \quad \beta = \frac{1}{k_B T},$$

mit (Kanonierte Zustandssumme) $Z_k^A = \int_{\Gamma_A} e^{-\beta H_A} \Omega_A = v_B^{-1} v_{A \cup B}$.

Erwartungswerte: $\langle f \rangle_A = \int_{\Gamma_A} f \mathcal{G}_k^A$.

3.3 Äquivalenz von Ensembles

Wir demonstrieren die Äquivalenz von kanonischem und mikro-kanonischem Ensemble im thermodynamischen Limes.

Vereinfachte Notation: $g_k = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta H} \Omega$, $\int_{\Gamma} g_k = 1$,
 $Z_k = \int_{\Gamma} e^{-\beta H} \Omega$, $\langle \mathcal{F} \rangle = \int_{\Gamma} \mathcal{F} g_k$.

Nun sei $\mathcal{F} = f \circ H \equiv f(H)$, also $\langle \mathcal{F} \rangle = \frac{1}{Z_k} \int_{\Gamma} f(H) e^{-\beta H} \Omega$.

Vorwärtschieben mittels $\varphi: \Gamma \rightarrow \mathcal{M} \subset \mathbb{R}$,
 $x \mapsto H(x)$,

liefert bekanntlich $\varphi_* \Omega = \exp(S_{mk}/k_B) \frac{dE}{\Delta E}$ und somit

$$\langle f(H) \rangle = \frac{1}{Z_k} \int f(E) e^{-\beta E + S_{mk}(E)/k_B} \frac{dE}{\Delta E}.$$

Die Funktion $\mathcal{F}(E) = E - T S_{mk}(E)$ hat im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$) ein Minimum (und daher $e^{-\beta \mathcal{F}(E)}$ ein scharfes Maximum) in jenem Energiewert, der die Gleichung $0 = \frac{d}{dE} \mathcal{F}(E) = 1 - T \frac{d}{dE} S_{mk}(E)$, also $\frac{d}{dE} S_{mk}(E) = \frac{1}{T}$ löst. Auflösen ergibt: $E = E_s(T)$.

$$\begin{aligned} \text{Energie-Erwartung: } \langle H \rangle &= \frac{1}{Z_k} \int E e^{-\beta E + S_{mk}(E)/k_B} \frac{dE}{\Delta E} \\ &\approx E_s(T) \frac{1}{Z_k} \int e^{-\beta E + S_{mk}(E)/k_B} \frac{dE}{\Delta E} = E_s(T). \end{aligned}$$

Folglich ist $\langle H \rangle \approx E_s(T) \sim N$ (extensiv).

Energie-Fluktuationen.

$$\begin{aligned}
 \text{var}(H) &= \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{Z_K} \int (E - E_s(T))^2 e^{-\beta F(E)} \frac{dE}{\Delta E} \\
 &\approx \frac{e^{-\beta F(E_s(T))}}{Z_K} \int (E - E_s(T))^2 e^{-\frac{1}{2} \beta F''(E_s(T)) (E - E_s(T))^2} \frac{dE}{\Delta E} \\
 &= (\beta F''(E_s(T)))^{-1} = \left(-\frac{d^2}{dE^2} S_{\text{unk}}(E)/k_B \right)^{-1} = N \left(-\frac{d^2}{d(E/N)^2} \frac{S_{\text{unk}}(E)}{N k_B} \right)^{-1} \\
 &= N \psi(E/N). \text{ Der zweite Faktor konvergiert f\"ur } N \rightarrow \infty \\
 &\text{gegen einen festen Wert. Wir haben also: } \langle H \rangle \sim N, \text{ var}(H) \sim N, \\
 &\text{und die relativen Schwankungen } \sqrt{\frac{\text{var}(H)}{\langle H \rangle^2}} \sim N^{-1/2} \text{ sind} \\
 &\text{vernachl\"assigbar im thermodynamischen Limes (} N \rightarrow \infty \text{).}
 \end{aligned}$$

Gibbs-Entropie für das kanonische Ensemble:

$$S_k \equiv S_G[S_k] = -k_B \int \Omega \ln(S_k/\Omega) = -k_B \langle (S_k/\Omega) \ln(S_k/\Omega) \rangle.$$

Behauptung: $S_k = S_{mk}$ im thermodynamischen Limes.

Beweis.

$$\begin{aligned} S_k &= -k_B \int \Omega \frac{e^{-\beta H}}{Z_k} \ln \left(\frac{e^{-\beta H}}{Z_k} \right) \\ &= + \frac{k_B}{Z_k} \int \Omega e^{-H/k_B T} \left(\frac{H}{k_B T} + \ln Z_k \right) = \frac{\langle H \rangle}{T} + k_B \ln Z_k. \end{aligned}$$

Somit $TS_k = \langle H \rangle - F$ mit $F = -k_B T \ln Z_k$.
(freie Energie)

Berechnung von F :

$$\begin{aligned} Z_k &= \int \Omega e^{-\beta H} = e^{-\beta E + S_{mk}(E)/k_B} \frac{dE}{\Delta E} \\ &\approx e^{-\beta E_s(T) + S_{mk}(E_s(T))/k_B} \int e^{\frac{1}{2k_B} S''_{mk}(E_s(T)) (E - E_s(T))^2} \frac{dE}{\Delta E}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Es folgt } F &= -k_B T \ln Z_k = E_s(T) - T S_{mk}(E_s(T)) \\ &\quad - k_B T \ln \left(\frac{\sqrt{2\pi k_B}}{\Delta E} (-S''_{mk}(E_s(T)))^{-1/2} \right). \end{aligned}$$

Der letzte Term ist vernachlässigbar für $N \rightarrow \infty$. Es gilt also

$$TS_k = \langle H \rangle - F \approx E_s(T) - F \approx TS_{mk}, \text{ wie behauptet.} \blacksquare$$

Fortan schreiben wir einfach S für $S_k = S_{mk}$.

Legendre-Transformation. Der Übergang von Entropie $S(E)$ zu $F(T)$ lässt sich als Legendre-Transformation deuten:

Erinnerung an KM: $H = p\dot{q} - L$. Benauer:

$$L = L(v) \wedge p = \frac{\partial L}{\partial v} \wedge v = f(p) \wedge H(p) = p f(p) - L(f(p)).$$

Korrespondenz: $L \leftrightarrow S$, $v \leftrightarrow E$, $p \leftrightarrow T^{-1}$, $H \leftrightarrow T^{-1}F$.

Analoges Vorgehen gibt $S = S(E) \wedge T^{-1} = \frac{dS}{dE}$

$$\wedge E = E_s(T) \wedge T^{-1}F = T^{-1}E_s(T) - S(E_s(T))$$

oder kurz $F = E - TS$.

3.4 Zusammenfassung & Vergleich

Mikrokanonisches Ensemble. $g_{mk} = Z_{mk}^{-1} \Delta E \delta(E-H) \Omega$,

Zustandsumme: $Z_{mk} = \Delta E \int \delta(E-H) \Omega = e^{S(E)/k_B}$,

Entropie: $S(E) = + k_B \ln Z_{mk}$.

Kanonisches Ensemble. $g_k = Z_k^{-1} e^{-\beta H} \Omega$, $\beta = \frac{1}{k_B T}$,

Zustandsumme: $Z_k = \int e^{-\beta H} \Omega = e^{-\beta F(T)}$,

Freie Energie: $F(T) = - k_B T \ln Z_k$.

Beispiel/Aufgabe. Freie Teilchen ($H = \sum_i |\mathbf{p}_i|^2/2m$) im

Volumen V : $\Omega = h^{-3N} \frac{1}{N!} |d^{3N}p d^{3N}q|$.

$S(E, N, V) = N k_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N \lambda^3(E)} \right) \right)$, $\lambda(E) = \frac{h}{\sqrt{(4\pi m/3)(E/N)}}$.

S ist extensiv: $S(\alpha E, \alpha N, \alpha V) = \alpha S(E, N, V)$.

(thermische deBroglie Wellenlänge)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} k_B N \ln E^{3/2} = \frac{3}{2} N k_B \frac{1}{E} \Rightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T.$$

$$F(T) = E(T) - T S(E(T)) = - N k_B T \left(1 + \ln \left(\frac{V}{N \tilde{\lambda}^3(T)} \right) \right),$$

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

Allgemeinere Situation (Gleichgewicht mit mehreren Parametern)

Wiederholung. $S = S(E, N, V) \wedge$

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial N} dN + \frac{\partial S}{\partial V} dV = \frac{dE}{T} - \frac{\mu}{T} dN + \frac{P}{T} dV$$

oder $T dS = dE - \mu dN + P dV$.

Legendre-Transformation. $\frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial E} S(E, N, V) \wedge E = E_s(T, N, V)$

$\wedge F(T, N, V) = E_s(T, N, V) - T S(E_s(T, N, V), N, V)$.

Es folgt $\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial E_s}{\partial T} - S - T \frac{\partial S}{\partial E} \frac{\partial E_s}{\partial T} = -S$.

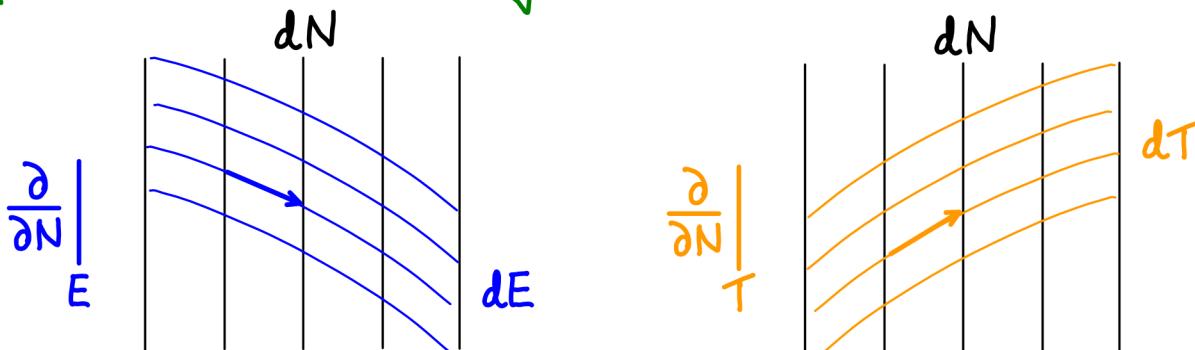
Ebenso $\frac{\partial F}{\partial N} = \frac{\partial E_s}{\partial N} - T \frac{\partial S}{\partial E} \frac{\partial E_s}{\partial N} - T \frac{\partial S}{\partial N} = -T \frac{\partial S}{\partial N} = \mu$.

Genauer: $\left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial E_s}{\partial N} \right|_{T,V} - T \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V} \left. \frac{\partial E_s}{\partial N} \right|_{T,V} - T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} = \mu$.

Analog: $\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = \left. \frac{\partial E_s}{\partial V} \right|_{T,N} - T \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V} \left. \frac{\partial E_s}{\partial V} \right|_{T,N} - T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = -P$.

Resümee. $dF = -S dT + \mu dN - P dV$.

Graphische Veranschaulichung.

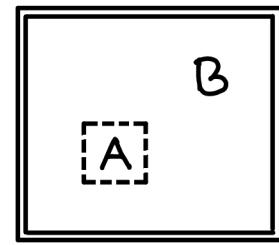


Hinweis / Vereinfachung: das Differential ist koordinatenfrei erklärt!

$$\left. \begin{array}{l} F = E - TS \\ dE - T dS = \mu dN - P dV \end{array} \right\} \quad \begin{aligned} dF &= dE - T dS - S dT \\ &= \mu dN - P dV - S dT. \end{aligned}$$

3.5 Großkanonisches Ensemble

Jetzt nicht nur Energieaustausch,
sondern auch Teilchenaustausch möglich.



$$S_{\text{gk}} = \bigoplus_{N \geq 0} S_{\text{gk},N}, \quad S_{\text{gk},N} = Z_{\text{gk}}^{-1} e^{-\beta(H_N - \mu N)} \Omega_N, \\ \Omega_N = h^{-3N} \frac{1}{N!} |d^3 p d^3 q|, \\ Z_{\text{gk}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta H_N} \Omega_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_{k,N}.$$

$$\text{Erwartungswerte: } \langle A \rangle = Z_{\text{gk}}^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \int_{\Gamma_N} A e^{-\beta H_N} \Omega_N.$$

(Gibbs-)Entropie für das großkanonische Ensemble:

$$S_{\text{gk}} = -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} S_{\text{gk},N} \ln(S_{\text{gk},N} / \Omega_N) \\ = k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} S_{\text{gk},N} (\beta(H_N - \mu N) + \ln Z_{\text{gk}}) \\ = \frac{1}{T} (\langle H \rangle - \mu \langle N \rangle) + k_B \ln Z_{\text{gk}}.$$

Mit $\mathcal{F} := -k_B T \ln Z_{\text{gk}}$ (Planck-Massieu) resultiert

$$S_{\text{gk}} = \frac{1}{T} (\langle H \rangle - \mu \langle N \rangle - \mathcal{F}) \text{ oder kürzer: } \mathcal{F} = E - TS - \mu N.$$

Äquivalenz von Ensembles. $TS_{\text{gk}} = \langle H \rangle - \mu \langle N \rangle + k_B T \ln Z_{\text{gk}}$.

$$Z_{\text{gk}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_{k,N} = \sum_N e^{-\beta(\mathcal{F}(N) - \mu N)} \approx e^{-\beta(\mathcal{F}(\langle N \rangle) - \mu \langle N \rangle)}.$$

Somit $k_B T \ln Z_{\text{gk}} = -\mathcal{F}(\langle N \rangle) + \mu \langle N \rangle$ und

$$TS_{\text{gk}} = \langle H \rangle - \mathcal{F}(\langle N \rangle) = TS_{k,\langle N \rangle} \blacksquare$$

Thermodynamisches Potential. $\mathcal{J} = E - TS - \mu N \approx$

$$\begin{aligned} d\mathcal{J} = dF - d(\mu N) &= -SdT + \mu dN - PdV - \mu dN - Nd\mu \\ &= -SdT - Nd\mu - PdV. \end{aligned}$$

Folglich ist (T, μ, V) das natürliche System von Koordinatenfunktionen für das thermodynamische Potential \mathcal{J} . In diesen Koordinaten

gilt: $\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mu} = -N, \quad \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial V} = -P.$

Quantenmechanische Formulierung.

Großkanonischer Dichteoperator $\hat{\rho}_{gk} = Z_{gk}^{-1} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$.

Großkanonische Zustandssumme $Z_{gk} = \text{Tr}_{\mathcal{H}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{N=0} \oplus \mathcal{H}_{N=1} \oplus \mathcal{H}_{N=2} \oplus \dots$$

Herleitung. $\Gamma_{A \cup B} = \Gamma_1^N / S_N, \quad \Gamma_1 = \Gamma_{1,A} \sqcup \Gamma_{1,B}$.

$$\Omega_N = \prod_{i=1}^N \hbar^{-3} |d^3 p_i d^3 q_i| \left(\chi_A(q_i) + \chi_B(q_i) \right).$$

$$\begin{aligned} \langle \text{Obs}^{(A)} \rangle_{mk}^{E,N} &= \nu_{A \cup B}^{-1}(E, N) \int_{\Gamma_1^N / S_N} \text{Obs}^{(A)}(\cdot) \delta(E - H) \Omega_N \\ &= \frac{1}{N! \nu} \int_{\Gamma_1^N} \text{Obs}^{(A)}(\cdot) \delta(E - H) \Omega_N \prod_{i=1}^N \left(\chi_A(q_i) + \chi_B(q_i) \right) \\ &= \frac{1}{N! \nu} \int_{\Gamma_1^N} \text{Obs}^{(A)}(\cdot) \delta(E - H) \Omega_N \sum_{N_A=0}^N \prod_{j=1}^{N_A} \chi_A(q_j) \prod_{k=N_A+1}^N \chi_B(q_k) \binom{N}{N_A} \\ &= \frac{1}{N! \nu} \sum_{N_A=0}^N \int_{\Gamma_{1,A}^N / S_{N_A}} \text{Obs}^{(A)}(\cdot) \Omega_{N_A}^{(A)} \int_{\Gamma_{1,B}^{N-N_A} / S_{N-N_A}} \Omega_{N-N_A}^{(B)} \delta(E - H_{N_A}^{(A)} - H_{N_B}^{(B)}) \frac{N!}{N_A!} \\ &= \sum_{N_A=0}^N \int_{\Gamma_{1,A}^N / S_{N_A}} \text{Obs}^{(A)}(\cdot) \Omega_{N_A}^{(A)} \underbrace{\nu_B(E - H_{N_A}^{(A)}, N - N_A) / \nu_{A \cup B}(E, N)}_{\text{underbrace}}. \\ &\approx \text{const} \times e^{S(E - H_{N_A}^{(A)}, N - N_A) / k_B - S(E, N) / k_B} \sim e^{-\beta(H_{N_A}^{(A)} - \mu N_A)} \end{aligned}$$

3.6 Positivität der Temperatur, Hauptsatz „Nerst“

Betrachte die kanonische Zustandssumme, quantenmechanisch:

$$Z = \text{Tr } e^{-\beta H} = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_{E_n} m(E_n) e^{-\beta E_n}.$$

Annahmen: a) $E_n \geq E_0$ (Grundzustand existiert),

b) E_n nach oben unbeschränkt (gilt nicht für Spinsysteme).

Dann existiert $Z = \text{Tr } e^{-\beta H}$ nur für $\beta > 0$ ($\iff T > 0$).

3. Hauptsatz (Nerst).

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln \text{Tr } e^{-\beta H} = -k_B T \ln \sum_{E_n} m(E_n) e^{-\beta E_n} \\ &= -k_B T \left(\ln m(E_0) e^{-\beta E_0} + \ln \left(1 + \sum_{E_n > E_0} \frac{m(E_n)}{m(E_0)} e^{-\beta(E_n - E_0)} \right) \right) \\ &\stackrel{T \rightarrow 0}{\approx} E_0 - k_B T \ln m(E_0) + \dots \end{aligned}$$

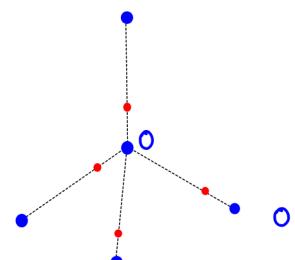
Es folgt $F \stackrel{T \rightarrow 0}{\longrightarrow} E_0$ und $S = -\frac{\partial F}{\partial T} \stackrel{T \rightarrow 0}{\longrightarrow} k_B \ln m(E_0)$.

Annahme: $m(E_0)$ wächst sub-exponentiell mit der Zahl f der Freiheitsgrade.

Dann $\frac{\text{Entropie}}{\#\text{Freiheitsgrade}} \stackrel{T \rightarrow 0}{\longrightarrow} k_B \frac{\ln m(E_0)}{f} \stackrel{f \rightarrow \infty}{\longrightarrow} 0$.

Gegenbeispiel: Eis (Wasser im festen Zustand).

Tetraeder-Struktur (I_h): Jedes O-Atom unterhält Wasserstoffbrücken zu 4 benachbarten O-Atomen.



„Eisregel“: 2 (von 4) Protonen sitzen nah (auf der jeweiligen Brücke).

Abzählen der Eisregel-konformen Konfigurationen für die Protonen:

$$2^{\#\text{Kanten}} \times \left(\left(\frac{4}{2} \right) / 2^4 \right)^{\#\text{Vertizes}} = 4^{\#\text{Vertizes}} \times \left(\frac{3}{8} \right)^{\#\text{Vertizes}} = \sqrt{3/2}^{\#\text{Kanten}}$$

Somit $\frac{\ln m(E_0)}{f} \approx \frac{\ln \sqrt{3/2}^f}{f} = \ln \sqrt{3/2} > 0$ (Pauling, 1935).

3.7 Zusammenfassung, Ausblick

Kap. 2: Boltzmann-Entropie

Vergrößerung

$$\Gamma \xrightarrow{\varphi} M \quad \wedge \quad \Omega \xrightarrow{\varphi_*} e^{S_0/k_B} \mu$$

(sinnvoll auch fern vom Gleichgewicht).

Kap. 3: Gibbs-Ensemblesdichten für Systeme im Gleichgewicht

a) $\varrho_{nk} = Z_{nk}^{-1} \Delta E \cdot \delta(E-H) \Omega$,

$$S_{nk} = S_G[\varrho_{nk}] = -k_B \int \varrho_{nk} \ln(\varrho_{nk}/\Omega) = k_B \ln Z_{nk}.$$

b) $\varrho_k = Z_k^{-1} e^{-\beta H} \Omega$,

$$S_k = S_G[\varrho_k] = \frac{E}{T} + k_B \ln Z_k = \frac{E-F}{T} = S_{nk}.$$

c) $\varrho_{gk} = Z_{gk}^{-1} \bigoplus_N e^{-\beta(H_N - \mu N)} \Omega_N$,

$$S_{gk} = S_G[\varrho_{gk}] = \frac{E - \mu N}{T} + k_B \ln Z_{gk} = \frac{E - \mu N - F}{T} = S_k.$$

[Alle Gleichheiten gemeint im thermodynamischen Limes!]

Fazit (Äquivalenz von Ensembles).

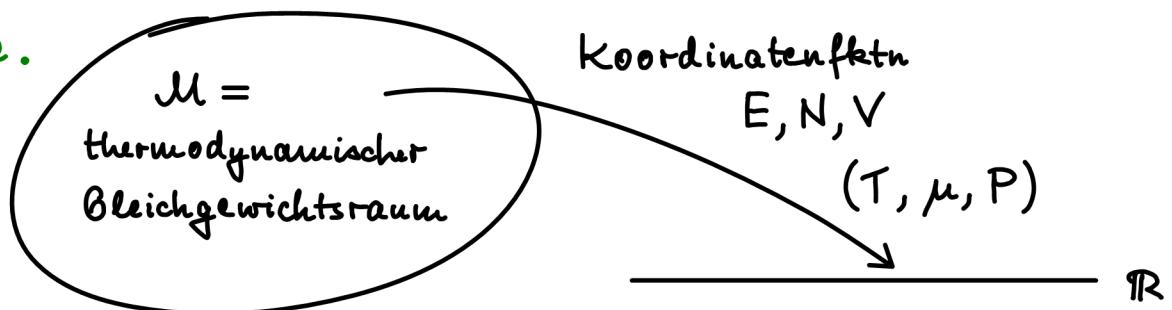
$$S_{nk} = S_k = S_{gk} \equiv S \quad (\text{im thermodynamischen Limes}),$$

also existiert eine **thermodynamische Entropie** S (die im Übrigen, siehe VL13, auch noch mit der Boltzmann-Entropie zur Energieprojektion übereinstimmt).

Bemerkungen.

- ① Ein System, das mit einem Wärmebad Energie austauscht, minimiert im Gleichgewicht (\rightarrow kanonisches Ensemble) seine freie Energie, $F = E - TS$.
- ② Ein System, das mit einem Wärmebad Energie und Teilchen austauscht, minimiert im Gleichgewicht (\rightarrow großkanonisches Ensemble) sein großkanonisches Potential, $\mathcal{J} = E - TS - \mu N$.

Perspektive.



Entropie $S: M \rightarrow \mathbb{R}$,

$$dS = \frac{1}{T} (dE - \mu dN + PdV).$$

Freie Energie $F: M \rightarrow \mathbb{R}$,

$$dF = -SdT + \mu dN - PdV.$$

Planck-Massieu Fktu $\mathcal{J}: M \rightarrow \mathbb{R}$,

$$d\mathcal{J} = -SdT - Nd\mu - PdV.$$

Ausblick. Die Existenz von thermodynamischen Potentialen (Funktionen: $M \rightarrow \mathbb{R}$) führt zu zahlreichen thermodynamischen Relationen (\rightarrow Kap. 4).

3.8 „Steckbrief“: Gibbs-Entropie

Die Gibbs-Entropie ist ein Konzept der klassischen statistischen Physik: sie ordnet jeder Wahrscheinlichkeitsdichte g ($g \geq 0, \int_{\Gamma} g = 1$) im Phasenraum Γ mit Liouville-Dichte Ω eine reelle Zahl zu:

$$g \mapsto S_G[g] = -k_B \int_{\Gamma} g \ln(g/\Omega) \in \mathbb{R}.$$

[Das quantenmechanische Analogon zu S_G ist die von-Neumann-Entropie eines Dichteoperators $\hat{\rho}$: $S_{VN}[\hat{\rho}] = -k_B \text{Tr } \hat{\rho} \ln \hat{\rho}$.]

Die Gibbs-Entropie spielt in der klassischen statistischen Physik mehr als 1 Rolle:

● Gleichgewichts-Thermodynamik.

Physikalische Systeme im Gleichgewicht werden durch das mikrokanonische, kanonische bzw. großkanonische Ensemble beschrieben (je nachdem, ob E, N Erhaltungsgrößen sind oder nicht). Zu jedem dieser Ensembles (g_{mk}, g_k, g_{gk}) gehört die entsprechende Gibbs-Entropie. Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ gilt:

$$S_G[g_{mk}] = S_G[g_k] = S_G[g_{gk}] = S_B,$$

bei gleicher Energie, Teilchenzahl, V Volumen. Hierbei ist S_B die Boltzmann-Entropie zur Energieprojektion $\varphi: \Gamma \rightarrow \mathbb{R}, x \mapsto H(x)$.

● Relaxation ins Gleichgewicht.

Wie gelangen physikalische Systeme ins Gleichgewicht? Bei der Beantwortung dieser Frage sollte der 2. Hauptsatz helfen ($\frac{dS}{dt} \geq 0$). Allerdings erweist sich hierfür die Gibbs-Entropie $S_G[g]$ als nicht der passende Begriff, denn es gilt $S_G[g(t)] = -k_B \int_{\Gamma} g(t) \ln(g(t)/\Omega) = S_G[g(0)]$ (unabhängig von der Zeit; siehe Abschn. 2.3).

Eine typische Anfangsdichte $\rho(t=0)$ ist eine Art von „Buckel“ im Phasenraum. Im generischen Fall chaotischer Dynamik entsteht hieraus durch Strecken und Falten von $\rho(t)$ (bei gleichzeitiger Erhaltung des Phasenvolumens, $\int \rho(t) = 1$) eine filigrane Struktur, die mit wachsender Zeit immer filigraner wird und nur bei grober Betrachtung gegen Gleichverteilung streben kann. Kurzum: damit die Entropie mit der Zeit zunehmen kann, muss die Genauigkeit/Auflösung der Beschreibung reduziert werden. Das erfolgt über eine Vergrößerungsabbildung $\varphi: \Gamma \rightarrow M$. Hiermit wird die feine/filigrane Dichte $\rho(t)$ vorwärts geschoben zu einer groben/geglätteten Dichte $\varphi_* \rho(t)$. Für grobe/glatte Testfunktionen,

$$F = \varphi^* f: \Gamma \rightarrow \mathbb{R} \quad (f: M \rightarrow \mathbb{R}),$$

ist die grobe Dichte $\varphi_* \rho(t)$ auf M äquivalent zur groben Dichte $\tilde{\rho}(t) = \Omega \varphi^*(\varphi_* \rho(t) / \varphi_* \Omega)$ auf Γ , denn (abgekürzt $\rho(t) = \rho$)

$$\begin{aligned} \int_{\Gamma} F \tilde{\rho} &= \int_{\Gamma} F \Omega \varphi^*(\varphi_* \rho / \varphi_* \Omega) \\ &= \int_{\Gamma} \varphi^*(f \varphi_* \rho / \varphi_* \Omega) \Omega = \int_M (f \varphi_* \rho / \varphi_* \Omega) \varphi_* \Omega = \int_M f \varphi_* \rho. \end{aligned}$$

Fazit. Für den Zweck der Untersuchung von Dynamik (vor Erreichen des Gleichgewichts) ist die naiv ausgewertete Gibbs-Entropie $S_G[\rho(t)] = S_G[\rho(0)]$ ungeeignet. Stattdessen soll man in den Gibbs-Ausdruck $S_G[\rho] = -k_B \int_{\Gamma} \rho \ln(\rho / \Omega)$ eine vergrößerte Dichte $\tilde{\rho}(t)$ einsetzen. Im Einklang mit dem 2. Hauptsatz erwartet man dann $S_G[\tilde{\rho}(t_2)] \geq S_G[\tilde{\rho}(t_1)] \quad (t_2 > t_1)$.

4. Thermodynamik (I)

4.1 Thermodynamische Potentiale

für homogene Systeme: Flüssigkeiten, Gase

Annahme: Gleichgewicht wird charakterisiert durch E, N, V (Koordinatenwechsel $E \rightarrow T, N \rightarrow \mu, V \rightarrow P$ möglich per Legendre-Transformation).

Entropie homogener additiver Systeme:

$$S(\alpha E, \alpha N, \alpha V) = \alpha S(E, N, V).$$

Differenzieren $\frac{d}{d\alpha} \Big|_{\alpha=1}$ gibt $E \frac{\partial S}{\partial E} + N \frac{\partial S}{\partial N} + V \frac{\partial S}{\partial V} = S$.

Mit den bekannten Ausdrücken für die partiellen Ableitungen von S folgt: $S = \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} + \frac{P V}{T}$ oder

$$E = TS + \mu N - PV \quad (\text{Gibbs-Duhem}).$$

Zustandssummen & Potentiale.

① Mikrokanonische Zustandssumme $Z_{\text{mk}} \equiv Z_1(E, N, V) = e^{S/k_0}$.

Entropie $S = \text{Fkt}(E, N, V)$ (natürliche Variablen E, N, V)

mit Differential $T dS = dE - \mu dN + P dV$.

② Kanonische Zustandssumme $Z_k \equiv Z_2(\beta, N, V) = e^{-\tilde{F}/k_0}$.

$$Z_2(\beta, N, V) = \int Z_1(E, N, V) e^{-\beta E} \frac{dE}{\Delta E} \xrightarrow[N \rightarrow \infty]{} \dots$$

Freie Energie (Massieu) $\tilde{F} = \frac{E}{T} - S$.

Freie Energie (Helmholtz) $F = T \tilde{F} = E - TS$ mit Differential $dF = -S dT + \mu dN - P dV$.

③ Großkanonische Zustandssumme $Z_{\text{gk}} \equiv Z_3(\beta, -\beta\mu, V) \equiv e^{-\tilde{J}/k_0}$.

$$Z_3(\beta, -\beta\mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_2(\beta, N, V) e^{\beta\mu N} \xrightarrow[N \rightarrow \infty]{} \tilde{J} = \tilde{F} - \frac{\mu N}{T}.$$

Größkanonisches Potential (Planck-Massieu) $\tilde{J} = T \tilde{F} = \tilde{F} - \mu N$
mit Differential $d\tilde{J} = -SdT - Nd\mu - PdV$.

④ Laplace-transformiere Z_k bezüglich des Volumens:

$$Z_4(\beta, N, \beta P) \equiv \int Z_2(\beta, N, V) e^{-\beta PV} \frac{dV}{\Delta V} \xrightarrow[N \rightarrow \infty]{} \tilde{G} = \tilde{F} + \frac{PV}{T}.$$

Freie Energie (Bibbs) $G = T \tilde{G} = \tilde{F} + PV$

mit Differential $dG = -SdT + \mu dN + VdP$.

Kommentar. Laplace/Legendre-Transformation bezüglich aller

$$\begin{aligned} \text{3 Variablen, } Z &= \int e^{S/k_0} e^{-\beta E} e^{\beta\mu N} e^{-\beta PV} dE dN dV \\ &= \int e^{\beta(TS - E + \mu N - PV)} dE dN dV, \end{aligned}$$

führt zum Nullpotential (↗ Bibbs-Duhem Relation).

Überlegung hierzu. Legendre-Transformation $H = p_i v^i - L$ (generische Notation) erfordert die **Konvexität** von L (d.h. $\text{Hess}(L) > 0$), damit die Beziehung $p_i = \frac{\partial L}{\partial v^i}$ nach v^i auflösbar ist (Hauptsatz von der impliziten Funktion). Nun sei ϕ_{GD}^t der Fluss des Vektorfeldes $X = E \frac{\partial}{\partial E} + N \frac{\partial}{\partial N} + V \frac{\partial}{\partial V}$. Nach Bibbs-Duhem folgt $S \circ \phi_{\text{GD}}^t = e^t S$ und somit $\frac{d^2}{d\alpha^2} \Big|_{\alpha=1} S \circ \phi_{\text{GD}}^{\ln \alpha} = \frac{d^2}{d\alpha^2} \Big|_{\alpha=1} \alpha S = 0$. Folglich ist die Eigenschaft der Konvexität von S längs der Flusslinien von X verletzt.

4.2 Blitzkurs: Differenzieren

Das Bilden des Differentials einer Funktion, $f \mapsto df = \frac{\partial f}{\partial x^i} dx^i$
 $= \frac{\partial f}{\partial y^j} dy^j$ (koordinatenunabhängig), ist eine lineare Abbildung von
 Funktionen zu 1-Formen. Der allgemeine Koordinatenausdruck für eine
 1-Form α ist $\alpha = \alpha_i dx^i$. Thermodynamische Beispiele für 1-Formen
 sind die **Wärme** $Q = T dS$ und die **Arbeit** $W = -P dV$.

Anwendung von d (Cartan-Ableitung) auf eine 1-Form $\alpha = \alpha_i dx^i$
 ergibt eine (exakte) 2-Form $d\alpha = d(\alpha_j dx^j) = \frac{\partial \alpha_j}{\partial x^i} dx^i dx^j$.

Unter Multiplikation anti-vertauschen Differentiale miteinander:

$$dx^i dx^j \equiv dx^i \wedge dx^j = - dx^j \wedge dx^i.$$

Zweimal d ist Null. $d^2 f = d(df) = d\left(\frac{\partial f}{\partial x^j} dx^j\right)$
 $= \frac{\partial^2 f}{\partial x^i \partial x^j} dx^i dx^j = - \frac{\partial^2 f}{\partial x^j \partial x^i} dx^j dx^i = 0$.

4.3 Responsfunktionen

Das Differential $dF = -SdT + \mu dN - PdV$ der freien Energie (Helmholtz) ist äquivalent zu

$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{N,V}, \quad P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N}, \quad \mu = \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V}.$$

$$\begin{aligned} \text{Aus } 0 = d^2F &= -dS \wedge dT + d\mu \wedge dN - dP \wedge dV \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial N} + \frac{\partial \mu}{\partial T}\right) dT \wedge dN + \left(\frac{\partial S}{\partial V} - \frac{\partial P}{\partial T}\right) dT \wedge dV \\ &\quad + \left(-\frac{\partial \mu}{\partial V} - \frac{\partial P}{\partial N}\right) dN \wedge dV \end{aligned}$$

folgen die **Maxwell-Relationen**

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\partial \mu}{\partial T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial V} = -\frac{\partial P}{\partial N}.$$

(Koordinatensystem: T, N, V).

Zweites Beispiel: G Gibbs'sche freie Energie,

$$dG = -SdT + \mu dN + VdP.$$

$$\text{Hier gilt } \frac{\partial G}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial G}{\partial N} = \mu, \quad \frac{\partial G}{\partial P} = V$$

(Koordinatensystem: T, N, P).

$$\text{Maxwell-Relationen: } \frac{\partial S}{\partial P} = -\frac{\partial V}{\partial T}, \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\partial \mu}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial N}.$$

Anwendung.

$$\text{Wärmekapazitäten: } C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P.$$

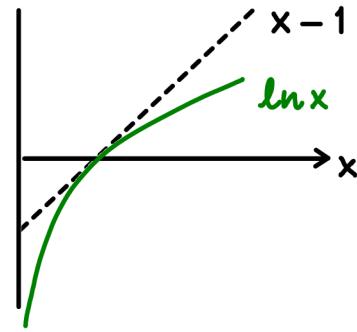
$$\text{Kompressibilitäten: } K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S.$$

$$\text{Behauptung: } C_P / C_V = K_T / K_S.$$

$$\begin{aligned} \text{Beweis. } K_T C_V dT \wedge dP &= - (K_T dP) \wedge C_V dT = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \wedge C_V dT \\ &= \frac{dV}{V} \wedge C_V dT = \frac{1}{V} dV \wedge \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT = \frac{1}{V} dV \wedge dS \\ &= T dS \wedge \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S dP = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT \wedge K_S dP = C_P K_S dT \wedge dP \blacksquare \end{aligned}$$

4.4 Thermodynamische Ungleichungen

Für $x \in \mathbb{R}, x > 0$ gilt: $\ln x < x - 1$
 $\Rightarrow \ln\left(\frac{1}{x}\right) < \frac{1}{x} - 1$
 $\Rightarrow \ln x > 1 - \frac{1}{x}$



Für Dichten $g > 0, g' > 0, \int g = 1 = \int g'$
mit $\text{supp}(g') \subseteq \text{supp}(g)$

folgt $\frac{1}{k_B} K(g, g') = \int g' \ln(g'/g) \geq 0,$

denn $\frac{1}{k_B} K(g, g') \geq \int g' (1 - g/g') = \int (g' - g) = 0.$

a) Mikrokanonisches Ensemble.

$$g_{mk} = \frac{\delta(E-H)}{v(E)} \Omega \approx \frac{\Theta(E+\Delta E-H) - \Theta(E-H)}{v(E) \cdot \Delta E} \Omega.$$

Nun sei $\text{supp}(g') \subseteq \text{supp}(g_{mk}) = H^{-1}[E, E+\Delta E] = \Gamma_E$.

$$\begin{aligned} \text{Dann folgt } 0 &\leq K(g_{mk}, g') = k_B \int_{\Gamma_E} g' \ln(g'/g_{mk}) \\ &= k_B \int_{\Gamma_E} g' \ln\left(\left(g'/\Omega\right)\left(\Omega/g_{mk}\right)\right). \end{aligned}$$

Mit $S' \equiv S_G[g']$ und $S = k_B \ln Z_{mk}$ ergibt sich

$$\begin{aligned} 0 &\leq K(g_{mk}, g') = -S_G[g'] + k_B \ln(v(E) \cdot \Delta E) \int_{\Gamma_E} g' \\ &= -S' + k_B \ln Z_{mk} = \boxed{S - S' \geq 0}. \end{aligned}$$

Merkel: Unter allen Wahrscheinlichkeitsdichten ($g' > 0, \int g' = 1$) mit fest vorgegebener Energie (also $\text{supp}(g') \subseteq \text{supp}(g_{mk})$) ist g_{mk} die mit der größtmöglichen Entropie (im Sinn von Gibbs-Ensemble).

(b) Kanonisches Ensemble. $g_k = Z_k^{-1} e^{-\beta H} \Omega$.

Die zu oben analoge Rechnung ergibt hier

$$\begin{aligned}
 0 &\leq K(g_k, g') = k_B \int_{\Gamma} g' \ln(g'/g_k) \\
 &= k_B \int_{\Gamma} g' \ln(g'/\Omega) + k_B \int_{\Gamma} g' \ln(Z_k e^{\beta H}) \\
 &= -S_G[g'] + k_B \ln Z_k \int_{\Gamma} g' + k_B \beta \int_{\Gamma} g' H \\
 &= -S' - \frac{F}{T} + \frac{E'}{T} \implies \boxed{E' - E + T(S - S') \geq 0}.
 \end{aligned}$$

Konsequenzen hieraus:

1. Sei $E' = E$. Dann gilt $S \geq S'$.
2. Mit $F' := E' - TS'$ gilt $F \leq F'$.

Merke: die kanonische Dichte g_k hat unter allen Dichten mit gleicher mittlerer Energie die größte Entropie und unter allen Dichten mit gleicher Temperatur die kleinste freie Energie.

(c) Großkanonisches Ensemble. \wedge Übungsaufgabe.

4.5 Phasengleichgewichte

Für 2 Phasen in Koexistenz (z.B. flüssig und gasförmig) hat man im Fall von

- Energieaustausch: $T^{(1)} = T^{(2)}$,
- Teilchenaustausch: $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$,
- „Volumenaustausch“: $P^{(1)} = P^{(2)}$.

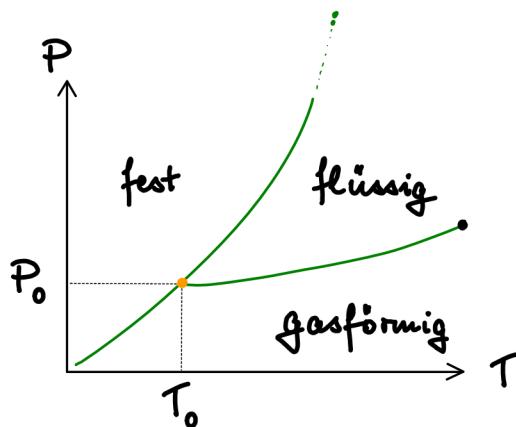
Annahme: für jede Phase gilt die Gibbs-Duhem-Relation in der Form $G - \mu N = 0$ oder $\mu = G/N = g(T, P)$.

[Erläuterung hierzu: $E = TS + \mu N - PV$ (Gibbs-Duhem)
 $\Rightarrow F = \mu N - PV \Rightarrow G = \mu N$.]

Für zwei Phasen in Koexistenz folgt dann aus $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$ die Beziehung $g^{(1)}(T, P) - g^{(2)}(T, P) = 0$. Die Lösung ist eine Kurve $P(T)$.

Im Fall der Koexistenz von 3 Phasen erwarten wir eine isolierte Lösung (**Trielpunkt**) $(T_0, P_0) \wedge g^{(1)}(T, P) = g^{(2)}(T, P) = g^{(3)}(T, P)$.

Beispiel.
Wasser



4.6 Übungsaufgabe: Clausius-Clapeyron-Gleichung

Wir betrachten eine Substanz, die in zwei Phasen vorliegt. Um die Substanz aus der Phase 1 durch Volumenänderung (bei konstanter Temperatur T und Druck p_0) in die Phase 2 zu überführen, ist die latente Wärme $Q_L = T\Delta S$ nötig. Hierbei ist $\Delta S = S_2 - S_1$ die Entropieänderung bei der Phasenumwandlung der gesamten Substanz. Zudem bezeichne $\Delta V = V_2 - V_1$ die entsprechende Volumenänderung.

(a) Die Clausius-Clapeyron-Gleichung bestimmt die Steigung einer Phasengrenzkurve $p_0(T)$ im pT -Diagramm durch

$$\frac{dp_0}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (5)$$

Leiten Sie diese Gleichung her, indem Sie den Kreisprozess der kompletten Phasenumwandlung (und seiner Umkehr; als Rechteck im VT -Diagramm) betrachten:

$$(V_1, T) \rightarrow (V_2, T) \rightarrow (V_2, T + \delta T) \rightarrow (V_1, T + \delta T) \rightarrow (V_1, T). \quad (6)$$

Hinweis: Benutzen Sie die Gleichgewichtsbedingung $\mu^{(1)}(p_0(T), T) = \mu^{(2)}(p_0(T), T)$ in Kombination mit der Tatsache, dass die freie Energie eine Zustandsgröße ist (also $\oint dF = 0$).

(b) Begründen Sie anhand der Clausius-Clapeyron-Gleichung, dass einerseits (i) der Siedepunkt einer Flüssigkeit mit zunehmendem Druck ansteigt und andererseits (ii) der Schmelzpunkt von Wassereis mit zunehmendem Druck absinkt.

Bekanntlich hat die freie Energie F (Helmholtz) das Differential

$$dF = -SdT + \mu dN - p dV.$$

Im vorliegenden Fall von zwei Phasen (1, 2) in Koexistenz:

$$\begin{aligned} F &= F^{(1)} + F^{(2)} \wedge dF = dF^{(1)} + dF^{(2)} \\ &= \sum_{i=1}^2 \left(-S^{(i)}dT^{(i)} + \mu^{(i)}dN^{(i)} - p^{(i)}dV^{(i)} \right). \end{aligned}$$

Mit den Gleichgewichtsbedingungen für koexistierende Phasen,

$$T^{(1)} = T^{(2)} \equiv T, \quad \mu^{(1)} = \mu^{(2)} \equiv \mu, \quad p^{(1)} = p^{(2)} \equiv p_0,$$

vereinfacht sich der Ausdruck für dF zu

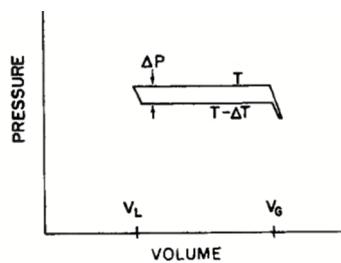
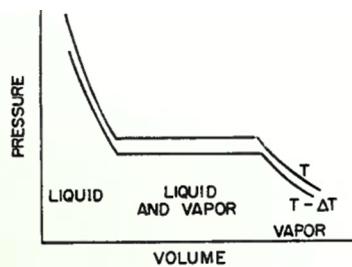
$$dF = -\sum S^{(i)}dT + \mu \sum dN^{(i)} - p_0 \sum dV^{(i)}.$$

Weitere Vereinfachungen resultieren aus

- Erhaltung der gesamten Teilchenzahl: $dN^{(1)} + dN^{(2)} = d(N^{(1)} + N^{(2)}) = d \text{ const} = 0.$
 - Einführung des Gesamtvolumens V : $V^{(1)} + V^{(2)} \equiv V \wedge dV^{(1)} + dV^{(2)} = dV.$
- Somit $dF = -(S^{(1)} + S^{(2)})dT - p_0 dV.$

Kreisprozess.

Graphiken aus den
Feynman Lectures on Physics:



1. Schritt $(V_1, T) \xrightarrow{T \text{ fest}} (V_2, T)$:

$$\int_{(V_1, T)}^{(V_2, T)} dF = - \int_{(V_1, T)}^{(V_2, T)} p_0 dV = - p_0(T) \int_{V_1}^{V_2} dV = - p_0(T) (V_2 - V_1).$$

2. Schritt $(V_2, T) \xrightarrow{\text{Vol fest}} (V_2, T + \delta T)$:

$$\int_{(V_2, T)}^{(V_2, T + \delta T)} dF = - \int_{(V_2, T)}^{(V_2, T + \delta T)} (S^{(1)} + S^{(2)}) dT = - S_2 \int_T^{T + \delta T} dT = - S_2 \delta T.$$

Beim Volumen $V = V_2$ liegt die gesamte Substanz im Zustand

$$\text{der Phase 2 vor } \left. (S^{(1)} + S^{(2)}) \right|_{V_2} = 0 + S_2.$$

3. Schritt $(V_2, T + \delta T) \xrightarrow{\text{Temp fest}} (V_1, T + \delta T)$:

= 1. Schritt rückwärts, mit $T + \delta T$ statt T \wedge

$$\int_{(V_2, T + \delta T)}^{(V_1, T + \delta T)} dF = + p_0(T + \delta T) (V_2 - V_1).$$

4. Schritt $(V_1, T + \delta T) \xrightarrow{\text{Vol fest}} (V_1, T)$

$\left. (V_1, T) \right. = 1. \text{ Schritt rückwärts, bei Volumen } V_1 \text{ statt } V_2 \wedge$

$$\int_{(V_1, T + \delta T)}^{(V_1, T)} dF = + S_1 \delta T.$$

Gesamter Kreisprozess: $0 = \oint dF = - p_0(T) (V_2 - V_1) - S_2 \delta T + p_0(T + \delta T) (V_2 - V_1) + S_1 \delta T$

$$\Rightarrow \frac{d}{dT} p_0(T) = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{p_0(T + \delta T) - p_0(T)}{\delta T} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} \quad (\text{Clausius-Clapeyron})$$

(b) Begründen Sie anhand der Clausius-Clapeyron-Gleichung, dass einerseits (i) der Siedepunkt einer Flüssigkeit mit zunehmendem Druck ansteigt und andererseits (ii) der Schmelzpunkt von Wassereis mit zunehmendem Druck absinkt.

● „Normales“ Verhalten: $S_2 \equiv S_{\text{gasf}} > S_{\text{flüssig}} \equiv S_1$ und

$$V_2 \equiv V_{\text{gasf}} > V_{\text{flüssig}} \equiv V_1.$$

Folglich $\frac{d}{dT} P_0(T) = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} > 0.$

● Anomalie von Wasser-Eis: $S_2 \equiv S_{\text{flüssig}} > S_{\text{fest}} \equiv S_1$

aber $V_2 \equiv V_{\text{flüssig}} < V_{\text{fest}} \equiv V_1$!

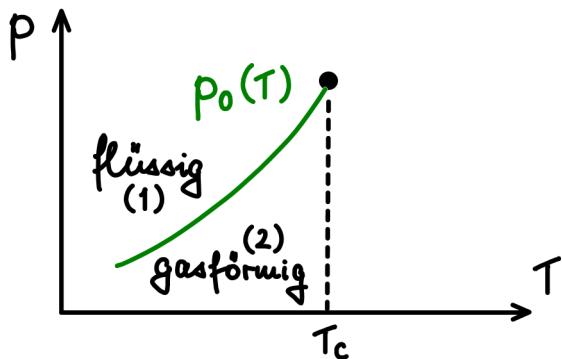
Deshalb $\frac{d}{dT} P_0(T) = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} < 0.$

↗ (z.B.) Eislaufen mit Schlittschuhen

Nochmal Clausius-Clapeyron (Nachtrag)

Herleitung [alternativ zur Musterlösung von Blatt 11, Aufgabe 3].

Betrachte Phasengrenze im p - T -Diagramm:



Während F (freie Energie, Helmholtz) beim Durchgang durch die Phasengrenze springt, ist $G = F + pV$ (freie Energie, Gibbs) dort stetig, denn es gilt die Gleichgewichtsbedingung $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$ und für jede der zwei homogenen Phasen die Gibbs-Duhem Relation $G/N = \mu$.

$$\begin{aligned} G \text{ ist Zustandsgröße} \Rightarrow 0 &= \oint dG \\ \Rightarrow \int_{\gamma} dG^{(1)} &\underset{\otimes}{=} \int_{\gamma} dG^{(2)} \quad [\gamma \text{ Kurvenabschnitt auf dem} \\ &\text{Graphen von } T \mapsto p_0(T)] \end{aligned}$$

Spezialisiere zu γ infinitesimal: $\gamma' = \tau = \frac{\partial}{\partial T} \Big|_p + p_0'(\tau) \frac{\partial}{\partial p} \Big|_T$,
 τ Vektorfeld tangential zur Koexistenzlinie.

Nun gilt $dG = -SdT + Vdp$ (bei fester Teilchenzahl) und
 $(dG)(\tau) = -S + Vp_0'(\tau)$.

Die infinitesimale Version von \otimes lautet $(dG^{(1)})(\tau) = (dG^{(2)})(\tau)$.

Somit folgt $-S_1 + V_1 p_0'(\tau) = -S_2 + V_2 p_0'(\tau)$, oder äquivalent

$$p_0'(\tau) = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

(Clausius-Clapeyron,
latente Wärme $T(S_2 - S_1)$).

4.7 Van-der-Waals Gas

Zustandsgleichung für das ideale Gas: $p v = k_B T$ ($v = V/N$).

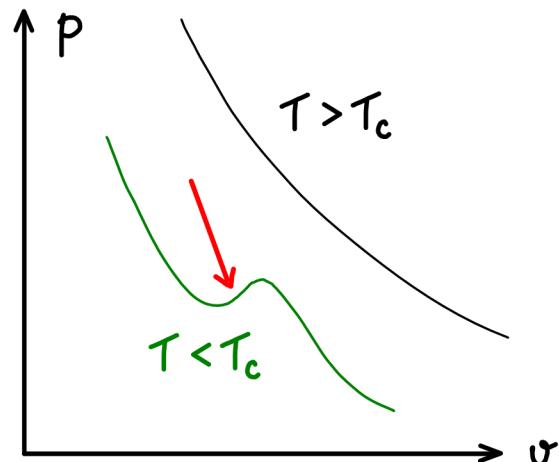
— für ein reales Gas: $(p + \frac{A}{v^2})(v - B) = k_B T$ ($A, B > 0$).

Kovolumen B ; **Kohäsionsdruck** $\frac{A}{v^2}$ berücksichtigt (kurzreichweite) elektromagnetische Anziehungskräfte zwischen den neutralen Gasteilchen.

Nach Druck auflösen:
$$p = \frac{k_B T}{v - B} - \frac{A}{v^2}$$
 (van der Waals).

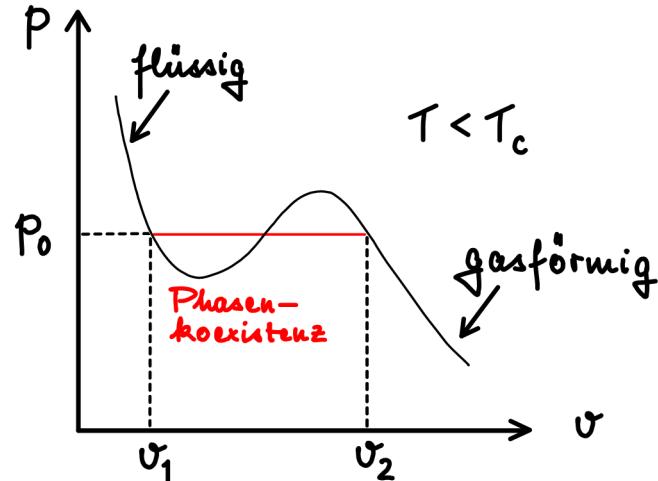
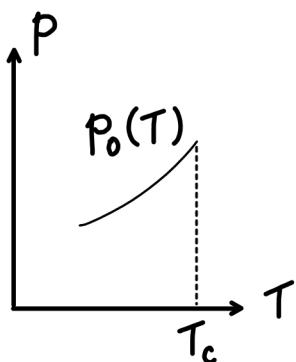
isotherme Kompressibilität

$K_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$ wird negativ?
(Instabilität!)



Reparatur mittels Maxwell-Konstruktion.

Idee. Für $T < T_c$ und $v_1 < v < v_2$ koexistieren gasförmige und flüssige Phase. In diesem Bereich ersetzt man die Isotherme $p(v)$ durch $p_0(v) = \text{const.}$:



Bestimmung von v_1, v_2, p_0 .

Freie Energie pro Teilchen: $\frac{1}{N} F(T, N, V) = F(T, 1, v) \equiv f(T, v)$.

Gibbs-Duhem-Relation: $\mu = G/N = \frac{1}{N}(F + pV) = f + p v$.

Teilchenaustausch $\Rightarrow \mu^{(\text{Gas})} = \mu^{(\text{flüssig})}$.

Mit $\mu^{(\text{Gas})} = f(T, v_2) + p_0 v_2$ und $\mu^{(\text{flüssig})} = f(T, v_1) + p_0 v_1$

erhalten wir $f(T, v_2) + p_0 v_2 = f(T, v_1) + p_0 v_1$ oder,

anders ausgedrückt: $p_0(v_2 - v_1) = -f(T, v_2) + f(T, v_1)$

$$= - \int_{v_1}^{v_2} df = - \int_{v_1}^{v_2} p(v) dv.$$

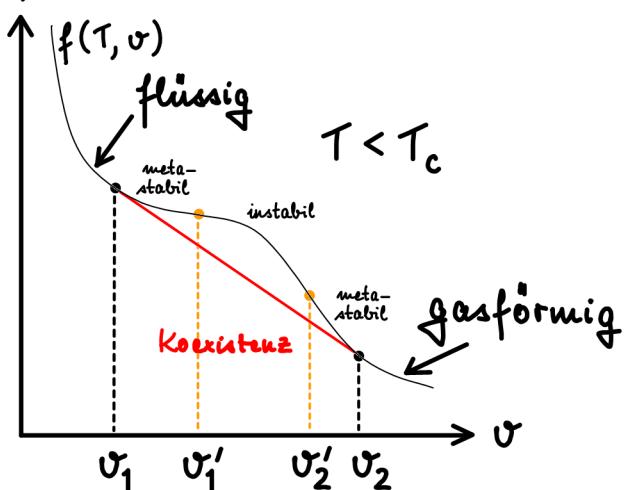
$df = -SdT + \mu dN - p dV$

In Wörtern:

p_0 teilt die Fläche in
gleiche Stücke!

Anwendung auf das van-der-Waals-Gas $p(v) = \frac{k_B T}{v - B} - \frac{A}{v^2}$:

Integration ergibt $f(v) = - \int p(v) dv$
 $f = -k_B T \ln(v - B) - \frac{A}{v} + \text{const.}$



Im Bereich zwischen den 2 Wendepunkten v_1', v_2' (den Lösungen von $\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = \frac{\partial p}{\partial v} = 0$) ist das homogene System manifest instabil. In den Bereichen $v_1 < v < v_1'$ und $v_2 < v < v_2'$ liegt Metastabilität vor (zwar gilt dort $k_B T > 0$, dennoch wird die freie Energie durch Koexistenz abgesenkt).

Freie Energie/Teilchen längs
Koexistenzlinie:

$$f(T, v) = f(T, v_1) \frac{v_2 - v}{v_2 - v_1} \quad (\text{flüssig})$$

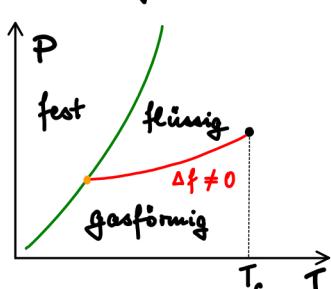
$$+ f(T, v_2) \frac{v - v_1}{v_2 - v_1} \quad (\text{gasförmig})$$

Im pT-Diagramm hat $f(T, v(p))$

längs der Phasengrenze einen Sprung

$$\Delta f = f(v_2) - f(v_1)$$

, der für $T \rightarrow T_c$ gegen Null geht:



4.8 Größtes Problem (lt. Maxwell) der klassischen statistischen Physik

(f) Inwiefern versagt die klassische Physik bei der theoretischen Vorhersage der Wärmekapazitäten realer Gase? Wie wird dieses Problem in der post-klassischen Physik aufgelöst?

Ein Gas realer Atome/Moleküle besitzt diverse Freiheitsgrade (Translationen, Rotationen, Vibrat.ionen). Nach den Gesetzmäßigkeiten der klassischen statistischen Physik gibt jeder „quadratische“ Freiheitsgrad v (im thermischen Gleichgewicht, kanonisches Ensemble) einen Beitrag $k_B/2$ zur spezifischen Wärme C_V/N .

$$\begin{aligned} [\text{Begründung: } C_V &= T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V \text{ und } E = \langle v^2 \rangle = \\ &= Z^{-1} \int dv v^2 e^{-\beta v^2} = - \frac{d}{d\beta} \ln Z = - \frac{d}{d\beta} \ln \beta^{-1/2} = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2}.] \end{aligned}$$

Diese theoretische Vorhersage stimmt nicht mit experimentellen Beobachtungen überein. Zum Beispiel würde man für zweiatomige Gasmoleküle erwarten

$$C_V/Nk_B = \frac{3 \times \frac{1}{2}}{\text{Transl.}} + \frac{2 \times \frac{1}{2}}{\text{Rot.}} + \frac{2 \times \frac{1}{2}}{\text{Vibr.}} = \frac{7}{2},$$

der experimentelle Wert für H_2 und O_2 bei Zimmertemperatur liegt aber in der Nähe von $\frac{5}{2}$. Zitat aus den „Feynman Lectures on Physics“:

“I have now put before you what I consider to be the greatest difficulty yet encountered by the molecular theory” (Maxwell, ca. 1870).

Auflösung des Problems durch die Quantentheorie: das Äquipartitions-gesetz ($k_B/2$ für jeden quadratischen Freiheitsgrad) gilt nur für F.G., deren Energiequantelung klein im Vergleich zur thermischen Energie $k_B T$ ist. Hochfrequente Moden ($\omega \gg k_B T/\hbar$) werden quanteustatistisch „ausgefroren“.

Demonstration für 1 Oszillat. Freiheitsgrad. $E = \langle \hat{H} \rangle =$

$$\begin{aligned} &= Z^{-1} \text{Tr } \hat{H} e^{-\beta \hat{H}} = - \frac{d}{d\beta} \ln Z = - \frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} = \\ &= - \frac{d}{d\beta} \ln \left(2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2) \right)^{-1} = \frac{\hbar \omega}{2} \coth(\beta \hbar \omega / 2) = \begin{cases} k_B T & \omega \ll k_B T / \hbar, \\ \hbar \omega / 2 & \omega \gg k_B T / \hbar. \end{cases} \end{aligned}$$

Beachte: 1 Oszillat. Freiheitsgrad zählt als 2 quadratische Freiheitsgrade ($E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$).

5. Ideale „Gase“

Betrachte nichtwechselwirkende Systeme: $E = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}$, $N = \sum_{\alpha} n_{\alpha}$.

Beispiele: wechselwirkungsfreie Gase, freie Metalelektronen, nichtwechselwirkende Spins.

5.1 Ideale Quantensysteme

Annahme. Energiespektrum (für 1 Teilchen) diskret (Notation: ε_{α}).

Quantentheorie → Vielteilchenzustand vollständig charakterisiert durch Angabe der Besetzungszahlen, $\{n_{\alpha}\}$.

Fermionen: $n_{\alpha} \in \{0, 1\}$ (Pauli-Prinzip).

Bosonen: $n_{\alpha} \in \{0, 1, 2, \dots\} = \mathbb{N}$.

$\psi_{\{n_{\alpha}\}}$ Vielteilchenzustand mit festen Besetzungszahlen $\{n_{\alpha}\}$ \wedge

$$e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \psi_{\{n_{\alpha}\}} = e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu)} \psi_{\{n_{\alpha}\}}.$$

Großkanonische Zustandssumme:

$$Z_{\text{gk}} = \text{Tr } e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = \sum_{\{n_{\alpha}\}} e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu)}.$$

$$\underline{\text{Fermionen.}} \quad Z_{\text{gk}} = \prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}=0}^1 \left(e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} \right)^{n_{\alpha}} = \prod_{\alpha} \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} \right).$$

$$\mathcal{J} = -k_B T \ln Z_{\text{gk}} = -\frac{1}{\beta} \sum_{\alpha} \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} \right).$$

Chemisches Potential μ wird bestimmt durch mittlere Teilchenzahl:

$$N = \langle \hat{N} \rangle = -\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mu} = \sum_{\alpha} \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)}} = \sum_{\alpha} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} + 1}.$$

$$\text{Mittlere Besetzungszahl } \langle n_{\alpha} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} + 1} \quad (\text{Fermi-Dirac Verteilung}).$$

$$\underline{\text{Bosonen}}. \quad Z_{\text{gk}} = \prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}=0}^{\infty} \left(e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)} \right)^{n_{\alpha}} = \prod_{\alpha} \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)} \right)^{-1}.$$

$\mu < \varepsilon_0 < \varepsilon_{\alpha}$

$$\mathcal{J} = -k_B T \ln Z_{\text{gk}} = + \frac{1}{\beta} \sum_{\alpha} \ln \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)} \right).$$

$$N = \langle \hat{N} \rangle = - \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mu} = \sum_{\alpha} \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)}} = \sum_{\alpha} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)} - 1}.$$

$$\langle n_{\alpha} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)} - 1} \quad (\text{Bose-Einstein Verteilung}).$$

Im Limes geringer Teilchendichte ($\langle n_{\alpha} \rangle \ll 1$, oder $e^{\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)} \gg 1$) resultiert in beiden Fällen (Fermionen wie Bosonen) die Maxwell-Boltzmann-Verteilung, $\langle n_{\alpha} \rangle = e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)}$.

Entropie im Fall von Fermionen:

$$\begin{aligned} S/k_B &= - \frac{\partial}{\partial T} \mathcal{J}/k_B = \frac{\partial}{\partial T} T \sum_{\alpha} \ln \left(1 + e^{-\frac{1}{k_B T}(\varepsilon_{\alpha}-\mu)} \right) \\ &= \sum_{\alpha} \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)} \right) + \sum_{\alpha} \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)}} \beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu) \\ &= - \sum_{\alpha} \ln \left(1 - \langle n_{\alpha} \rangle \right) + \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \ln \left(\frac{1}{\langle n_{\alpha} \rangle} - 1 \right) \\ &= - \sum_{\alpha} \left(\langle n_{\alpha} \rangle \ln \langle n_{\alpha} \rangle + (1 - \langle n_{\alpha} \rangle) \ln (1 - \langle n_{\alpha} \rangle) \right). \end{aligned}$$

Man beachte die „Teilchen-Loch-Symmetrie“ $\langle n_{\alpha} \rangle \leftrightarrow 1 - \langle n_{\alpha} \rangle$.

Die analoge Rechnung im Fall von Bosonen ergibt

$$S = k_B \sum_{\alpha} \left(-\langle n_{\alpha} \rangle \ln \langle n_{\alpha} \rangle + (1 + \langle n_{\alpha} \rangle) \ln (1 + \langle n_{\alpha} \rangle) \right).$$

5.2 Zustandsgleichungen für ideale Quantengase

Betrachte freie Teilchen ohne innere Freiheitsgrade:

$$\mathcal{E}_\alpha = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_d^2) = \mathcal{E}_p,$$

$$\mathcal{J}/k_B T = \pm \sum_p \ln \left(1 \pm e^{-(\frac{p^2}{2m} - \mu)/k_B T} \right) \quad \begin{array}{l} \text{Fermionen} \\ \text{Bosonen} \end{array} .$$

Impulsquantisierung.

Für ein Quadergebiet mit Kantenlängen L_j ($j = 1, \dots, d$) und periodischen Randbedingungen,

$$e^{i p_j q_j / \hbar} = e^{i p_j (q_j + L_j) / \hbar} \quad (j = 1, \dots, d),$$

erhalten wir ein Gitter im Impulsraum: $p_j \in 2\pi\hbar\mathbb{Z}/L_j$.

In Kontinuumsnäherung (gültig auf Skalen $\ell \ll L_j$) ergibt sich die Einzelchen-Impulsraundichte $V \hbar^{-d} d^d p$ ($V = L_1 L_2 \dots L_d$).

In dieser Näherung haben wir $\sum_p f(p) = f(p=0) + \frac{V}{\hbar^d} \int_{|p|>0} d^d p f(p)$.

[Der Grund für die Sonderbehandlung von $p=0$ wird sich im folgenden Abschnitt 5.3 erschließen.]

Berechne das großkanonische Potential:

$$\mathcal{J}/k_B T = \pm \ln (1 \pm z) \pm \frac{V}{\hbar^d} \int_{|p|>0} d^d p \ln \left(1 \pm z e^{-p^2/2m k_B T} \right)$$

mit $z = e^{\beta \mu} = e^{\mu/k_B T}$ (Fugazität).

Benutze $-\ln(1-x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n}$ ($|x|<1$). Dann

$$\mathcal{J}/k_B T = \pm \ln (1 \pm z) \pm \frac{V}{\hbar^d} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\pm z)^n}{n} \int d^d p e^{-np^2/2m k_B T}.$$

Mit der thermischen deBroglie-Wellenlänge $\lambda_p = \hbar/\sqrt{2\pi m k_B T}$ folgt der Ausdruck

$$\mathcal{J}/k_B T = \ln(1+z) + \frac{V}{\lambda_p^d} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(z)^n}{n^{1+d/2}}.$$

$$\text{Definiere } g_s(z) := \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^s}.$$

[Kommentar: $g_s(1) \equiv \zeta(s)$ ist die Riemannsche Zetafunktion.]

$$\text{Hiermit gilt (i) } \mathcal{J}/k_B T = \ln(1+z) + \frac{V}{\lambda_p^d} g_{1+d/2}(z).$$

Mit der Gibbs-Duhem-Relation $\mathcal{J} = E - TS - \mu N = -pV$ folgt die thermische Zustandsgleichung:

$$-\frac{pV}{k_B T} = \frac{\mathcal{J}}{k_B T} = \ln(1 + e^{\mu/k_B T}) + \frac{V}{\lambda_p^d} g_{1+d/2}(e^{\mu/k_B T}).$$

Mittlere Teilchenzahl N durch Ableiten des Potentials \mathcal{J} nach μ :

$$N = -\frac{\partial}{\partial \mu} \mathcal{J} = -\frac{\partial z}{\partial \mu} \frac{\partial}{\partial z} \mathcal{J} = -\frac{z}{k_B T} \frac{\partial}{\partial z} \mathcal{J}. \text{ Es folgt}$$

$$(ii) \quad N = \frac{z}{1+z} + \frac{V}{\lambda_p^d} g_{d/2}(z), \text{ denn } z \frac{d}{dz} g_s(z) = g_{s-1}(z).$$

Klassischer Grenzfall (verdünntes System) \Leftrightarrow Fugazität $z \ll 1$:

(ii) liefert näherungsweise $N \approx V \lambda_p^{-d} z$, somit $z \approx (\lambda_p/a)^d$
mit $a = (V/N)^{1/d}$ dem mittleren Teilchenabstand.

Division von (i) durch (ii) ergibt

$$\frac{pV}{Nk_B T} = \frac{g_{1+d/2}(z)}{g_{d/2}(z)} = 1 + 2^{-1-d/2} z + \mathcal{O}(z^2).$$

Fermionen: effektive „Abstoßung“

Bosonen: effektive „Anziehung“

5.3 Bose-Einstein-Kondensation

Was passiert im Fall von idealen Bosonen bei tiefen Temperaturen?

Bemerke: Thermische deBroglie-Wellenlänge $\lambda_p \sim T^{-d/2} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \infty$.

Gleichzeitig ist $g_{d/2}(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n^{d/2}}$ im physikalisch zulässigen Bereich $0 < x = e^{\beta\mu} < 1$ nach oben durch $g_{d/2}(1) = \zeta(d/2) \stackrel{d=3}{\approx} 2.6124$ beschränkt. $\mu < \varepsilon_0 = 0$

Es folgt (allerdings nur für $d \geq 3$), dass die Gleichung (ii) nach Vernachlässigung des Terms für Impuls $p=0$, also

$$1 = \frac{V}{N \lambda_p^d} g_{d/2}(z) = \left(\frac{a}{\lambda_p}\right)^d g_{d/2}(z),$$

keine Lösung mehr hat, wenn die Temperatur T unter einen kritischen Wert T_c fällt.

Bestimmungsgleichung für T_c ($d=3$):

$$\frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T_c}} = \lambda_p(T_c) = (V/N)^{1/3} \zeta(3/2)^{1/3}.$$

$T < T_c$ ($d=3$). Aus der Bose-Einstein-Verteilung $\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} - 1}$

folgt für die Besetzung $\langle n_0 \rangle$ des Einteilchenzustands mit Impuls $p=0$ und Energie $\varepsilon_0 = 0$ der Ausdruck $\langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} = \frac{z}{1-z}$ und daher $z = \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle n_0 \rangle + 1}$. Korrekte Auswertung von Gleichung (ii)

$$\wedge N = \langle n_0 \rangle + N \left(\frac{a}{\lambda_p}\right)^3 g_{3/2}\left(\frac{\langle n_0 \rangle}{\langle n_0 \rangle + 1}\right).$$

\wedge Makroskopische Besetzung des Grundzustandes ($\varepsilon_0 = 0$).

„Ordnungsparameter“ $\gamma^2 = \langle n_0 \rangle / N \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \text{const} \neq 0 \Rightarrow \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle n_0 \rangle + 1} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 1$

$\xrightarrow{\text{(ii)}}$ $1 = \frac{\langle n_0 \rangle}{N} + \left(\frac{a}{\lambda_p}\right)^3 \zeta(3/2) \Rightarrow \gamma^2 = 1 - (T/T_c)^{3/2}$ (für $T < T_c$).

Mitteilungen.

- Theoretische Vorhersage (BEC) durch Einstein als Korollar zu Bose (1924)
- Experimenteller Nachweis 1995 durch mehrere Gruppen; Physik-Nobelpreis 2001 an E. Cornell, W. Ketterle, C. Wieman
- Spontane Symmetriebrechung (siehe Vorlesung QFT-2 für Genaueres):
Einteilchen-Dichtematrix in Ortsdarstellung: $\rho(x, x') = \langle a^\dagger(x) a(x') \rangle$.
 $\langle n_0 \rangle \sim N$ impliziert $\rho(x, x') \xrightarrow{|x-x'| \rightarrow \infty} \psi(x) \overline{\psi(x')}$, $\psi(x) \neq 0$.
 „Kondensatwellenfunktion“ $\psi(x) \neq 0$ bricht $U(1)$ -Symmetrie $\psi(x) \mapsto e^{i\theta} \psi(x)$.
 [Spontane Brechung kontinuierlicher Symmetrien ist erlaubt in $d > 3$
 aber verboten für $d = 1, 2 \wedge$ Mermin-Wagner-Theorem.]
- Wegen $\zeta(d/2) \xrightarrow{d \rightarrow 2} \infty$ ($\zeta(z)$ hat einfachen Pol in $z = 1$) ergibt sich $T_c \xrightarrow{d \rightarrow 2} 0$.
- Die Zustandsgleichung für $T < T_c$ (und $N \rightarrow \infty$) lautet:
 Druck $P = \frac{k_B T}{\lambda_p^d} \zeta(1+d/2)$ (unabhängig vom Volumen!).
 Das Verhalten (Bosonen im Einteilchen-Grundzustand koexistieren mit Bosonen, die angeregte Zustände besetzen) ist ähnlich zu dem bei Phasenkoexistenz im van-der-Waals-Gas.
- Entropie bei Temperatur $T = 0$.
 Im Limes $T \rightarrow 0$ sitzen alle Bosonen im Grundzustand:
 $\eta^2 = \langle n_0 \rangle / N \xrightarrow{T \rightarrow 0} 1$. Mit der bekannten Entropieformel für ideale Bosonen, $S = k_B \sum_{\alpha} \left(-\langle n_{\alpha} \rangle \ln \langle n_{\alpha} \rangle + (1 + \langle n_{\alpha} \rangle) \ln (1 + \langle n_{\alpha} \rangle) \right)$, folgt $S = k_B \left(-\langle n_0 \rangle \ln \langle n_0 \rangle + (1 + \langle n_0 \rangle) \ln (1 + \langle n_0 \rangle) \right) + \dots$
 $\xrightarrow{T \rightarrow 0} k_B \left(-N \ln N + (1 + N) \ln (1 + N) \right) = k_B \left(\ln (1 + N) + N \ln (1 + N^{-1}) \right)$
 und $\lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{T \rightarrow 0} S/N = 0$, im Einklang mit dem Satz von Nerst.

5.4 Photonen im Hohlkörper

In der Quantenfeldtheorie lernt man, dass die Normalmoden α (stationäre Schwingungen mit charakteristischer Frequenz ω_α) des elektromagnetischen Feldes wie harmonische Oszillatoren der Frequenz ω_α zu quantisieren sind. Diese Oszillatorquanten nennt man Lichtquanten oder „Photonen“. Ihre Zahl ist natürlich nicht erhalten; es muss darüber summiert werden.

Das Photonengas sei im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad der Temperatur $T \nearrow$ freie Energie gemäß kanonischer Zustandssumme (ist rechnerisch äquivalent zur großkanonischen Zustandssumme für ein Gas mit erhaltener Teilchenzahl und chemischem Potential $\mu = 0$):

$$F = -k_B T \sum_{\alpha} \ln(1 - e^{-\hbar \omega_{\alpha} / k_B T})^{-1} \quad (\text{Summe über Normalmoden}).$$

Jetzt wieder Theoretikertrick: Impulsquantisierung über die Forderung periodischer Randbedingungen für ein Quadergebiet des Volumens V .

$$\text{Dann Normalmoden-Dichte} = 2 \frac{V}{h^3} d^3 p.$$

für jeden Impuls 2 mögliche Polarisationen

Mit der Dispersionsrelation $\hbar \omega = c |p| = \hbar c |k|$ (Lichtgeschwindigkeit c , folgt $F = k_B T \frac{2V}{h^3} \int d^3 p \ln(1 - e^{-c|p| / k_B T})$. Wellenzahl $|k|$)

$$\text{Berechnung des Integrals: } \int d^3 p \ln(1 - e^{-c|p| / k_B T}) = -\frac{\pi^4}{45} \frac{(k_B T)^3}{c^3}$$

\nearrow Freie Energie (pro Volumen) des Photonengases:

$$F/V = -\frac{\pi^2}{45} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} = -\frac{4}{3c} \sigma_{SB} T^4.$$

Stefan-Boltzmann Konstante

$$\text{Innere Energie: } E = F + TS = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -3F > 0.$$

$$\text{Druck: } P = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -\frac{F}{V} = +\frac{E}{3V}.$$

$$\text{Spezifische Wärme: } C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{16}{c} \sigma_{SB} T^3.$$

Plancksches Strahlungsgesetz.

$u(\omega) d\omega$ = Dichte der inneren Energie/Volumen (des im thermischen Gleichgewicht befindlichen Photonenengases mit Temperatur T) auf der Frequenzachse. Das Plancksche Strahlungsgesetz ist eine Formel für $u(\omega) d\omega$. Ausgangspunkt für seine Bestimmung ist die Dichte von E/V im Impultraum: $\varrho = \frac{\epsilon_p}{V} \langle n_p \rangle \frac{2V}{h^3} d^3 p$, $\epsilon_p = c |p|$. $u(\omega) d\omega$ ergibt sich durch Vorwärtschieben der Dichte ϱ mittels der Frequenzprojektion $\varphi: \vec{p} \mapsto \omega = \epsilon_p/\hbar = c |p|/\hbar$:

$$u(\omega) d\omega = \varphi_* \varrho = \frac{2}{h^3} \epsilon_p \langle n_p \rangle \Big|_{|p|=\hbar\omega/c} \varphi_* d^3 p.$$

Mit $\epsilon_p \langle n_p \rangle \Big|_{|p|=\hbar\omega/c} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$ und $\varphi_* d^3 p = (\hbar/c)^3 4\pi \omega^2 d\omega$ resultiert das Ergebnis $\varphi_* \varrho = \frac{2}{h^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} (\hbar/c)^3 4\pi \omega^2 d\omega$.

Somit

$$u(\omega) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

(Plancksches Strahlungsgesetz).

Bemerkung. Planck (1900) erricht diese Formel durch Vergleich mit experimentellen Daten. Daraufhin erfand er eine „Herleitung“ durch Rechnung mit „Quanten“ (= Geburtsstunde der Quantentheorie).

Grenzfälle.

$\hbar\omega \ll k_B T$: $u(\omega) d\omega \approx \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$ (Rayleigh-Jeans),

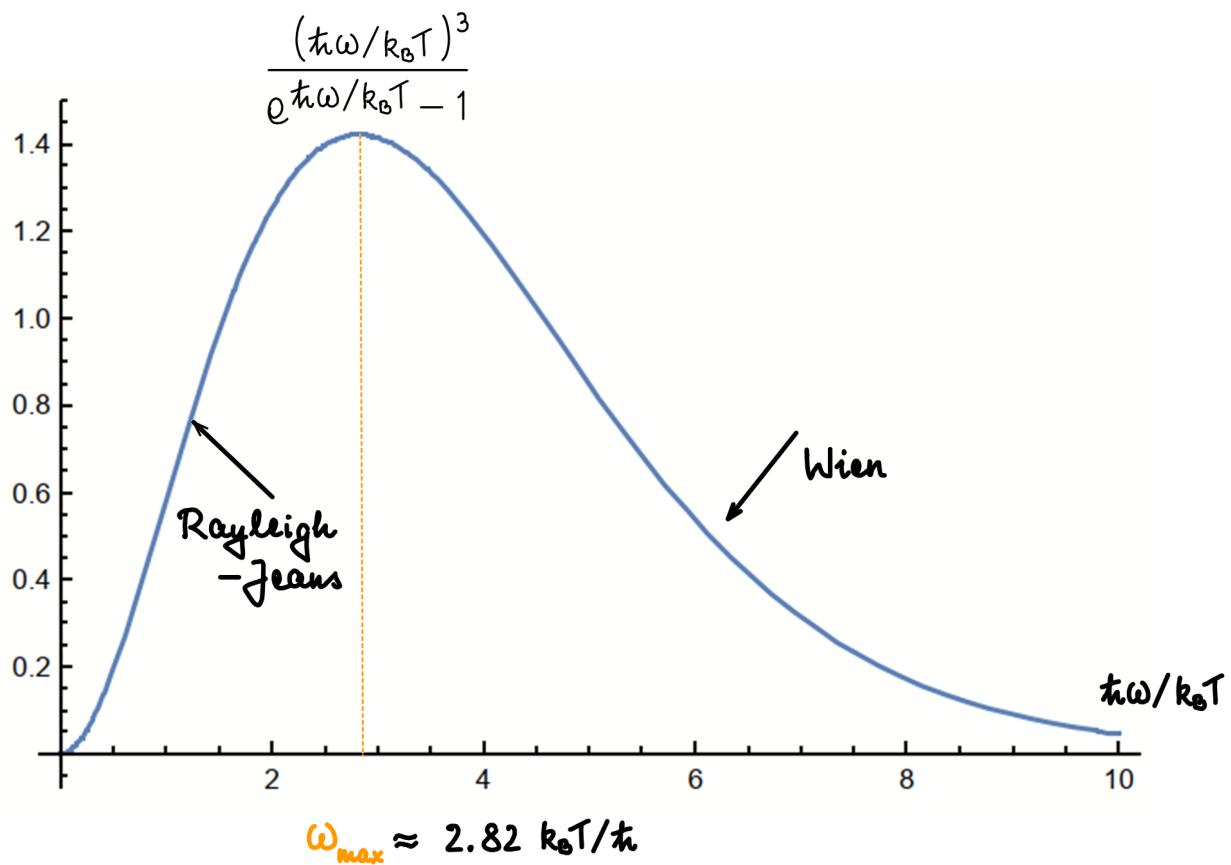
$\hbar\omega \gg k_B T$: $u(\omega) d\omega \approx \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/k_B T} \omega^3 d\omega$ (Wien).

Ergänzungen.

- Rayleigh-Jeans war ein Problem für die klassische Physik:

$$\text{Energie/Volumen} = \int_0^{\infty} u(\omega) d\omega \approx \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \omega^2 d\omega = \infty ?!$$

- Graphische Darstellung.



- Temperatur der Sonnenoberfläche: $T = 6000 \text{ K}$

$$\left. \frac{k_B T}{h} \right|_{T=6000 \text{ K}} \approx 6 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \quad (\text{liegt im optischen Bereich} \checkmark)$$

- Kosmischer Mikrowellenhintergrund (Penzias & Wilson, 1965)
 $T' \approx 2.7 \text{ K}$

WMAP = Wilkinson Microwave Anisotropy Probe (2012 –)
ESA Planck-Mission (2018 –)

5.5 Kalte freie Elektronen

Betrachte „Schrödinger“-Elektronen: $\epsilon_p = p^2/2m$.

Dichte von Einteilchenzuständen im Impultraum = $\frac{V}{h^3} d^3 p$.

Mit der Energieprojektion $\varphi: \vec{p} \mapsto \epsilon_p$ vorwärtschieben:

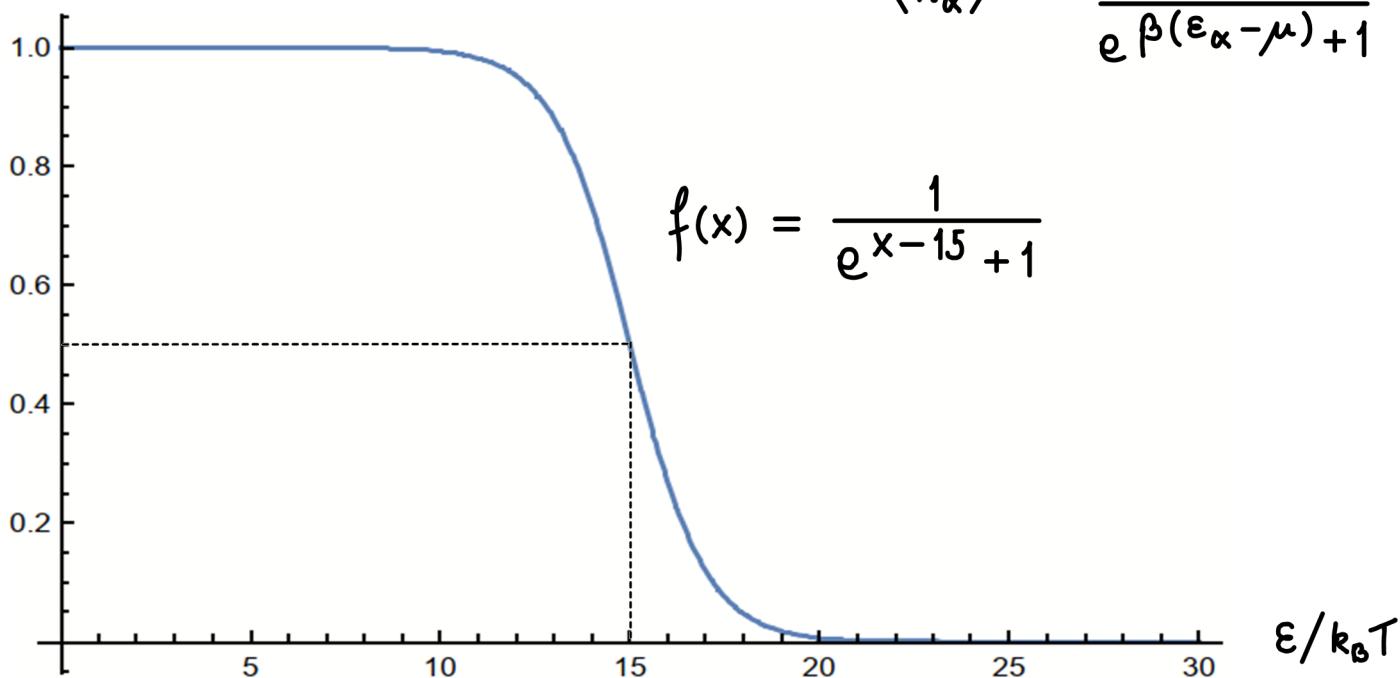
$$v(\epsilon) d\epsilon \equiv \varphi_* \left(\frac{V}{h^3} d^3 p \right) = V \left(\frac{\sqrt{2m}}{h} \right)^3 \frac{4\pi}{3} d(\epsilon^{3/2}).$$

Bestimmung des chemischen Potentials.

$$N = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle = \int \langle n_p \rangle \frac{V}{h^3} d^3 p.$$

Fermi-Dirac-Verteilung:

$$\langle n_{\alpha} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)} + 1}$$



$$N = \int \langle n_p \rangle v(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\infty} \frac{v(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1}.$$

— Temperatur $T = 0$: $\mu(T=0) \equiv \epsilon_f$ (Fermi-Energie),

$$N = \int_0^{\epsilon_f} v(\epsilon) d\epsilon = V \left(\frac{\sqrt{2m}}{h} \right)^3 \frac{4\pi}{3} \epsilon_f^{3/2}$$

$$\Rightarrow \epsilon_f = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{2/3} \sim \frac{\hbar^2}{2ma^2} \quad (\text{a mittlerer Teilchenabstand}).$$

— Temperatur $T > 0$: Sommerfeld-Entwicklung

Beliebige Testfunktion $f(\varepsilon)$ (wird später spezialisiert).

$$\begin{aligned}
 & \int_R \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} - \int_{-\infty}^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= \int_R f(\varepsilon+\mu) \left(\frac{1}{e^{\varepsilon/k_B T} + 1} - \Theta(-\varepsilon) \right) d\varepsilon \\
 & \frac{1}{e^x + 1} - 1 = -\frac{1}{e^{-x} + 1} \quad \Rightarrow \quad = \int_0^{\infty} \frac{f(\varepsilon+\mu) d\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_B T} + 1} - \int_{-\infty}^0 \frac{f(\varepsilon+\mu) d\varepsilon}{e^{-\varepsilon/k_B T} + 1} \\
 &= \int_0^{\infty} \frac{f(\mu+\varepsilon) - f(\mu-\varepsilon)}{e^{\varepsilon/k_B T} + 1} d\varepsilon = 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{f^{(2k-1)}(\mu)}{(2k-1)!} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{2k-1} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_B T} + 1} \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{f^{(2k-1)}(\mu)}{(2k-1)!} 2 (k_B T)^{2k} \int_0^{\infty} \frac{x^{2k-1} dx}{e^x + 1}.
 \end{aligned}$$

Anwendung : chemisches Potential bei tiefen Temperaturen.

$$\begin{aligned}
 \text{Teilchenzahlerhaltung} \Rightarrow 0 &= \int_0^{\infty} \frac{v(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} - \int_0^{\varepsilon_f} v(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= \int_0^{\infty} v(\varepsilon) \left(\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} - \Theta(\mu-\varepsilon) \right) d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_f} v(\varepsilon) \left(\Theta(\mu-\varepsilon) - \Theta(\varepsilon_f-\varepsilon) \right) d\varepsilon \\
 &= v'(\mu) (k_B T)^2 2 \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1} + \mathcal{O}(T^4) - \int_{\mu}^{\varepsilon_f} v(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &\approx v'(\varepsilon_f) (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{6} - (\varepsilon_f - \mu) v(\varepsilon_f).
 \end{aligned}$$

$$\text{Somit } \varepsilon_f - \mu(T) = \frac{v'(\varepsilon_f)}{v(\varepsilon_f)} \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 + \mathcal{O}(T^4).$$

$$\text{Für Schrödinger-Elektronen: } v(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2} \wedge v'(\varepsilon_f)/v(\varepsilon_f) = \frac{1}{2\varepsilon_f}.$$

$$\text{Es folgt } \frac{\mu(T)}{\varepsilon_f} = 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_f} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4).$$

Für Metalle bei Zimmertemperatur gilt typisch $(k_B T/\varepsilon_f)^2 \sim 10^{-4}$.

Info. Spezifische Wärme: $\frac{C_V}{N} = \frac{\pi^2}{3} v(\varepsilon_f) k_B^2 T + \mathcal{O}(T^3)$.

[intuitive Begründung durch $E \sim T^2 \dots$]

5.6 Zusammenfassung

- Wird ein ideales Quantengas im thermischen Gleichgewicht durch das großkanonische Ensemble beschrieben, so ergibt sich für jeden Einzelchenzustand mit Einzelchenenergie ϵ_α die mittlere Besetzungszahl

$$\langle n_\alpha \rangle = \begin{cases} (e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} + 1)^{-1} & \text{Fermionen: Fermi-Dirac-Verteilung,} \\ (e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} - 1)^{-1} & \text{Bosonen: Bose-Einstein-Verteilung.} \end{cases}$$

Die physikalische Bedingung positiver Besetzungszahl erfordert im bosonischen Fall $\mu < \min_\alpha \epsilon_\alpha$.

- Die Zustandsgleichung für ein ideales Quantengas bei starker Verdünnung (Fugazität $z = e^{\beta\mu} \ll 1$), $\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + 2^{-1-d/2} z + \mathcal{O}(z^2)$,

unterscheidet sich von der eines idealen klassischen Gases durch Korrekturterme, die im Fall von Fermionen (bzw. Bosonen) effektiv wie schwache Abstoßung (bzw. Anziehung) zwischen den Teilchen wirken.

- Während ein ideales klassisches Gas (Zustandsgleichung $pV = Nk_B T$) nie flüssig wird, bildet sich im idealen Bose-Gas in 3 Raumdimensionen und für Temperaturen $T < T_c$ ein sog. Bose-Einstein-Kondensat (= makroskopische Besetzung des Einzelchen-Grundzustands) in Koexistenz mit den Bosonen in angeregten Zuständen.

- Die Tieftemperatur-Eigenschaften freier Fermionen lassen sich per Sommerfeld-Entwicklung (in dem kleinen Parameter $k_B T/\epsilon_f$) berechnen.

- Wird ein „Gas“ elektromagnetischer Quanten (nämlich Photonen) durch das kanonische Ensemble beschrieben, so ergibt sich für die mittlere Besetzungszahl die Bose-Einstein-Verteilung mit chemischem Potential $\mu = 0$. Hieraus folgt direkt das Plancksche Strahlungsgesetz.

- Vergleiche spezifische Wärmen: $C_V/N \sim \begin{cases} T & \text{kalte Elektronen,} \\ T^3 & \text{Photonen.} \end{cases}$

6. Thermodynamik (II)

Überblick: theoretische Beschreibung einiger grundlegender Experimente der

Gleichgewichts-Thermodynamik: Gay-Lussac (1807), Joule-Thomson (1852),

Wärmekraftmaschine: Carnot-Kreisprozess (1824).

6.1 Thermodynamische Prozesse

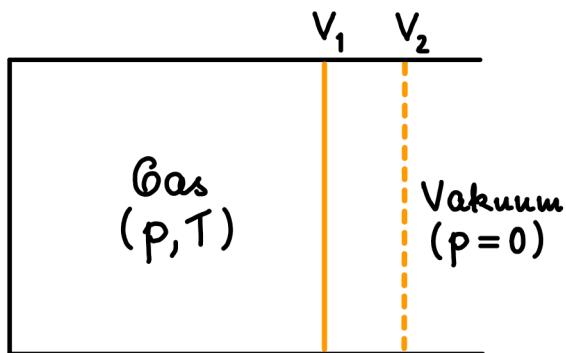
Grundlage: $dE = T dS - p dV$ (1. Hauptsatz).

Grundbegriffe: $Q = T dS$ = differentielle Wärme,

$W = -p dV$ = differentielle Arbeit.

Merke: anders als innere Energie E , Entropie S , etc. sind Wärme Q und Arbeit W keine 0-Formen (oder Funktionen) auf dem Zustandsraum der Thermodynamik sondern 1-Formen.

Gay-Lussac-Prozess.



Volumenexpansion eines Gases ohne Energieaustausch (Wärme oder Arbeit) mit Umgebung: $E(T_1, V_1) = E(T_2, V_2)$

Frage: welche Temperaturänderung ($T_1 \rightarrow T_2$) ergibt sich infolge der Volumenänderung ($V_1 \rightarrow V_2$)?

Beachte: aus $dE = T dS - p dV$ folgt immer $\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_E = \frac{p}{T} > 0$, der Gay-Lussac-Prozess ist also „irreversibel“ in dem Sinn, dass die Entropie zunimmt.

Ziel: berechne $\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_E$.

Benütze hierfür $\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_E = -\frac{1}{C_V} \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T$

(siehe Blatt 10, Aufgabe 1, mit $f = E$, $u = T$, $v = V$).

[Nochmalige Herleitung, zur Übung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T dV \wedge dT &= dE \wedge dT = dE \wedge \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_E dV \\ &= \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V dT \wedge \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_E dV = -C_V \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_E dV \wedge dT. \end{aligned}$$

Weiter mit $\frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T = T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T - p$ (direkt aus 1. Hauptsatz).

Nun folgt aus $dF = -SdT - pdV$ nach $d^2F = 0$ die

Maxwell-Relation $\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V$. Somit resultiert

$$\frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T = T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V - p = p(T\beta_V - 1) \text{ mit}$$

Druckkoeffizient $\beta_V = \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V$.

Es folgt das Resultat

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_E = -\frac{p}{C_V} (T\beta_V - 1)}.$$

Vergleich.

— Ideales Gas: $\beta_V = \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial}{\partial T} \Big|_V \ln p \stackrel{pV=Nk_B T}{=} \frac{\partial}{\partial T} \ln T = \frac{1}{T}$

$$\rightarrow \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_E = 0 \text{ (keine Temperaturänderung).}$$

— Van der Waals-Gas: differenziere $(p + \frac{A}{v^2})(v - B) = k_B T$ mittels $\frac{\partial}{\partial T} \Big|_V$

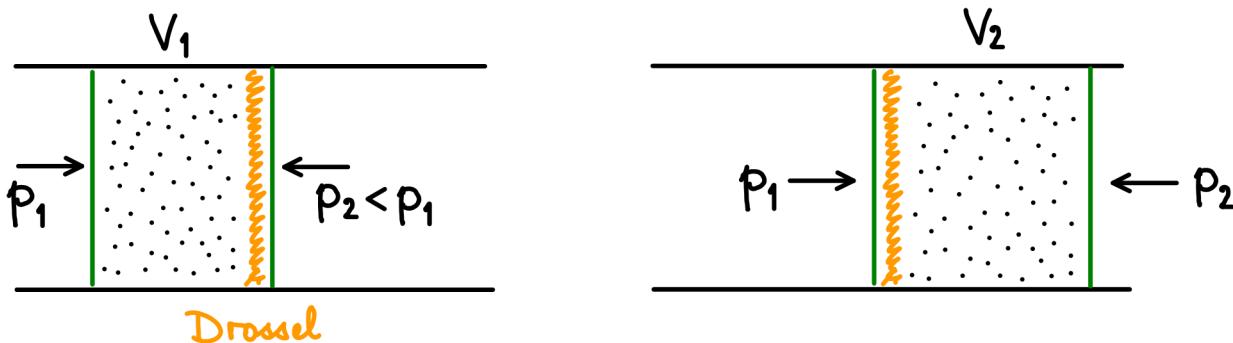
$$\rightarrow \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V (v - B) = \frac{k_B}{p} \rightarrow \beta_V T = \frac{k_B T}{p(v - B)} = \frac{k_B T}{k_B T - \frac{A}{v^2}(v - B)}.$$

Es folgt $\beta_V T = \left(1 - \frac{A}{v^2}(v - B)/k_B T\right)^{-1} > 1$ (für $A > 0$)

und somit $\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_E < 0$ (also Abkühlung bei Ausdehnung). ■

Joule-Thomson-Prozess.

Gedrosselte Expansion eines thermisch isolierten Gases:



Wieder keine Wärmezufuhr/entzug, aber jetzt wird Arbeit verrichtet:

$$\int_1^2 W = \int_{(p_1, V_1)}^{(p_2, V_2)} W = -p_1 \int_{V_1}^0 dV - p_2 \int_0^{V_2} dV = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad \wedge$$

$$\text{Energiebilanz: } E_2 - E_1 = \int_1^2 dE = \int_1^2 W = p_1 V_1 - p_2 V_2 \Rightarrow$$

$$E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2, \text{ erhalten ist hier also } H := E + pV \quad (\text{Enthalpie}).$$

Ziel ist auch hier die Berechnung der Temperaturänderung; jetzt im differentiellen Limes eines infinitesimalen Druckabfalls $p_2 - p_1$ ($\rightarrow \frac{\partial T}{\partial p} \Big|_H$).

Durch gleiche Rechnung wie oben (Gay-Lussac), nur mit dem Paar (H, p) anstelle von (E, V) , erhalten wir die Ausgangsformel

$$\frac{\partial T}{\partial p} \Big|_H = -\frac{1}{C_p} \frac{\partial H}{\partial p} \Big|_T.$$

$$\text{Aus } dH = d(E + pV) = T dS - p dV + d(pV) = T dS + V dp$$

$$\text{folgt } \frac{\partial H}{\partial p} \Big|_T = T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T + V. \text{ Die benötigte Maxwell-Relation lautet jetzt}$$

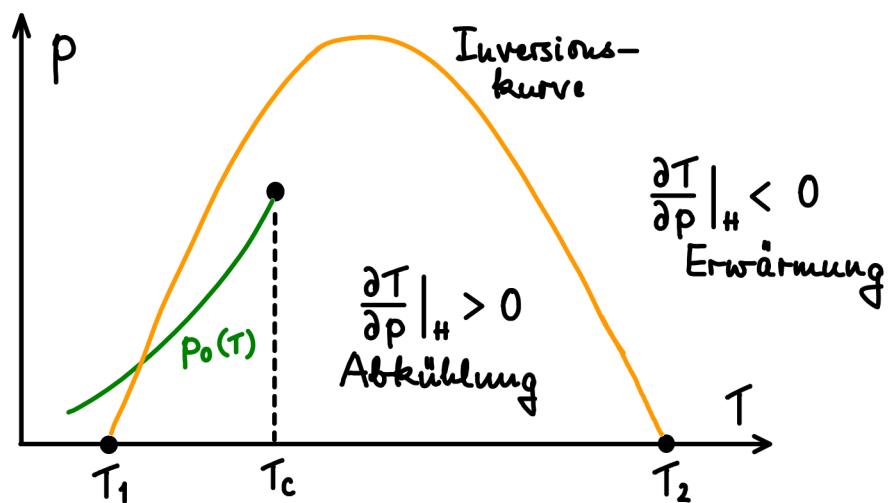
$$\frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T = -\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \quad [\Leftarrow 0 = d^2 E = d(T dS - p dV)].$$

$$\text{Damit erhalten wir } \frac{\partial H}{\partial p} \Big|_T = -T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p + V = V \left(1 - \frac{T}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right) \text{ und}$$

schließlich $\frac{\partial T}{\partial p} \Big|_H = -\frac{V}{C_p} (1 - T \alpha_p)$, $\alpha_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$ Volumenkoeffizient.

Vergleich.

- $pV = Nk_B T$
- Ideales Gas: $\alpha_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = \frac{\partial}{\partial T} \Big|_p \ln V = \frac{\partial}{\partial T} \ln T = \frac{1}{T}$
 $\Rightarrow \frac{\partial T}{\partial p} \Big|_H = 0$ (auch hier keine Temperaturänderung).
 - Für das van der Waals-Gas kann $\frac{\partial T}{\partial p} \Big|_H = -\frac{V}{C_p} (1 - T\alpha_p)$ sowohl positiv als auch negativ sein.
- Inversionstemperatur:** $\frac{\partial T}{\partial p} \Big|_H = 0 \Rightarrow 1 - T\alpha_p \Big|_{T=T_{\text{inv}}} = 0$.



Zur Bestimmung von T_1, T_2 differenziere die van der Waals-Glg mit $\frac{\partial}{\partial T} \Big|_p$:

$$\begin{aligned} (p + \frac{A}{v^2})(v - B) &= k_B T = T \frac{\partial}{\partial T} \Big|_p k_B T \\ &= T \frac{\partial}{\partial T} \Big|_p (p + \frac{A}{v^2})(v - B) = T\alpha_p \left(-\frac{2A}{v^2}(v - B) + (p + \frac{A}{v^2})v \right). \end{aligned}$$

Diese Gleichung mit $T_{\text{inv}}\alpha_p = 1$ vereinfachen $\Rightarrow p = \frac{2A}{vB} - \frac{3A}{v^2}$.

$$p\text{-Nullstelle 1: } T_1 = T \left(p = 0, v = \frac{3B}{2} \right) = k_B^{-1} \frac{2A}{9B}.$$

$$p\text{-Nullstelle 2: } p = \frac{2A}{Bv}, v \rightarrow \infty: T_2 = \frac{p v}{k_B} \Big|_{p = \frac{2A}{Bv}} = k_B^{-1} \frac{2A}{B}.$$

	T_2
He	34 K
H_2	202 K
N_2	625 K

$$\underline{\text{Beachte: }} T_1 < T_c = k_B^{-1} \frac{8A}{27B} < T_2.$$

Linde-Verfahren (1895)

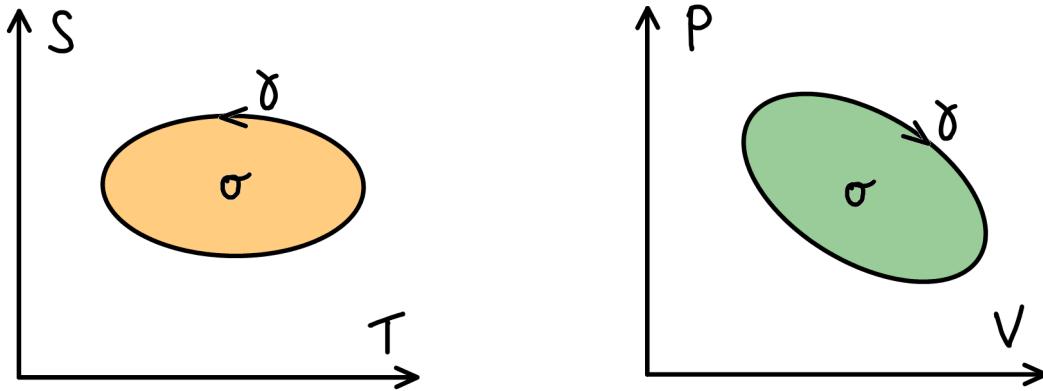
6.2 Quasistatische Kreisprozesse

Grundlage ist wieder der Energiesatz in der Gestalt $dE = Q + W$ mit Wärmeform $Q = TdS$ und Arbeitsform $W = -p dV$.

Wir betrachten eine geschlossene Kurve γ im Raum der Gleichgewichtszustände (= „Kreisprozess“). Aus $\oint_{\gamma} dE = 0$ folgt

$$\oint_{\gamma} Q = - \oint_{\gamma} W ,$$

d.h. die in einem vollständigen Zyklus γ dem System zugeführte Wärme ist gleich der im selben Zyklus vom System geleisteten Arbeit. Anders gesagt: die (orientierten) Flächen $\int_{\sigma} dT \wedge dS$ und $\int_{\sigma} dp \wedge dV$, in graphischer Darstellung:



sind zueinander gleich:

$$\int_{\sigma} dT \wedge dS = \int_{\sigma} dQ = \oint_{\gamma} Q = - \oint_{\gamma} W = - \int_{\sigma} dW = \int_{\sigma} dp \wedge dV.$$

$\gamma = \partial\sigma$

Satz von Stokes:

$$\begin{aligned} \oint_{\gamma} A &= \oint_{\gamma} (A_x dx + A_y dy) \\ &= \iint_{\sigma} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) dx \wedge dy = \iint_{\sigma} dA \end{aligned}$$

Carnot-Prozess.

Historie

1712, Newcomen: erste brauchbare Dampfmaschine

1769, Watt: stark verbesserte Dampfmaschine

1824, Carnot: Kreisprozess (s.u.) als Gedankenexperiment

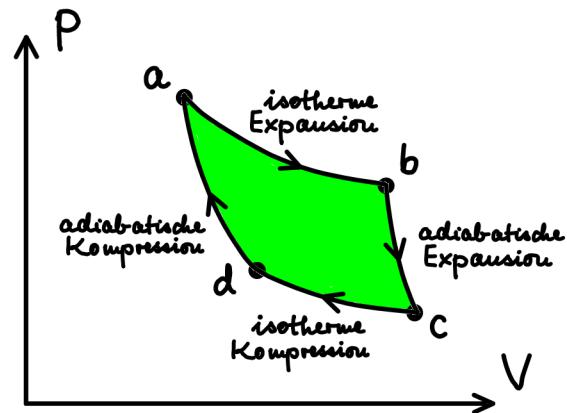
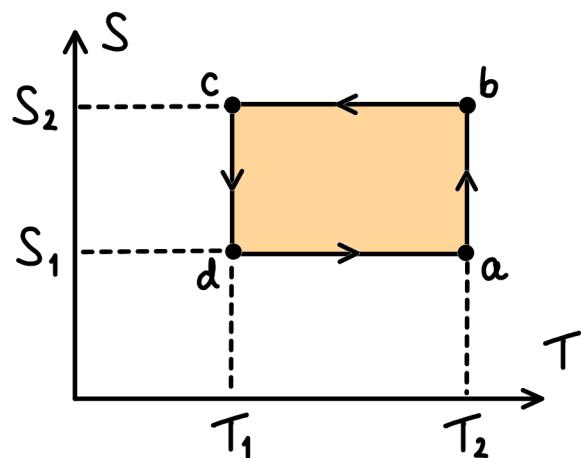
1847, Helmholtz: 1. Hauptsatz der Thermodynamik

1848, Thomson: Energieerhaltung beim Carnotprozess?

Einführung der absoluten Temperatur

1865, Clausius: Einführung der Entropie

Im Fall des Carnotprozesses hat der Zyklus $\gamma = \partial\sigma$ eine rechteckige Gestalt im T-S-Diagramm:



$$\text{Energiesatz: } -\oint W = \oint Q = (S_2 - S_1)(T_2 - T_1).$$

Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses:

$$\left. \begin{array}{l} Q_{in} = (S_2 - S_1)T_2 \\ Q_{out} = (S_2 - S_1)T_1 \end{array} \right\} \gamma := \frac{\text{work}}{\text{heat in}} = \frac{Q_{in} - Q_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

Mitteilung: dieser Wirkungsgrad ist in einem gewissen Sinn optimal.

6.3 Thermodynamische Definition von Temperatur & Entropie

Ausgangspunkt sei hier der Wissensstand von ca. 1850:

Boltzmann, Gibbs usw. sei unbekannt !!

Als bekannte Größen sollen nur vorausgesetzt werden:

Volumen V , Druck p , Arbeitsform $W = -p dV$,

Wärmeform $Q = Q_p dp + Q_V dV$,

Energiesatz: $dQ = -dW = dp \wedge dV$.

In besondere seien uns die Begriffe von absoluter Temperatur T und Entropie S (noch) nicht verfügbar.

Aufgabe. Konstruiere T, S (als Funktionen im zweidimensionalen Raum, M , von Gleichgewichtszuständen mit Koordinaten p, V) in solcher Weise, dass gilt: $Q = T dS$. Anders formuliert: finde „integrierenden“ Faktor T^{-1} für Q (d.h. $Q/T = dS$).

Die Lösung der Aufgabe erfolgt in 3 Schritten.

① Definiere ein Vektorfeld (= Differentialoperator 1. Ordnung) τ auf M ,
 $\tau = \tau^p \frac{\partial}{\partial p} + \tau^V \frac{\partial}{\partial V}$, durch die Forderung

$$Q = \iota_\tau dQ .$$

[Für den Kenner wird die Existenz eines solchen Vektorfeldes motiviert durch $\tau := T \frac{\partial}{\partial T} \Big|_S \Rightarrow \iota_\tau dQ = \iota_\tau (dT \wedge dS) = T dS = Q$.

Mitteilung: Im allgemeinen Fall ($\dim M \geq 2$) ist $Q = \iota_\tau dQ$ lösbar für τ unter der „Integrabilitätsbedingung“ $Q \wedge dQ = 0$.]

Rechte Seite in Komponenten: $\iota_\tau dQ = \iota_\tau (dp \wedge dV) = \tau^p dV - \tau^V dp$.

Koeffizientenvergleich mit $Q = Q_p dp + Q_V dV$ ergibt

$$\tau = Q_V \frac{\partial}{\partial p} - Q_p \frac{\partial}{\partial V} .$$

2 Das Vektorfeld τ auf M bestimmt (in der üblichen Weise) ein dynamisches System auf M durch die Differentialgleichung

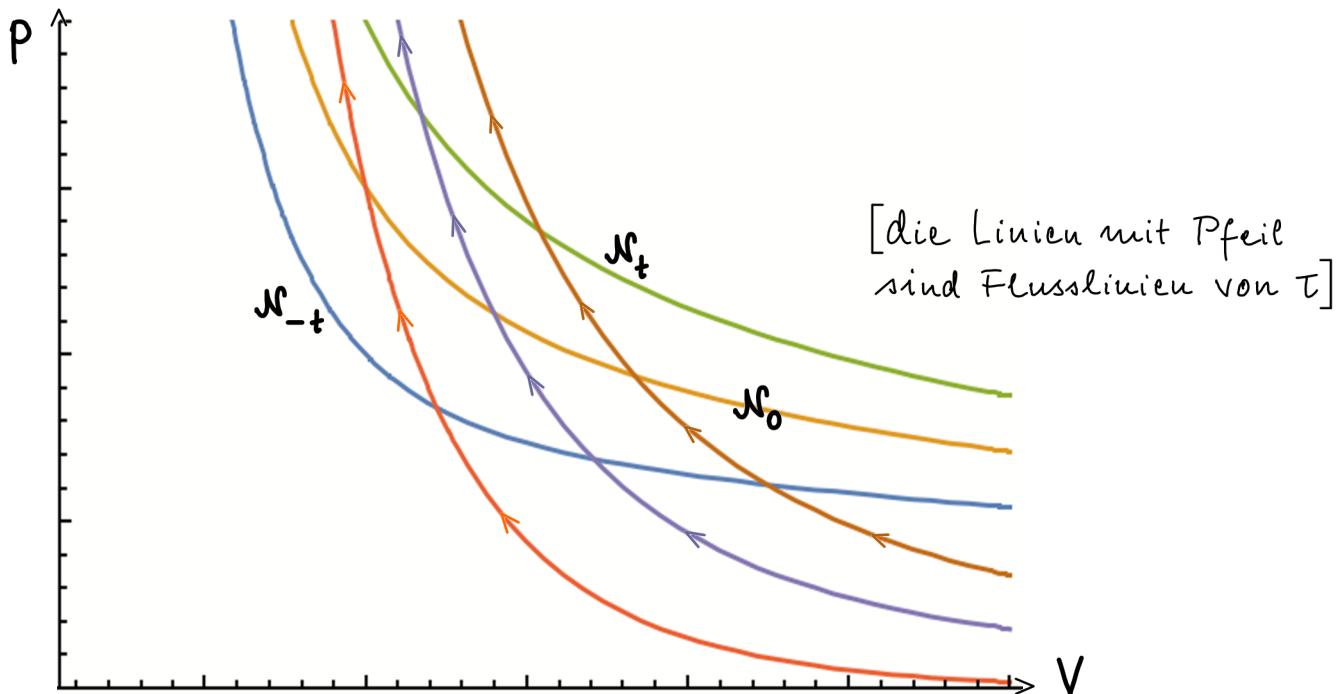
$$\dot{x}(t) = \tau(x(t)) .$$

Sei $\phi: \mathbb{R} \times M \rightarrow M$, $(t, x) \mapsto \phi_t(x)$ der Fluss des Vektorfeldes τ , also die Flussabbildung des durch τ bestimmten dynamischen Systems.

Bemerkung. Aus $\tau_T^2 = 0$ folgt $\tau_T Q = \tau_T^2 dQ = 0$. Die Flusslinien von τ sind also Linien adiabatischer Kompression ($\tau_T Q = 0 \Rightarrow \delta Q = 0$).

Kartographiere (z.B. durch isotherme Expansion/Kompression bei Kontakt mit einem Wärmereservoir der festen Standard-Temperatur T_0) eine ausgezeichnete Isotherme, $N_0 \subset M$. Definiere $N_t := \phi_t(N_0)$ und erkläre eine Funktion $f: M \rightarrow \mathbb{R}$ durch $f|_{N_t} = t$, also $x \in N_t \mapsto f(x) = t$.

Beachte. Für jede Integralkurve $\gamma(t) = \phi_t(x_0)$ ($x_0 \in N_0$ fest) gilt $f(\gamma(t)) = t$. In diesem Sinn kehrt $f: M \rightarrow \mathbb{R}$ die Flussabbildung um.



Definition (vorläufig). Wir erklären die absolute Temperatur

$$T: M \rightarrow \mathbb{R} \text{ durch } T := T_0 e^f .$$

③ Wir zeigen: T^{-1} ist integrierender Faktor für die 1-Form Q .

Vorbereitung. $d\left(\frac{Q}{T}\right) = \frac{dQ}{T} - \frac{dT}{T^2} \wedge Q = \frac{1}{T} (dQ - df \wedge \iota_T Q)$
 $= \frac{1}{T} (dQ - df \wedge Q) \stackrel{①}{=} \frac{1}{T} (dQ - df \wedge \iota_T dQ) = \frac{1}{T} (1 - df \wedge \iota_T) dQ.$

Lemma 1. $df \wedge \iota_T dQ = (\iota_T df) dQ$.

Beweis: $0 = \iota_T(0) = \iota_T(df \wedge dQ) = (\iota_T df) dQ - df \wedge (\iota_T dQ)$.

Lemma 2. $\iota_T df = 1$.

Beweis. Differenziere $f(\gamma(t)) = t$ nach t mit Kettenregel:

$$1 = \frac{dt}{dt} = \frac{d}{dt} f(\gamma(t)) = (df)_{\gamma(t)}(\dot{\gamma}(t)) = (df)(\iota_T) \Big|_t = (\iota_T df)(t).$$

Nach dem Obigen folgt mit Lemma 1 & 2 das gewünschte Ergebnis:

$$T d\left(\frac{Q}{T}\right) = (1 - df \wedge \iota_T) dQ \stackrel{L1}{=} (dQ - (\iota_T df) dQ) \stackrel{L2}{=} dQ - dQ = 0. \blacksquare$$

Um auf die Existenz der Entropiefunktion $S: M \rightarrow \mathbb{R}$ zu schließen, benötigen wir noch:

Poincaré-Lemma. Ist eine 1-Form α auf dem Gebiet M **geschlossen** (d.h., gilt $d\alpha = 0$) und ist M einfach zusammenhängend, dann ist α **exakt**, d.h. es existiert zu α eine Potentialfunktion $S: M \rightarrow \mathbb{R}$ ($dS = \alpha$).

Beweis (konstruktiv, mit Satz von Stokes).

Wähle einen Basispunkt $x_0 \in M$ und setze $S(x_0) = 0$. Für $x \in M$ wähle eine Kurve γ_x von x_0 nach x und setze $S(x) = \int \alpha$. Der so erklärte Wert ist wohldefiniert (hängt nicht von der Wahl γ_x von γ_x ab), denn zu γ_x und jeder anderen Verbindungskurve γ'_x existiert (wegen M einfach zusammenhängend) eine interpolierende Fläche σ ($\partial\sigma = \gamma'_x - \gamma_x$), und mit Satz v. Stokes und $d\alpha = 0$ folgt $\int_{\gamma'_x} \alpha - \int_{\gamma_x} \alpha = \oint_{\partial\sigma} \alpha = \iint_{\sigma} d\alpha = 0$.

Resümee der Konstruktion in 3 Schritten.

- ① Finde das Vektorfeld τ auf M mit der Eigenschaft $Q = \iota_\tau dQ$.
(τ liegt tangential zu den Linien adiabatischer Kompression/Expansion.)
- ② Definiere die absolute Temperatur als die Funktion $T: M \rightarrow \mathbb{R}$, deren Niveauplächen ($T = \text{const}$) durch den Fluss von τ ineinander überführt werden, wobei $\ln(T/T_0) = t$ mit t dem Flussparameter bzgl. einer Standardisotherme $N_0: T(x \in N_0) = T_0 = \text{const}$.
- ③ Verifiziere $d\left(\frac{Q}{T}\right) = 0$ und bestimme die Entropiefunktion $S: M \rightarrow \mathbb{R}$ per Integration: $S(x) = \int \frac{Q}{T}$.

Bemerkung (fundamentale Bedeutung des Carnot-Prozesses).

Luzide gesprochen ist der physikalische Hintergrund der obigen 3-Schritt-Prozedur, dass sie gewissermaßen das p-V-Diagramm des Carnot-Prozesses in sein T-S-Diagramm transformiert (also die Isothermen und Adiabaten „gerade zieht“).

Beachte. Wegen der Willkür in der Wahl des Basispunkts (\circ) ist S nur bis auf eine additive Konstante bestimmt. Diese Unbestimmtheit kennen wir schon aus dem Boltzmannschen Zugang,

$$S := k_B \ln(\varPhi_* \Omega / \mu), \quad \mu = \frac{|df_1 \dots df_n|}{\Delta f_1 \dots \Delta f_n}.$$

Ändern wir die Wahl $\Delta f_1 \dots \Delta f_n$ der Unschärfe, so verschiebt sich S um eine Konstante.

Schlussbemerkung. Ausgehend von $dE = Q + W = TdS - pdV$ lässt sich nun die Gleichgewichts-Thermodynamik neu herleiten (ohne Boltzmann, Gibbs, etc.). FAZIT: obwohl die theoretische Begründung der Gleichgewichts-Thermodynamik in der Statistischen Physik zu suchen ist, ist sie (die 6-TD) doch eine in sich konsistente, abgeschlossene Theorie.

6.4 Zusammenfassung Kapitel 6

Helmholtz (1847; R. Mayer 1842): Energierhaltungssatz.

$$dE = Q + W, \quad W = -p dV.$$

Claudius (1865; nach genauer Betrachtung des Carnot-Prozesses):

$Q = T dS$, Entropie S . 1. Hauptsatz $dE = T dS - p dV$ ist zu ergänzen durch 2. Hauptsatz $\frac{dS}{dt} \geq 0$.

Prozess	Erhaltungsgröße	Kommentar
Gay-Lussac	innere Energie E	$\frac{\partial T}{\partial V} \Big _E \leq 0$
Joule-Thomson	Enthalpie H	$\frac{\partial T}{\partial p} \Big _H \geq 0$ (Inversionskurve!)
Carnot	Entropie S bzw. Temperatur T	$\gamma = 1 - \frac{T_1}{T_2}$.

Merke. Die Gleichgewichts-Thermodynamik ist eine in sich konsistente, abgeschlossene Theorie!

Ergänzung. Expandiert ein Gas adiabatisch (also thermisch isoliert und langsam), dann ändern sich Energie, Druck, Volumen, Temperatur, doch die Entropie bleibt konstant!

Hätte sich diese Gesetzmäßigkeit erahnen lassen?

Ja (!), denn aus der Klassischen Mechanik (für Fortgeschrittenen) weiß man, dass Phasenvolumen eine **adiabatische Invariante** ist, also eine zeitliche Konstante auch für nichtautonome Systeme, deren Parameter sich (langsam) ändern.

6.5 Was ist Entropie ?!

[Disclaimer: Entropie hat viele Facetten ← Clausius, Boltzmann, Gibbs, von Neumann, Shannon, ...]

① Thermodynamische Entropie (Clausius, 1865)

Beobachtung: das Linienintegral $\int \frac{Q}{T}$ ist wegunabhängig !

Folgerung: es existiert eine Zustandsgröße S (d.h. eine Funktion auf dem Raum der thermodynamischen Gleichgewichtszustände)

vermöge

$$S(x) - S(x_0) = \int_{x_0}^x \frac{Q}{T} .$$

[Die tiefere Bedeutung von S bleibt hier (noch) unklar.]

② Boltzmann-Entropie (Boltzmann, 1877)

$$S = k_B \ln W, \quad W = \varphi_* \Omega / \mu .$$

Bedeutung: $\int_D \mu =$ Zahl der Makrozustände im Gebiet $D \subset M$,

und $\int_D W \mu = \int_D \varphi_* \Omega = \int_{\varphi^{-1}(D)} \Omega =$ Zahl der dem Gebiet D

entsprechenden Mikrozustände $x \in \varphi^{-1}(D) \subset \Gamma$.

$\Rightarrow S(y)/k_B =$ Logarithmus des statistischen Gewichtsfaktors für den Makrozustand $y \in M$.

van der Waals – Gas

Phasengleichgewichte
Clausius–Clapeyron

Adv. Stat. Phys. / QFT

Molekularfeld
Ginzburg–Landau
Skalentheorie
Renormierung
Nichtgleichgewicht
(Dynamik)

ideale Quantengase

Fermionen ($T \rightarrow 0$: Sommerfeld – Entw.)

Bosonen ($T < T_c$: Bose–Einstein–Kond.)

Photonen ($\mu = 0$, Planck Strahlungs– θ)

ideales Gas
 $pV = Nk_B T$

Gleichgewichts–
Thermodynamik

Clausius $d(Q/\tau) = 0$

1. HS : $dE = Q + W$
2. HS : $\frac{d}{dt} S > 0$

Boltzmann
Deutung der Entropie
Λ Irreversibilität

$$\Omega \mapsto \varphi_* \Omega / \mu = e^{S/k_B}$$

thermodynamische Reln.
Λ quantatische Kriapiprozesse

Gibbs
Ensemble–Theorie

$$S_{\Theta}[\varrho] = -k_B \int_T \varrho \ln(\varrho/\Omega)$$

1. KLAUSUR ZUR THEORETISCHEN PHYSIK IV-A

17.02.2022 (WS 2021/22)

Hinweis: Die Bearbeitungszeit beträgt 180 Minuten. Die Aufgabenpunkte summieren sich zu 100. Benutzen Sie außer Stift und Papier keine weiteren Hilfsmittel! Es empfiehlt sich, zuerst das Aufgabenblatt komplett durchzulesen. Bearbeiten Sie dann zuerst die Aufgaben, die Sie am besten können. Bitte beginnen Sie jede Aufgabe auf einem neuen Blatt. Viel Erfolg!

1 KURZFRAGEN ($3 + 4 + 4 + 4 + 3 + 6 + 7 = 31$ P.)

- (a) Wie ist die Boltzmann-Entropie definiert? Welche Strukturen gehen in ihre Definition ein?
- (b) Wie lautet die Gibbs-Duhem-Relation? Für welche Systeme gilt sie? Aus welcher Eigenschaft der Entropie folgt sie, und wie?
- (c) Warum haben Systeme mit thermischem Kontakt im Gleichgewicht dieselbe Temperatur?
- (d) Wie lautet das Differential der freien Energie F (Helmholtz)? Welche Maxwell-Relationen folgen aus $d^2F = 0$?
- (e) Wie hängt das Vorwärtsschieben einer Dichte mit dem Zurückziehen einer Funktion zusammen? Berechnen Sie $\varphi_* d^3k$ für $\varphi: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}_+, \vec{k} \mapsto |\vec{k}| \equiv k$.
- (f) Geben Sie eine kurze Herleitung des Planckschen Strahlungsgesetzes:

$$u(\omega) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}.$$

Begründen Sie hiermit das T^3 -Verhalten der spezifischen Wärme für ein Photonengas.

- (g) Beschreiben Sie alle Abschnitte des Carnot-Kreisprozesses im TS -Diagramm. Geben Sie eine rechnerische Begründung der Formel $\eta = 1 - T_1/T_2$ für den Wirkungsgrad!

2 IDEALES GAS (KANONISCH) ($4 + 1 + 3 + 3 + 4 + 3 + 4 + 3 = 25$ P.)

In einem Volumen V (im \mathbb{R}^3) befindet sich ein ideales klassisches Gas von N ununterscheidbaren Teilchen bei der Temperatur T (kanonisches Ensemble).

- (a) Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme Z_k für das ideale Gas.

$$[Zwischenergebnis: \quad Z_k = \frac{(V/\lambda_T^3)^N}{N!}, \quad \lambda_T = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}.]$$

- (b) Woher kommt der Faktor $1/N!$ im Zwischenergebnis?
- (c) Berechnen Sie aus dem Ausdruck für Z_k die freie Energie pro Teilchen, $F(T, N, V)/N$, im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$.
- (d) Drücken Sie die innere Energie E durch die Zustandssumme Z_k aus, und verifizieren Sie auf diese Weise das Äquipartitionsgesetz für das ideale Gas: $E/N = (3/2) k_B T$.

- (e) Welchen Wert hat das chemische Potential μ für das ideale Gas?
- (f) Wie berechnet man den Druck p aus der freien Energie F ? Leiten Sie aus diesem Zusammenhang die Zustandsgleichung für das ideale Gas her!
- (g) Ermitteln Sie die Entropie S aus der Beziehung $F = E - TS$. Für welche Temperaturen wird die so berechnete Entropie negativ? Wie ist dieses unphysikalische Ergebnis zu deuten?
- (h) Berechnen Sie die isobare Wärmekapazität c_P des idealen Gases!

3 OSZILLATOREN (2 + 3 + 4 + 4 + 2 + 3 + 1 + 2 = 21 P.)

- (a) Vorab eine allgemeine Frage: wie lauten die Ausdrücke für die Wahrscheinlichkeitsdichten ρ_{mk} und ρ_k im mikrokanonischen bzw. kanonischen Ensemble?
- (b) Zeigen Sie, dass die kanonische Zustandssumme $Z_k(\beta)$ durch Laplace-Transformation der mikrokanonischen Zustandssumme $Z_{mk}(E)$ gewonnen werden kann.
- (c) Berechnen Sie nun $Z_k(\beta)$ für N klassische harmonische Oszillatoren mit Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 q_i^2 \right) \quad [Zwischenergebnis: Z_k(\beta) = (\beta \hbar \omega)^{-N}].$$

- (d) Bestimmen Sie $Z_{mk}(E) = \Delta E \int Z_k(\beta) e^{\beta E} d\beta / 2\pi i$ (Laplace-Umkehr) für E/N fest, $N \rightarrow \infty$.
- (e) Welche Energieabhängigkeit ergibt sich für die Entropie?
- (f) Wiederholen Sie jetzt die Berechnung von $Z_k(\beta)$ im quantenmechanischen Fall ($H \rightarrow \hat{H}$).
- (g) Über welche Temperaturskala geht das quantenmechanische in das klassische Ergebnis über?
- (h) Was passiert mit der spezifischen Wärme bei kleinen Temperaturen?

4 VERSCHRÄNKUNGSENTROPIE (1 + 1 + 4 + 3 + 3 = 12 P.)

Sei ρ der Dichteoperator eines reinen Zustands mit Hilbertvektor $|\psi\rangle$ im Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$, $\mathcal{H}_A = \mathcal{H}_B = \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$.

- (a) Wie definiert man den reduzierten Dichteoperator ρ_A ?
- (b) Wie lautet die Formel für die Verschränkungsentropie $S_E(A)$?
- (c) Zeigen Sie, dass für einen unverschränkten Zustand $|\psi\rangle = |\alpha \otimes \beta\rangle \in \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ gilt: $S_E(A) \equiv 0$.
- (d) Begründen Sie rechnerisch die Symmetrieeigenschaft $S_E(A) = S_E(B)$.
- (e) Berechnen Sie die Verschränkungsentropie $S_E(A)$ für den Bell-Zustand

$$|\psi\rangle = (|\uparrow\uparrow \otimes \uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow \otimes \downarrow\downarrow\rangle)/\sqrt{2}.$$

5 FERMIKUGEL (3 + 3 + 2 + 3 = 11 P.)

N Fermionen (ohne Spin; im Volumen V) mit Einteilchenenergien $\varepsilon_{\mathbf{p}} = |\mathbf{p}|^2/2m$ besetzen im Grundzustand ($T = 0$) die Fermikugel von Einteilchenzuständen mit Impulsbeträgen $|\mathbf{p}| < p_F$.

- (a) Drücken Sie p_F durch die Teilchendichte N/V aus. Was ergibt sich für die Fermi-Energie $\varepsilon_F \equiv p_F^2/2m$? [Hinweis: benutzen Sie $\sum_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}) \rightarrow (V/h^3) \int d^3p f(\mathbf{p})$.]
- (b) Drücken Sie die Grundzustandsenergie E durch ε_F und N aus. [Ergebnis: $E/N = 3\varepsilon_F/5$.]
- (c) Berechnen Sie den Druck p der Fermionen bei $T = 0$.
- (d) Weisen Sie anhand von $E = TS - pV + \mu N$ nach, dass bei $T = 0$ die Beziehung $\mu = \varepsilon_F$ gilt.

1 KURZFRAGEN (3 + 4 + 4 + 4 + 3 + 6 + 7 = 31 P.)

(a) Wie ist die Boltzmann-Entropie definiert? Welche Strukturen gehen in ihre Definition ein?

Boltzmann-Entropie: $S = k_B \ln W, \quad W = \varphi_* \Omega / \mu.$

Strukturen: Vergrößerungsabbildung $\varphi: \Gamma \xrightarrow{\bullet} \mathcal{M}$

Liouville-Dichte Ω auf Γ (Mikrozustände)

Vergleichsdichte μ auf \mathcal{M} (Makrozustände)

(b) Wie lautet die Gibbs-Duhem-Relation? Für welche Systeme gilt sie? Aus welcher Eigenschaft der Entropie folgt sie, und wie?

Gibbs-Duhem Relation: $\mu N \bullet = G = F + pV = E - TS + pV$

— gilt für homogene Systeme

— folgt aus $\alpha S(E, N, V) \bullet = S(\alpha E, \alpha N, \alpha V)$

— durch Differenzieren $\frac{d}{d\alpha} \Big|_{\alpha=1} \Rightarrow S \bullet = E \frac{\partial S}{\partial E} + N \frac{\partial S}{\partial N} + V \frac{\partial S}{\partial V}$
 $= \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} + \frac{pV}{T}.$

(c) Warum haben Systeme mit thermischem Kontakt im Gleichgewicht dieselbe Temperatur?

Betrachte zwei Systeme (1, 2) in thermischem Kontakt.

Gesamtentropie: $S = S_1(E_1) + S_2(E_2)$.

Im Gleichgewicht: S maximieren unter der Nebenbedingung
 $E = E_1 + E_2 = \text{fest}$ (Erhaltungsgröße).

$$\Rightarrow 0 = dS - \lambda dE$$

$$= \frac{\partial S}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S}{\partial E_2} dE_2 - \lambda dE_1 - \lambda dE_2$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{\partial S}{\partial E_1} = \lambda = \frac{\partial S}{\partial E_2} = \frac{1}{T_2}.$$

(d) Wie lautet das Differential der freien Energie F (Helmholtz)? Welche Maxwell-Relationen folgten aus $d^2F = 0$?

$$dF = -SdT + \mu dN - pdV$$

$$0 = d^2F = -dS \wedge dT + d\mu \wedge dN - dp \wedge dV$$

$$= -\frac{\partial S}{\partial N} dN \wedge dT - \frac{\partial S}{\partial V} dV \wedge dT$$

$$+ \frac{\partial \mu}{\partial T} dT \wedge dN + \frac{\partial \mu}{\partial V} dV \wedge dN$$

$$- \frac{\partial p}{\partial T} dT \wedge dV - \frac{\partial p}{\partial N} dN \wedge dV$$

$$0 = \text{Koeff}(dN \wedge dT) \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\partial \mu}{\partial T}$$

$$0 = \text{Koeff}(dV \wedge dN) \Rightarrow \frac{\partial \mu}{\partial V} = -\frac{\partial p}{\partial N}$$

$$0 = \text{Koeff}(dT \wedge dV) \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial T} = +\frac{\partial S}{\partial V}$$

(e) Wie hängt das Vorwärtsschieben einer Dichte mit dem Zurückziehen einer Funktion zusammen? Berechnen Sie $\varphi_* d^3k$ für $\varphi: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}_+, \vec{k} \mapsto |\vec{k}| \equiv k$.

Abbildung $\varphi: \Gamma \rightarrow \mathcal{M}$,

Funktion $f: \mathcal{M} \rightarrow \mathbb{R}$, Dichte g auf Γ .

Zurückziehen: $\varphi^* f: \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$,

Vorwärtsschieben: $\varphi_* g$ Dichte auf \mathcal{M} .

Zusammenhang $\int_{\Gamma} g \varphi^* f = \int_{\mathcal{M}} f \varphi_* g$

— $\varphi_* d^3k$ für $\varphi: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}_+$.

Testfunktion $f: \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}$.

$$\begin{aligned}
 \int_{\mathbb{R}_+} f(k) \varphi_* d^3k &= \int_{\mathbb{R}^3} (f \circ \varphi)(\vec{k}) d^3k = \\
 &\quad \underbrace{= k^2 dk \sin \theta d\theta d\phi} \\
 &= \int_{\mathbb{R}^3} f(\varphi(\vec{k})) k^2 dk \sin \theta d\theta d\phi \\
 &= \int_{\mathbb{R}_+} f(k) k^2 dk \int_{S^2} \sin \theta d\theta d\phi \\
 &= 4\pi \int_{\mathbb{R}_+} f(k) k^2 dk \stackrel{\text{Vgl.}}{\Rightarrow} \varphi_* d^3k = 4\pi k^2 dk.
 \end{aligned}$$

(f) Geben Sie eine kurze Herleitung des Planckschen Strahlungsgesetzes:

$$u(\omega) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}.$$

Begründen Sie hiermit das T^3 -Verhalten der spezifischen Wärme für ein Photonengas.

Kurze Herleitung.

Verteilung ρ von Energie/Volumen im k -Raum:

$$\rho = 2 \langle n_k \rangle \varepsilon_k \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}$$

zwei Polarisierungen Photonenergie $\varepsilon_k = \hbar k c$

Besetzungszahl $\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$

Zustandsdichte im k -Raum

Dichte ρ vom k -Raum in den ω -Raum vorwärtschieben mit

$$\varphi: \vec{k} \mapsto \omega = c |\vec{k}| \equiv k c.$$

Benutze $u(\omega) d\omega = \rho d\vec{k}$ (= Definition von $u(\omega)$)

P.S.B. folgt durch Einsetzen, mit $\varphi_* d^3 k = c^{-3} 4\pi \omega^2 d\omega$.

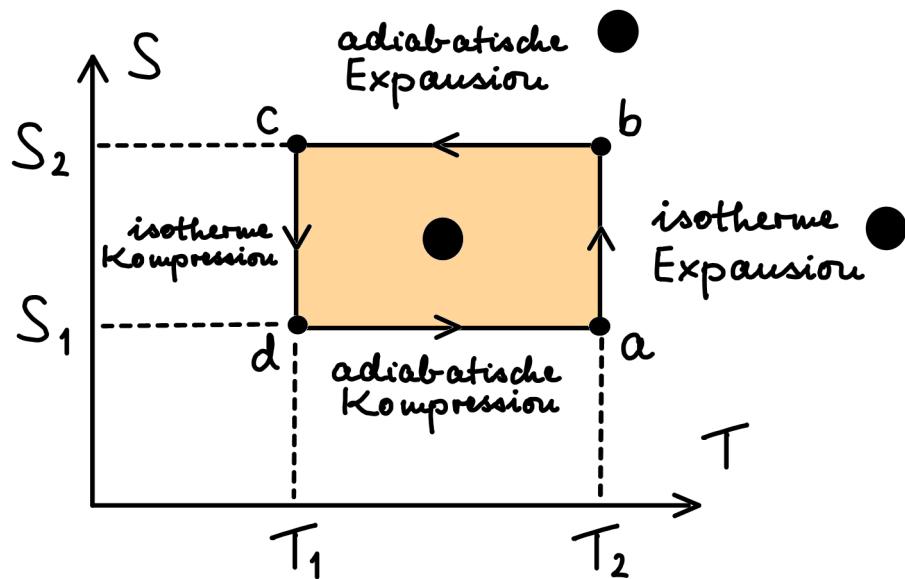
aus Aufgabenteil (e) ■

— T^3 -Gesetz: $\frac{\text{Energie}}{\text{Volumen}} = \int u(\omega) d\omega,$

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \wedge \frac{E}{V} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} (k_B T)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \propto T^4,$$

$$c_V = \frac{\partial E}{\partial T} \sim T^3.$$

(g) Beschreiben Sie alle Abschnitte des Carnot-Kreisprozesses im TS -Diagramm. Geben Sie eine rechnerische Begründung der Formel $\eta = 1 - T_1/T_2$ für den Wirkungsgrad!



— Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses:

$$\eta = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{zugeführte Wärme}} \quad (\text{pro Zyklus})$$

Energiesatz und $\oint dE = 0$

$$\begin{aligned} \text{geleistete Arbeit} &= \oint p dV = \oint T dS = (S_2 - S_1)(T_2 - T_1), \\ \text{zugeführte Wärme} &= \int_a^b T dS = T \int_a^b dS = (S_2 - S_1) T_2 \\ &\Rightarrow \eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \end{aligned}$$

2 IDEALES GAS (KANONISCH) (4 + 1 + 3 + 3 + 4 + 3 + 4 + 3 = 25 P.)

In einem Volumen V (im \mathbb{R}^3) befindet sich ein ideales klassisches Gas von N ununterscheidbaren Teilchen bei der Temperatur T (kanonisches Ensemble).

(a) Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme Z_k für das ideale Gas.

$$[Zwischenergebnis: \quad Z_k = \frac{(V/\lambda_T^3)^N}{N!}, \quad \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}.]$$

$$\begin{aligned} Z_k &= \int_{\Gamma/S_N} \Omega e^{-\beta H} = \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} \Omega e^{-\beta H} \\ &= \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} \frac{d^{3N}q}{h^{3N}} \frac{d^{3N}p}{h^{3N}} e^{-\sum_{i=1}^N |\vec{p}_i|^2 / (2mk_B T)} \\ &= \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} \frac{d^{3N}q}{h^{3N}} \underbrace{\left(\int_{\mathbb{R}} dx e^{-x^2 / (2mk_B T)} \right)^{3N}}_{= \sqrt{2\pi mk_B T}} \\ &= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \sqrt{2\pi mk_B T}^{3N} \end{aligned}$$

(b) Woher kommt der Faktor $1/N!$ im Zwischenergebnis?

$1/N!$ ist der sog. Gibbs-Korrekturfaktor für ununterscheidbare Teilchen:

$$\int_{\Gamma/S_N} \hat{=} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma}$$

(c) Berechnen Sie aus dem Ausdruck für Z_k die freie Energie pro Teilchen, $F(T, N, V)/N$, im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$.

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z_k \\ \frac{F}{N} &= -\frac{k_B T}{N} \ln \left(\frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Stirling:} \\ \ln N! &\approx N \ln(N/e) \\ &= N \ln N - N. \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{F}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} -k_B T \ln \left(\frac{Ve/N}{\lambda_T^3} \right) = -k_B T \left(\ln \left(\frac{V/N}{\lambda_T^3} \right) + 1 \right)$$

(d) Drücken Sie die innere Energie E durch die Zustandssumme Z_k aus, und verifizieren Sie auf diese Weise das Äquipartitionsgesetz für das ideale Gas: $E/N = (3/2) k_B T$.

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{1}{Z_k} \int H e^{-\beta H} \Omega = \frac{1}{Z_k} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) Z_k = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} N \ln \left(\frac{V e / N}{\lambda_1^3} \right) = +\frac{\partial}{\partial \beta} 3N \ln \lambda_1 \\
 &\stackrel{!}{=} 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sqrt{\beta} = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3N}{2} k_B T.
 \end{aligned}$$

(e) Welchen Wert hat das chemische Potential μ für das ideale Gas?

$$\begin{aligned}
 dF &= -S dT + \mu dN - p dV \\
 \mu &= \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial}{\partial N} \right|_{T,V} \left\{ -N k_B T \ln \left(\frac{V e / N}{\lambda_1^3} \right) \right\} \\
 &= -k_B T \ln \left(\frac{V e / N}{\lambda_1^3} \right) + N k_B T \frac{\partial}{\partial N} \ln N \\
 \ln e &= 1 \\
 &\stackrel{!}{=} -k_B T \ln \frac{V / N}{\lambda_1^3}
 \end{aligned}$$

Bemerkung $\mu \stackrel{!}{=} G/N$ (Gibbs-Duhem)

→ alternativer Lösungsweg

(f) Wie berechnet man den Druck p aus der freien Energie F ? Leiten Sie aus diesem Zusammenhang die Zustandsgleichung für das ideale Gas her!

$$dF = -SdT + \mu dN - pdV$$

$$\begin{aligned} p &= -\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,N} = \frac{\partial}{\partial V} \Big|_{T,N} N k_B T \ln\left(\frac{V e/N}{\lambda_T^3}\right) \\ &= N k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln V \\ \Rightarrow pV &= N k_B T \end{aligned}$$

(g) Ermitteln Sie die Entropie S aus der Beziehung $F = E - TS$. Für welche Temperaturen wird die so berechnete Entropie negativ? Wie ist dieses unphysikalische Ergebnis zu deuten?

$$\begin{aligned} S &= \frac{E - F}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{3}{2} N k_B T + N k_B T \ln\left(\frac{V e/N}{\lambda_T^3}\right) \right) \\ &= N k_B \left(\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{V/N}{\lambda_T^3}\right) \right) \end{aligned}$$

$$0 = S \Rightarrow \ln\left(\frac{V/N}{\lambda_T^3}\right) = -\frac{5}{2}$$

$$\Rightarrow \lambda_T \sim (V/N)^{1/3} = a, \text{ also}$$

thermische de Broglie Wellenlänge λ_T

~ mittlerer Teilchenabstand a .

Deutung:

für kleine T Quantenunschärfe nicht vernachlässigbar.

(h) Berechnen Sie die isobare Wärmekapazität c_P des idealen Gases!

$$c_p \overset{\bullet}{=} T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{p,N} = T \frac{\partial}{\partial T} \Big|_{p,N} N k_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V/N}{\lambda_T^3} \right) \right)$$

Zustandsgleichung $V/N = k_B T / p$ \rightarrow \bullet

$$\begin{aligned} &= T \frac{\partial}{\partial T} \Big|_{p,N} N k_B \ln \left(\frac{k_B T}{p \lambda_T^3} \right) \\ &= N k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln (T^{3/2} \cdot T) \\ &= \frac{5}{2} N k_B \bullet \end{aligned}$$

3 OSZILLATOREN ($2 + 3 + 4 + 4 + 2 + 3 + 1 + 2 = 21$ P.)

(a) Vorab eine allgemeine Frage: wie lauten die Ausdrücke für die Wahrscheinlichkeitsdichten ρ_{mk} und ρ_k im mikrokanonischen bzw. kanonischen Ensemble?

$$\rho_{mk}^{(E)} = \frac{1}{v(E)} \delta(E - H) \Omega, \\ v(E) = Z_{mk}(E) / \Delta E = \int \delta(E - H) \Omega.$$

$$\rho_k^{(\beta)} = Z_k^{-1} e^{-\beta H} \Omega, \quad Z_k(\beta) = \int_{\Gamma} e^{-\beta H} \Omega.$$

(b) Zeigen Sie, dass die kanonische Zustandssumme $Z_k(\beta)$ durch Laplace-Transformation der mikrokanonischen Zustandssumme $Z_{mk}(E)$ gewonnen werden kann.

$$\int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} Z_{mk}(E) / \Delta E = \int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} \int_{\Gamma} \Omega_x \delta(E - H(x)) \\ = \int_{\Gamma} \Omega_x \int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} \delta(E - H(x)) \\ \stackrel{!}{=} \int_{\Gamma} \Omega_x e^{-\beta H(x)} = \int_{\Gamma} \Omega e^{-\beta H} = Z_k(\beta).$$

(c) Berechnen Sie nun $Z_k(\beta)$ für N klassische harmonische Oszillatoren mit Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 q_i^2 \right) \quad [Zwischenergebnis: Z_k(\beta) = (\beta \hbar \omega)^{-N}].$$

$$Z_k(\beta) = \int_{\Gamma} \frac{d^N p d^N q}{h^N} e^{-\beta H} \\ = h^{-N} \left(\int dp e^{-\beta p^2 / 2m} \right)^N \left(\int dq e^{-\beta \frac{m}{2} \omega^2 q^2} \right)^N \\ = h^{-N} \sqrt{2\pi m / \beta}^N \sqrt{2\pi / (m \beta \omega^2)}^N = (\beta \hbar \omega)^{-N}.$$

(d) Bestimmen Sie $Z_{mk}(E) = \Delta E \int Z_k(\beta) e^{\beta E} d\beta / 2\pi i$ (Laplace-Umkehr) für E/N fest, $N \rightarrow \infty$.

$$\begin{aligned} Z_{mk}(E) &= \frac{\Delta E}{2\pi i} \int_{iR+\delta} d\beta e^{\beta E} Z_k(\beta) \\ &= \frac{\Delta E}{2\pi i} \int d\beta e^{N(\beta\varepsilon - \ln(\beta\hbar\omega))} \end{aligned}$$

Sattelpunktgleichung: $0 = \frac{d}{d\beta} (\beta\varepsilon - \ln(\beta\hbar\omega))$

$$= \varepsilon - \frac{1}{\beta} \Rightarrow \beta = \frac{1}{\varepsilon}$$

$$\begin{aligned} Z_{mk}(E) &\sim e^{N(\beta\varepsilon - \ln(\beta\hbar\omega))} \Big|_{\beta = \frac{1}{\varepsilon}} \\ &= \text{const} \left(\frac{E}{N\hbar\omega} \right)^N \end{aligned}$$

(e) Welche Energieabhängigkeit ergibt sich für die Entropie?

$$S = k_B \ln Z_{mk} \sim N k_B \ln E$$

(f) Wiederholen Sie jetzt die Berechnung von $Z_k(\beta)$ im quantenmechanischen Fall ($H \rightarrow \hat{H}$).

$$Z_k = \text{Tr } e^{-\beta \hat{H}} = \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} \right)^N$$

$$= \left(\frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right)^N = (2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2))^{-N}$$

(g) Über welche Temperaturskala geht das quantenmechanische in das klassische Ergebnis über?

$$\sinh x \sim x \text{ für } x \ll 1.$$

$$x = \beta \hbar \omega \ll 1 \Rightarrow \beta^{-1} \gg \hbar \omega \Rightarrow T \gg \hbar \omega / k_B.$$

(h) Was passiert mit der spezifischen Wärme bei kleinen Temperaturen?

Bei tiefen Temperaturen sind alle Oszillatoren im Grundzustand: $E \approx N \hbar \omega / 2 \Rightarrow c_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 0$.

4 VERSCHRÄNKUNGSENTROPIE ($1 + 1 + 4 + 3 + 3 = 12$ P.)

Sei ρ der Dichteoperator eines reinen Zustands mit Hilbertvektor $|\psi\rangle$ im Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$, $\mathcal{H}_A = \mathcal{H}_B = \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$.

(a) Wie definiert man den reduzierten Dichteoperator ρ_A ?

$$\rho_A = \text{Tr}_{\mathcal{H}_B} \rho = \sum_i \langle \bullet \otimes e_i^{(B)} | \rho | \bullet \otimes e_i^{(B)} \rangle .$$

(b) Wie lautet die Formel für die Verschränkungsentropie $S_E(A)$?

$$S_E(A) = -k_B \text{Tr}_{\mathcal{H}_A} \rho_A \ln \rho_A .$$

(c) Zeigen Sie, dass für einen unverschränkten Zustand $|\psi\rangle = |\alpha \otimes \beta\rangle \in \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ gilt: $S_E(A) \equiv 0$.

Unverschränkter Zustand hat Hilbertvektor $|\psi\rangle = |\alpha \otimes \beta\rangle$.

O.B.d.A sei $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1 = \langle \beta | \beta \rangle$.

Dann gilt $\rho = |\psi\rangle \langle \psi| = (|\alpha\rangle \langle \alpha|) \otimes (|\beta\rangle \langle \beta|)$

und $\rho_A = (|\alpha\rangle \langle \alpha|) \text{Tr} (|\beta\rangle \langle \beta|)$

$$= (|\alpha\rangle \langle \alpha|) \langle \beta | \beta \rangle = |\alpha\rangle \langle \alpha| .$$

$$\rho_A^2 = (|\alpha\rangle \langle \alpha|)^2 = |\alpha\rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \alpha | = |\alpha\rangle \langle \alpha| = \rho_A .$$

Projektor hat Eigenwerte 0, 1.

$$(x \ln x) \Big|_{x \in \{0, 1\}} = 0 \Rightarrow S_E(A) = 0 .$$

(d) Begründen Sie rechnerisch die Symmetrieeigenschaft $S_E(A) = S_E(B)$.

$$|\psi\rangle = \sum_{i,j=1}^2 |\alpha_i \otimes \beta_j\rangle c_{ij}$$

$$\xrightarrow{\text{Gram-Schmidt}} = \sum_{k=1}^2 |\mathbf{e}_k^{(A)} \otimes \mathbf{e}_k^{(B)}\rangle \sqrt{p_k}.$$

Orthonormal

$$S_A = \sum_{k,l=1}^2 \sqrt{p_k p_l} (|\mathbf{e}_k^{(A)}\rangle \langle \mathbf{e}_l^{(A)}|) \underbrace{\text{Tr} (|\mathbf{e}_k^{(B)}\rangle \langle \mathbf{e}_l^{(B)}|)}_{= \langle \mathbf{e}_l^{(B)} | \mathbf{e}_k^{(B)} \rangle = \delta_{kl}}$$

$$\equiv \sum_{k=1}^2 p_k |\mathbf{e}_k^{(A)}\rangle \langle \mathbf{e}_k^{(A)}|.$$

Alles genauso für $A \leftrightarrow B \wedge S_B = \sum_{k=1}^2 p_k |\mathbf{e}_k^{(B)}\rangle \langle \mathbf{e}_k^{(B)}|$.

Verschränkungsentropie wird durch die Eigenwerte des reduzierten Dichteoperators bestimmt.

Eigenwerte p_k von S_A und S_B gleich \Rightarrow Beh.

(e) Berechnen Sie die Verschränkungsentropie $S_E(A)$ für den Bell-Zustand

$$|\psi\rangle = (|\uparrow\uparrow\rangle \otimes |\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle \otimes |\downarrow\downarrow\rangle)/\sqrt{2}.$$

$$S_A = \text{Tr}_{\mathcal{H}_B} S = \text{Tr}_{\mathcal{H}_B} (|\uparrow\uparrow\rangle \otimes |\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle \otimes |\downarrow\downarrow\rangle) / \sqrt{2}$$

$$(\langle \uparrow\uparrow | \otimes \langle \uparrow\uparrow | + \langle \downarrow\downarrow | \otimes \langle \downarrow\downarrow |) / \sqrt{2}$$

$$\equiv \frac{1}{2} (|\uparrow\uparrow\rangle \langle \uparrow\uparrow| + |\downarrow\downarrow\rangle \langle \downarrow\downarrow|) = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{in geeigneter Basis}}}{\text{diag}} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0 \right).$$

$$S_E(A) = -k_B \text{Tr} S_A \ln S_A = -k_B 2 \times \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} = k_B \ln 2.$$

5 FERMIKUGEL ($3 + 3 + 2 + 3 = 11$ P.)

N Fermionen (ohne Spin; im Volumen V) mit Einteilchenenergien $\varepsilon_p = |\mathbf{p}|^2/2m$ besetzen im Grundzustand ($T = 0$) die Fermikugel von Einteilchenzuständen mit Impulsbeträgen $|\mathbf{p}| < p_F$.

(a) Drücken Sie p_F durch die Teilchendichte N/V aus. Was ergibt sich für die Fermi-Energie $\varepsilon_F \equiv p_F^2/2m$? [Hinweis: benutzen Sie $\sum_p f(\mathbf{p}) \rightarrow (V/h^3) \int d^3p f(\mathbf{p})$.]

$$\begin{aligned} N &= \frac{V}{h^3} \int_{|\mathbf{p}| < p_F} d^3p = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3 \\ &\Rightarrow p_F = \frac{h}{\left(\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{V}{N}\right)^{1/3}} \\ &\Rightarrow \varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \frac{1}{\left(\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{V}{N}\right)^{2/3}} \end{aligned}$$

(b) Drücken Sie die Grundzustandsenergie E durch ε_F und N aus. [Ergebnis: $E/N = 3\varepsilon_F/5$.]

$$\begin{aligned} E &= \frac{V}{h^3} \int_{|\mathbf{p}| < p_F} d^3p \frac{p^2}{2m} = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{2m} \int_0^{p_F} |\mathbf{p}|^2 d|\mathbf{p}| \cdot |\mathbf{p}|^2 \\ &= \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{2m} \frac{p_F^5}{5} = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3 \frac{3}{5} \frac{p_F^2}{2m} = N \frac{3}{5} \varepsilon_F. \end{aligned}$$

(c) Berechnen Sie den Druck p der Fermionen bei $T = 0$.

$$p = - \frac{\partial E}{\partial V}.$$

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F = \frac{3}{5} N \frac{h^2}{2m} \left(\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{V}{N}\right)^{-2/3} = \text{const.} V^{-2/3}.$$

$$\Rightarrow p = - \frac{\partial E}{\partial V} = + \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

(d) Weisen Sie anhand von $E = TS - pV + \mu N$ nach, dass bei $T = 0$ die Beziehung $\mu = \varepsilon_F$ gilt.

$$E = -pV + \mu N \Rightarrow \mu N = E + pV = E + \frac{2}{3}E = \frac{5}{3}E = N \varepsilon_F$$

2. KLAUSUR ZUR THEORETISCHEN PHYSIK IV-A

14.03.2022 (WS 2021/22)

Hinweis: Die Bearbeitungszeit beträgt 180 Minuten. Die Aufgabenpunkte summieren sich zu 100. Benutzen Sie außer Stift und Papier keine weiteren Hilfsmittel! Es empfiehlt sich, zuerst das Aufgabenblatt komplett durchzulesen. Bearbeiten Sie dann zuerst die Aufgaben, die Sie am besten können. Bitte beginnen Sie jede Aufgabe auf einem neuen Blatt. Viel Erfolg!

1 KURZFRAGEN ($3 + 3 + 6 + 4 + 4 + 5 + 6 = 31$ P.)

- (a) Die Gibbs-Entropie lässt sich zweimal definieren: ohne und mit Vergrößerung. Wie lauten die zwei Definitionen, und welcher qualitative Unterschied zeigt sich in der Dynamik?
- (b) Wenn ein System A Teil eines abgeschlossenen Systems $A \sqcup B$ ist, unter welchen Annahmen wird dann A im Gleichgewicht durch das kanonische Ensemble beschrieben?
- (c) Warum haben zwei Systeme, zwischen denen Teilchenaustausch stattfindet, im Gleichgewicht die gleiche Temperatur und das gleiche chemische Potential?
- (d) Wie lautet das Differential der freien Energie G (Gibbs)? Welche Maxwell-Relationen folgen aus $d^2G = 0$ (bei Verwendung von T, N, p als Koordinaten)?
- (e) Gegeben sei eine Abbildung $\varphi : \Gamma \rightarrow \mathcal{M}$ und ein Dirac-Maß $\mu = \sum_{a \in \Gamma} w_a \delta_a$ auf Γ . Wie ist das vorwärts geschobene Maß $\varphi_*\mu$ definiert, und wie lautet die resultierende Formel für $\varphi_*\mu$?
- (f) Welche physikalische Größe wird durch die Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben? Geben Sie eine Herleitung (der FD-V) für den Fall mit diskretem Energiespektrum!
- (g) Charakterisieren Sie kurz (mit Skizze) den Joule-Thomson-Prozess! Welche Größe ist erhalten, und warum? Was passiert für ein reales Gas an der Inversionstemperatur?

2 IDEALES GAS (MIKROKANONISCH) ($6 + 1 + 4 + 2 + 2 + 4 + 2 + 5 = 26$ P.)

In einem Volumen V (im \mathbb{R}^3) befindet sich ein ideales klassisches Gas von N ununterscheidbaren Teilchen im mikrokanonischen Ensemble mit der Gesamtenergie E und Energieunschärfe ΔE .

- (a) Berechnen Sie die mikrokanonische Zustandssumme $Z_{\text{mk}} = \int_{\Gamma/S_N} \Omega \delta(E - H) \Delta E$ für das ideale Gas unter Verwendung der Formel $\text{vol}(S^{d-1}) = 2 \cdot \pi^{d/2} / \Gamma(d/2)$.

$$\left[\text{Zwischenergebnis: } Z_{\text{mk}} = \frac{(V/\lambda_E^3)^N}{N!} \frac{(3N/2)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \frac{\Delta E}{E}, \quad \lambda_E = h / \sqrt{(4\pi m/3)(E/N)}. \right]$$

- (b) Woher kommt der Faktor $1/N!$ im Zwischenergebnis?
- (c) Berechnen Sie aus dem Ausdruck für Z_{mk} die Entropie pro Teilchen, $S(E, N, V)/N$, im Limes $N \rightarrow \infty$. [Hinweis: $\ln N! \approx N \ln N - N$. Zwischenergebnis: $S/N = k_B (\ln(\lambda_E^{-3}V/N) + 5/2)$.]
- (d) Ermitteln Sie die Abhängigkeit der Temperatur T von der inneren Energie E , und verifizieren Sie auf diese Weise das Äquipartitionsgesetz für das ideale Gas: $E/N = (3/2) k_B T$.

- (e) Was ist die physikalische Dimension von λ_E , und wie nennt man diese Größe?
- (f) Berechnen Sie die freie Energie $G(T, N, p)$ des idealen Gases! [Anleitung: Drücken Sie V mit dem idealen Gasgesetz durch T, N, p aus.] Was ergibt sich für das chemische Potential μ ?
- (g) Berechnen Sie die isochore Wärmekapazität c_V des idealen Gases!
- (h) Wie hängt die isotherme Kompressibilität $\kappa_T = -V^{-1}\partial V/\partial p|_T$ eines idealen Gases vom Druck ab? Beweisen Sie die Relation $c_p/c_V = \kappa_T/\kappa_S$, und berechnen Sie hiermit die adiabatische Kompressibilität $\kappa_S = -V^{-1}\partial V/\partial p|_S$! [Hilfestellung: $c_p = (5/2)Nk_B$.]

3 SPINS IM MAGNETFELD (4 + 2 + 6 + 3 = 15 P.)

- (a) Zeigen Sie, dass die kanonische Zustandssumme $Z_k(\beta)$ durch Laplace-Transformation der mikrokanonischen Zustandssumme $Z_{mk}(E)$ gewonnen werden kann. Wie lautet die Formel der Laplace-Umkehrtransformation von $Z_k(\beta)$ zu $Z_{mk}(E)$?
- (b) Berechnen Sie $Z_k(\beta)$ für N klassische Spins $s_i \in \{\pm 1\}$ im Magnetfeld ($B \sim \varepsilon$), mit Hamiltonfunktion $H = \varepsilon \sum_{i=1}^N s_i$. [Zwischenergebnis: $Z_k(\beta) = (2 \cosh(\beta\varepsilon))^N$.]
- (c) Bestimmen Sie $Z_{mk}(E)$ durch Laplace-Umkehrtransformation aus $Z_k(\beta)$ im Limes $N \rightarrow \infty$, für E/N fest. Welchen Wert β_* hat β am Sattelpunkt? Welche Energieabhängigkeit ergibt sich für die Entropie? [Anleitung: Verwenden Sie $\text{Ar} \tanh x = \ln \sqrt{1+x} - \ln \sqrt{1-x}$. Zwischenergebnis: $S(E)/(Nk_B) = \ln 2 - \frac{1}{2}(1+x) \ln(1+x) - \frac{1}{2}(1-x) \ln(1-x)$, $x = E/(N\varepsilon)$.]
- (d) Für welche Energien ist S maximal bzw. minimal? Skizzieren Sie den Graphen von $S(E)$!

4 VERSCHRÄNKUNGSENTROPIE (1 + 1 + 4 + 3 + 4 = 13 P.)

Sei ρ der Dichteoperator eines reinen Zustands mit Vektor $|\psi\rangle$ im Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$.

- (a) Wie definiert man den reduzierten Dichteoperator ρ_A auf $\mathcal{H}_A \subset \mathcal{H}$?
- (b) Wie lautet die Formel für die Verschränkungsentropie $S_E(A)$?
- (c) Zeigen Sie $S_E(A) \equiv 0$ für einen unverschränkten Zustand ($|\psi\rangle = |\alpha \otimes \beta\rangle \in \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$).
- (d) Begründen Sie die Positivität $S_E(A) \geq 0$ für den allgemeinen Fall ($|\psi\rangle = \sum |\alpha_i \otimes \beta_j\rangle \psi^{ij}$).
- (e) Nun sei $\mathcal{H}_A = \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$ und $\mathcal{H}_B = \mathbb{C}^2$. Berechnen Sie $S_E(A)$ als Funktion von $\theta \in [0, 2\pi]$ für

$$|\psi\rangle = |\uparrow\uparrow \otimes \uparrow\rangle \cos\theta + |\downarrow\downarrow \otimes \downarrow\rangle \sin\theta, \quad \text{wobei} \quad |\uparrow\uparrow\rangle \in \mathcal{H}_A, \quad |\uparrow\rangle \in \mathcal{H}_B, \quad \text{etc.}$$

Für welche Werte von θ ist $S_E(A)$ hier maximal?

5 KALTE FERMIONEN (3 + 3 + 2 + 2 + 5 = 15 P.)

N Fermionen (ohne Spin; im Volumen V) mit Einteilchenenergien $\varepsilon_{\mathbf{p}} = |\mathbf{p}|^2/2m$ besetzen im Grundzustand ($T = 0$) die Fermikugel von Einteilchenzuständen mit Impulsbeträgen $|\mathbf{p}| < p_F$.

- (a) Drücken Sie p_F durch die Teilchendichte N/V aus. Was ergibt sich für die Fermi-Energie $\varepsilon_F \equiv p_F^2/2m$? [Anleitung: Benutzen Sie $\sum_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}) \rightarrow (V/h^3) \int d^3 p f(\mathbf{p})$.]
- (b) Drücken Sie die Grundzustandsenergie E durch ε_F und N aus. [Ergebnis: $E/N = 3\varepsilon_F/5$.]
- (c) Berechnen Sie den Druck p der Fermionen bei $T = 0$.
- (d) Weisen Sie anhand von $E = TS - pV + \mu N$ nach, dass bei $T = 0$ die Beziehung $\mu = \varepsilon_F$ gilt.
- (e) Begründen Sie qualitativ das Tieftemperatur-Verhalten $c_V = aT$. Berechnen Sie den Koeffizienten a durch Sommerfeld-Entwicklung! [Anleitung: Verwenden Sie $\mu - \varepsilon_F \sim \mathcal{O}(T^2)$ und $\int_{\mathbb{R}} d\varepsilon f(\varepsilon)/(e^{(\varepsilon-\mu)/(k_B T)} + 1) - \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon f(\varepsilon) = \int_0^{\infty} d\varepsilon (f(\mu + \varepsilon) - f(\mu - \varepsilon))/(e^{\varepsilon/(k_B T)} + 1)$.]

1 KURZFRAGEN

- (a) Die Gibbs-Entropie lässt sich zweimal definieren: ohne und mit Vergrößerung. Wie lauten die zwei Definitionen, und welcher qualitative Unterschied zeigt sich in der Dynamik?

Die Gibbs-Entropie ist ein Funktional, das jeder Wahrscheinlichkeitsdichte ρ auf Γ mit Liouville-Dichte Ω eine reelle Zahl $S_G[\rho]$ zuordnet.

Ohne Vergrößerung: $S_G[\rho] = -k_B \int_{\Gamma} \rho \ln(\rho/\Omega)$. ●

Mit Vergrößerung durch Abbildung $\varphi: \Gamma \rightarrow \mathcal{M}$:

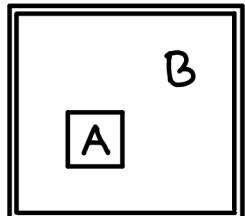
$$S_G[\tilde{\rho}] = -k_B \int_{\mathcal{M}} \tilde{\rho} \ln(\tilde{\rho}/\tilde{\Omega}) = -k_B \int_{\Gamma} \Omega R \ln R,$$

wobei $\tilde{\rho} = \varphi_* \rho$, $\tilde{\Omega} = \varphi_* \Omega$ und $R = \varphi^*(\tilde{\rho}/\tilde{\Omega})$.

In zeitabhängigen Situationen gilt $S_G[\rho(t)] = \text{const}$ (zeitunabhängig), aber man erwartet $S_G[\tilde{\rho}(t_2)] \geq S_G[\tilde{\rho}(t_1)]$ für $t_2 > t_1$ ●
(also 2. Hauptsatz ✓).

- (b) Wenn ein System A Teil eines abgeschlossenen Systems $A \cup B$ ist, unter welchen Annahmen wird dann A im Gleichgewicht durch das kanonische Ensemble beschrieben?

Skizze:



$$H = H_A + H_B + H_{AB}$$

In die Begründung / Herleitung des kanonischen Ensembles gehen 3 Annahmen ein:

- Das Teilsystem A ist an die Umgebung B („Wärmebad“) energetisch gekoppelt: $H_{AB} \neq 0$. ●
- Die Kopplungsenergie ist gegenüber der Systemenergie vernachlässigbar: $\|H_{AB}\| \ll \|H_A\|$. ●
- Die Systemenergie ist klein im Vergleich zur Gesamtenergie: $\|H_B\| \gg \|H_A\|$. ●

(c) Warum haben zwei Systeme, zwischen denen Teilchenaustausch stattfindet, im Gleichgewicht die gleiche Temperatur und das gleiche chemische Potential?

Betrachte zwei Systeme (1, 2), die Teilchen (und somit auch Energie) austauschen. Gesamtentropie:

$$S = S(E_1, N_1) + S_2(E_2, N_2).$$

Das Gleichgewicht maximiert S unter den Nebenbedingungen

$E = E_1 + E_2 = \text{fest}$ und $N = N_1 + N_2 = \text{fest}$ (Erhaltungsgrößen).

$$\Rightarrow 0 = dS - \lambda_E dE - \lambda_N dN$$

$$= \frac{\partial S}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S}{\partial E_2} dE_2 - \lambda_E dE_1 - \lambda_E dE_2$$

$$+ \frac{\partial S}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial S}{\partial N_2} dN_2 - \lambda_N dN_1 - \lambda_N dN_2$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{\partial S}{\partial E_1} = \lambda_E = \frac{\partial S}{\partial E_2} = \frac{1}{T_2} \text{ und}$$

$$-\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\partial S}{\partial N_1} = \lambda_N = \frac{\partial S}{\partial N_2} = -\frac{\mu_2}{T_2} \quad (\Rightarrow T_1 = T_2 \Rightarrow \mu_1 = \mu_2).$$

(d) Wie lautet das Differential der freien Energie G (Gibbs)? Welche Maxwell-Relationen folgen aus $d^2G = 0$ (bei Verwendung von T , N , p als Koordinaten)?

$$dG = -S dT + \mu dN + V dp \quad \text{und}$$

$$0 = d^2G = -dS \wedge dT + d\mu \wedge dN + dV \wedge dp$$

$$= -\frac{\partial S}{\partial N} dN \wedge dT - \frac{\partial S}{\partial p} dp \wedge dT + \frac{\partial \mu}{\partial T} dT \wedge dN$$

$$+ \frac{\partial \mu}{\partial p} dp \wedge dN + \frac{\partial V}{\partial T} dT \wedge dp + \frac{\partial V}{\partial N} dN \wedge dp.$$

$$0 = \text{Koeff}(dN \wedge dT) \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{T,p} = -\frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_{N,p}$$

$$0 = \text{Koeff}(dp \wedge dN) \Rightarrow \frac{\partial \mu}{\partial p} \Big|_{N,T} = +\frac{\partial V}{\partial N} \Big|_{p,T}$$

$$0 = \text{Koeff}(dT \wedge dp) \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{p,N} = -\frac{\partial S}{\partial p} \Big|_{T,N}$$

(e) Gegeben sei eine Abbildung $\varphi: \Gamma \rightarrow \mathcal{M}$ und ein Dirac-Maß $\mu = \sum_{a \in \Gamma} w_a \delta_a$ auf Γ . Wie ist das vorwärts geschobene Maß $\varphi_* \mu$ definiert, und wie lautet die resultierende Formel für $\varphi_* \mu$?

Das vorwärts geschobene Maß $\varphi_* \mu$ ist ein Maß auf dem Zielraum \mathcal{M} von φ . Zur Definition von $\varphi_* \mu$ sei f eine Testfunktion auf \mathcal{M} . Vermittels der Paarung

$$\langle \cdot, \cdot \rangle: \text{Observablen} \times \text{Maße (od. Zustände)} \rightarrow \mathbb{R}$$

erklärt man dann $\varphi_* \mu$ durch $\langle f, \varphi_* \mu \rangle_{\mathcal{M}} := \langle \varphi^* f, \mu \rangle_{\Gamma}$, wobei $\varphi^* f = f \circ \varphi$ die mittels φ von \mathcal{M} nach Γ zurückgezogene Testfunktion ist.

Anwendung auf das Dirac-Maß $\mu = \sum_{a \in \Gamma} w_a \delta_a$:

$$\langle f, \varphi_* \mu \rangle_{\mathcal{M}} = \left\langle \varphi^* f, \sum_{a \in \Gamma} w_a \delta_a \right\rangle_{\Gamma} = \sum_{a \in \Gamma} w_a \langle f \circ \varphi, \delta_a \rangle$$

$$= \sum_{a \in \Gamma} w_a f(\varphi(a)) = \left\langle f, \sum_{a \in \Gamma} w_a \delta_{\varphi(a)} \right\rangle_{\mathcal{M}}$$

$$\Rightarrow \varphi_* \mu = \sum_{a \in \Gamma} w_a \delta_{\varphi(a)}.$$

(f) Welche physikalische Größe wird durch die Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben? Geben Sie eine Herleitung (der FD-V) für den Fall mit diskretem Energiespektrum!

Die Fermi-Dirac Verteilung gibt die mittlere Besetzungszahl von stationären Einteilchenzuständen für nicht wechselwirkende Fermionen in der Beschreibung durch das großkanonische Ensemble.

Herleitung für den Fall eines diskreten Energiespektrums:

Einteilchen-Energiespektrum (diskret): ε_α .

Für Fermionen mögliche Besetzungszahlen: $n_\alpha \in \{0, 1\}$.

Großkanonische Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z_{\text{grk}} &= \text{Tr } e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = \sum_{\{n_\alpha\}} e^{-\beta \sum_\alpha n_\alpha (\varepsilon_\alpha - \mu)} \\ &= \prod_\alpha \sum_{n_\alpha=0}^1 \left(e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \right)^{n_\alpha} = \prod_\alpha \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \right) \\ &\equiv \prod_\alpha (1 + w_\alpha). \end{aligned}$$

$Z_{\text{grk}} = \prod_\alpha \sum_{n_\alpha=0}^1 w_\alpha^{n_\alpha}$ \wedge Mittlere Besetzungszahl:

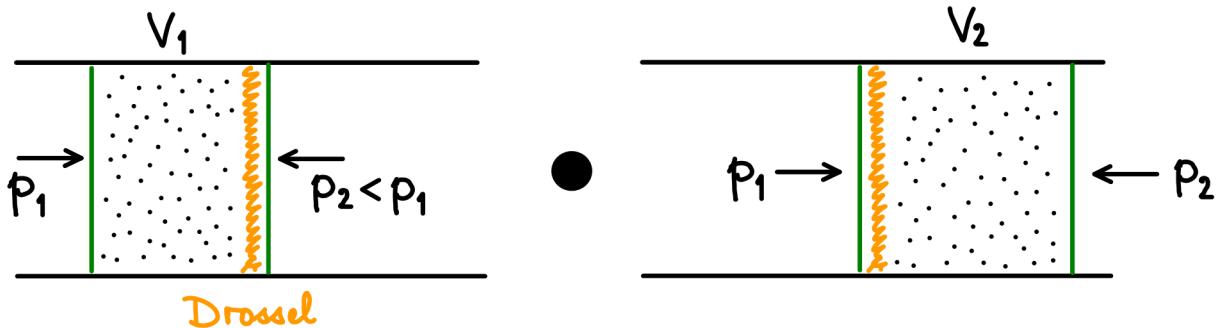
$$\langle n_\alpha \rangle = w_\alpha \frac{\partial}{\partial w_\alpha} \ln Z_{\text{grk}} = \frac{w_\alpha}{1 + w_\alpha} = \frac{1}{1 + w_\alpha^{-1}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} + 1}$$

[Bemerkung: das chemische Potential μ wird bestimmt durch

$$N = \sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle.$$

(g) Charakterisieren Sie kurz (mit Skizze) den Joule-Thomson-Prozess! Welche Größe ist erhalten, und warum? Was passiert für ein reales Gas an der Inversionstemperatur?

Unter dem Joule-Thomson-Prozess versteht man die gedrosselte Expansion eines thermisch isolierten Gases:



Die beim Joule-Thomson-Prozess erhaltene Größe ist die Enthalpie $H = E + pV$.

Begründung. Da keine Wärme ausgetauscht wird, verkürzt sich der Energiesatz $dE = Q + W$ zu $dE = W = -p dV$.

Vom Gas verrichtete Arbeit:

$$-\int_1^2 W = \int_{(p_1, V_1)}^{(p_2, V_2)} p dV = p_1 \int_{V_1}^0 dV + p_2 \int_0^{V_2} dV = p_2 V_2 - p_1 V_1$$

$$\curvearrowleft \text{Energiebilanz: } E_2 - E_1 = \int_1^2 dE = \int_1^2 W = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$\Rightarrow E_2 + p_2 V_2 = E_1 + p_1 V_1.$$

An der Inversionstemperatur T_{inv} ändert $\frac{\partial T}{\partial p} \Big|_H$ sein Vorzeichen:

$$\frac{\partial T}{\partial p} \Big|_H > 0 \text{ für } T < T_{inv} \text{ und } \frac{\partial T}{\partial p} \Big|_H < 0 \text{ für } T > T_{inv}$$

(Abkühlung) (Erwärmung)

2 IDEALES GAS (MIKROKANONISCH)

In einem Volumen V (im \mathbb{R}^3) befindet sich ein ideales klassisches Gas von N ununterscheidbaren Teilchen im mikrokanonischen Ensemble mit der Gesamtenergie E und Energieunschärfe ΔE .

(a) Berechnen Sie die mikrokanonische Zustandssumme $Z_{mk} = \int_{\Gamma/S_N} \Omega \delta(E - H) \Delta E$ für das ideale Gas unter Verwendung der Formel $\text{vol}(S^{d-1}) = 2 \cdot \pi^{d/2} / \Gamma(d/2)$.

$$\left[\text{Zwischenergebnis: } Z_{mk} = \frac{(V/\lambda_E^3)^N}{N!} \frac{(3N/2)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \frac{\Delta E}{E}, \quad \lambda_E = h/\sqrt{(4\pi m/3)(E/N)} \right]$$

$$Z_{mk} = \int_{\Gamma/S_N} \Omega \delta(E - H) \Delta E \underset{\bullet}{=} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} \Omega \delta(E - H) \Delta E$$

Liouvilledichte Ω vorwärtschieben mit Energieprojektion

$\varphi: \Gamma \rightarrow \mathbb{R}_+$, $x \mapsto H(x) = E$. Testfunktion $f(E)$.

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}_+} f \varphi_* \Omega &= \int_{\Gamma} \Omega \varphi^* f = \int \frac{d^{3N}q}{h^{3N}} \frac{d^{3N}p}{h^{3N}} f \circ H \\ &= \frac{V^N}{h^{3N}} \int d^{3N}p f \left(\sum_{i=1}^N |\vec{p}_i|^2 / 2m \right) \\ &\quad \xrightarrow{r^2 = \sum_{i=1}^N |\vec{p}_i|^2} = \frac{V^N}{h^{3N}} \text{vol}(S^{3N-1}) \int r^{3N-1} dr f(r^2/2m) \\ &\quad = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{2\sqrt{\pi}^{3N}}{\Gamma(3N/2)} \int \frac{dE}{2E} \sqrt{2mE}^{3N} f(E) \end{aligned}$$

Es folgt $\varphi_* \Omega \underset{\bullet}{=} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\sqrt{2\pi m E}^{3N}}{\Gamma(3N/2)} \frac{dE}{E}$ und somit

$$\begin{aligned} Z_{mk} &= \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} \Omega \delta(E - H) \Delta E \underset{\bullet}{=} \frac{1}{N!} \int \delta(E - \bullet) \Delta E \varphi_* \Omega \\ &\underset{\bullet}{=} \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\sqrt{2\pi m E}^{3N}}{\Gamma(3N/2)} \frac{dE}{E} = \frac{(V/\lambda_E^3)^N}{N!} \frac{(3N/2)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \frac{\Delta E}{E}. \end{aligned}$$

(b) Woher kommt der Faktor $1/N!$ im Zwischenergebnis?

$1/N!$ ist der sog. Gibbs-Korrekturfaktor
für ununterscheidbare Teilchen:

$$\int_{\Gamma/S_N} \hat{\equiv} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma}$$

(c) Berechnen Sie aus dem Ausdruck für Z_{mk} die Entropie pro Teilchen, $S(E, N, V)/N$, im Limes $N \rightarrow \infty$. [Hinweis: $\ln N! \approx N \ln N - N$. Zwischenergebnis: $S/N = k_B (\ln (\lambda_E^{-3} V/N) + 5/2)$.]

$$S = k_B \ln Z_{mk}.$$

$$\frac{S}{N} = \frac{k_B}{N} \ln \left(\frac{(V/\lambda_E^3)^N}{N!} \frac{(3N/2)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \frac{\Delta E}{E} \right).$$

$$\frac{1}{N} \ln (V/\lambda_E^3)^N = \ln (V/\lambda_E^3).$$

$$\frac{1}{N} \ln \left(\frac{\Delta E}{E} \right) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0.$$

$$\frac{1}{N} \ln \left(\frac{1}{N!} \right) \xrightarrow[N \rightarrow \infty]{\text{Stirling}} \frac{1}{N} (-N \ln(N/e)) = -\ln N + 1.$$

$$\frac{1}{N} \ln \left(\frac{(3N/2)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \right) \stackrel{x=3N/2}{=} \frac{3}{2} \frac{1}{x} \ln \left(\frac{x^x}{\Gamma(x)} \right)$$

$$= \frac{3}{2} \left(\ln x - \frac{1}{x} \ln \Gamma(x) \right) \xrightarrow[x \rightarrow \infty]{\text{Stirling}} \frac{3}{2} \left(\ln x - \ln(x/e) \right) = \frac{3}{2}.$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{S}{Nk_B} &\xrightarrow{N \rightarrow \infty} \ln (V/\lambda_E^3) - \ln N + 1 + \frac{3}{2} \\ &= \ln \left(\frac{V/N}{\lambda_E^3} \right) + \frac{5}{2}. \end{aligned}$$

(d) Ermitteln Sie die Abhängigkeit der Temperatur T von der inneren Energie E , und verifizieren Sie auf diese Weise das Äquipartitionsgesetz für das ideale Gas: $E/N = (3/2) k_B T$.

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} = N k_B \frac{\partial}{\partial E} \left(\ln \left(\frac{V/N}{\lambda_E^3} \right) + \frac{5}{2} \right) \\ &= -3 N k_B \frac{\partial}{\partial E} \ln \lambda_E = 3 N k_B \frac{\partial}{\partial E} \ln \sqrt{E} = \frac{3 N k_B}{2 E} \\ \Rightarrow E &= \frac{3}{2} N k_B T. \end{aligned}$$

(e) Was ist die physikalische Dimension von λ_E , und wie nennt man diese Größe?

$$\lambda_E = h / \sqrt{(4\pi m/3)(E/N)} \text{ hat die physikalische Dimension} \\ \frac{\text{Wirkung}}{\sqrt{\text{Masse} \cdot \text{Energie}}} = \frac{\text{Wirkung}}{\text{Impuls}} = \text{Länge}. \bullet$$

Mit $E = \frac{3}{2} N k_B T$ ist $\lambda_E = \lambda_T$ die thermische de Broglie-Wellenlänge:
 $\bullet \lambda_T = h / \sqrt{2\pi m k_B T}$.

(f) Berechnen Sie die freie Energie $G(T, N, p)$ des idealen Gases! [Anleitung: Drücken Sie V mit dem idealen Gasgesetz durch T, N, p aus.] Was ergibt sich für das chemische Potential μ ?

$$\begin{aligned} G &= E + pV - TS \\ &= \frac{3}{2} N k_B T + pV - T N k_B \left(\ln \left(\frac{V/N}{\lambda_T^3} \right) + \frac{5}{2} \right). \\ \bullet pV &= N k_B T \text{ (ideales Gas)} \wedge \\ G(T, N, p) &= \left(\frac{3}{2} + 1 \right) N k_B T - N k_B T \left(\ln \left(\frac{k_B T}{\lambda_T^3 p} \right) + \frac{5}{2} \right) \\ &= - N k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{\lambda_T^3 p} \right). \bullet \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + \mu dN + Vdp \\ \Rightarrow \mu &= \frac{\partial G}{\partial N} \Big|_{T, p} = -k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{\lambda_T^3 p} \right). \bullet \end{aligned}$$

Alternativ: $\mu = \frac{G}{N}$ (Gibbs-Duhem).

(g) Berechnen Sie die isochore Wärmekapazität c_V des idealen Gases!

$$c_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,N} = N k_B T \left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_{V,N} \left(\ln \left(\frac{V/N}{\lambda_T^3} \right) + \frac{5}{2} \right)$$

$$= N k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln (\lambda_T^3) = 3 N k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln \sqrt{T} = \frac{3}{2} N k_B .$$

(h) Wie hängt die isotherme Kompressibilität $\kappa_T = -V^{-1} \partial V / \partial p \Big|_T$ eines idealen Gases vom Druck ab? Beweisen Sie die Relation $c_p/c_V = \kappa_T/\kappa_S$, und berechnen Sie hiermit die adiabatische Kompressibilität $\kappa_S = -V^{-1} \partial V / \partial p \Big|_S$! [Hilfestellung: $c_p = (5/2)Nk_B$.]

– Isotherme Kompressibilität:

$$\alpha_T = -V^{-1} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial}{\partial p} \right|_T \frac{N k_B T}{p} = \frac{N k_B T}{V p^2} = \frac{1}{p} .$$

– Idee für den Beweis von $c_p/c_V = \alpha_T/\alpha_S$:

• Drücke $\frac{T}{V} dV \wedge dS$ in den Koordinatenfunktion T, p auf zwei verschiedene Weisen aus:

$$\textcircled{a} \quad \frac{T}{V} dV \wedge dS = \frac{T}{V} dV \wedge \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT = \frac{dV}{V} \wedge c_V dT$$

$$= \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp \wedge c_V dT = -\alpha_T c_V dp \wedge dT .$$

$$\textcircled{b} \quad \frac{T}{V} dV \wedge dS = \frac{T}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S dp \wedge dS = -\alpha_S dp \wedge T dS$$

$$= -\alpha_S dp \wedge T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p dT = -\alpha_S c_p dp \wedge dT .$$

QED. ■

– Adiabatische Kompressibilität:

$$\alpha_S = \alpha_T c_V / c_p = \frac{1}{p} \frac{3/2}{5/2} = \frac{3}{5p} .$$

3 SPINS IM MAGNETFELD

(a) Zeigen Sie, dass die kanonische Zustandssumme $Z_k(\beta)$ durch Laplace-Transformation der mikrokanonischen Zustandssumme $Z_{mk}(E)$ gewonnen werden kann. Wie lautet die Formel der Laplace-Umkehrtransformation von $Z_k(\beta)$ zu $Z_{mk}(E)$?

$$\begin{aligned}
 \bullet \quad & \int_0^\infty dE e^{-\beta E} Z_{mk}(E) / \Delta E = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \int \Omega_x \delta(E - H(x)) \\
 & \stackrel{\bullet}{=} \int \Omega_x \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \delta(E - H(x)) \\
 & \stackrel{\bullet}{=} \int \Omega_x e^{-\beta H(x)} = \int \Omega e^{-\beta H} = Z_k(\beta).
 \end{aligned}$$

Formel für Laplace-Umkehr:

$$Z_{mk}(E) = \frac{\Delta E}{2\pi i} \int_{iR+\delta} \int d\beta e^{\beta E} Z_k(\beta). \quad \bullet$$

(b) Berechnen Sie $Z_k(\beta)$ für N klassische Spins $s_i \in \{\pm 1\}$ im Magnetfeld ($B \sim \varepsilon$), mit Hamiltonfunktion $H = \varepsilon \sum_{i=1}^N s_i$. [Zwischenergebnis: $Z_k(\beta) = (2 \cosh(\beta \varepsilon))^N$].

$$\begin{aligned}
 Z_k(\beta) &= \sum_{\text{spins}} e^{-\beta H} = \bullet \sum_{\{s_1, \dots, s_N\}} e^{-\beta \varepsilon \sum_i s_i} \\
 &\stackrel{\bullet}{=} \prod_{i=1}^N \sum_{s_i \in \{\pm 1\}} e^{-\beta \varepsilon s_i} = \prod_{i=1}^N (e^{-\beta \varepsilon} + e^{+\beta \varepsilon}) = (2 \cosh(\beta \varepsilon))^N.
 \end{aligned}$$

(c) Bestimmen Sie $Z_{mk}(E)$ durch Laplace-Umkehrtransformation aus $Z_k(\beta)$ im Limes $N \rightarrow \infty$, für E/N fest. Welchen Wert β_* hat β am Sattelpunkt? Welche Energieabhängigkeit ergibt sich für die Entropie? [Anleitung: Verwenden Sie $\text{Ar} \tanh x = \ln \sqrt{1+x} - \ln \sqrt{1-x}$. Zwischen-

Laplace-Umkehr:

$$Z_{mk}(E) = \frac{\Delta E}{2\pi i} \int_{iR+\delta} d\beta e^{\beta E} Z_k(\beta).$$

$$= \frac{\Delta E}{2\pi i} \int_{iR+\delta} d\beta e^{N\beta(E/N) + N \ln(2 \cosh(\beta \varepsilon))}.$$

Gleichung für den Sattelpunkt β_* :

$$0 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\beta(E/N) + \ln(2 \cosh(\beta \varepsilon)) \right).$$

$\Rightarrow 0 = (E/N) + \tanh(\beta_* \varepsilon)$. Auflösen ergibt

$$\beta_* \varepsilon = - \text{Ar} \tanh(E/N \varepsilon) = \ln \sqrt{\frac{1 - E/N \varepsilon}{1 + E/N \varepsilon}}.$$

Laplace-Umkehr in führender Ordnung der Sattelpunktmethode:

$$Z_{mk}(E) \sim e^{N\beta_*(E/N) + N \ln(2 \cosh(\beta_* \varepsilon))}.$$

$$e^{N \ln(2 \cosh(\beta_* \varepsilon))} = (e^{\beta_* \varepsilon} + e^{-\beta_* \varepsilon})^N$$

$$x = E/N \varepsilon \rightarrow = \left(\sqrt{\frac{1-x}{1+x}} + \sqrt{\frac{1+x}{1-x}} \right)^N = \left(\frac{2}{\sqrt{1+x} \sqrt{1-x}} \right)^N.$$

$$e^{N\beta_*(E/N)} = e^{N\beta_* \varepsilon x} = e^{N x \ln \sqrt{\frac{1-x}{1+x}}}.$$

$$\text{Also } Z_{mk}(E) \sim e^{N x \ln \sqrt{\frac{1-x}{1+x}}} \left(\frac{2}{\sqrt{1-x^2}} \right)^N.$$

Energieabhängigkeit der Entropie:

$$\begin{aligned}
 S(E)/Nk_B &= \ln Z_{mk}(E)/N \\
 &= x \ln \sqrt{\frac{1-x}{1+x}} + \ln \frac{2}{\sqrt{1+x} \sqrt{1-x}} \\
 &= \ln 2 + \frac{1}{2} \times \ln(1-x) - \frac{1}{2} \times \ln(1+x) \\
 &\quad - \frac{1}{2} \ln(1-x) - \frac{1}{2} \ln(1+x) \\
 &= \ln 2 - \frac{1}{2}(1-x) \ln(1-x) - \frac{1}{2}(1+x) \ln(1+x) \equiv \sigma(x).
 \end{aligned}$$

(d) Für welche Energien ist S maximal bzw. minimal? Skizzieren Sie den Graphen von $S(E)$!

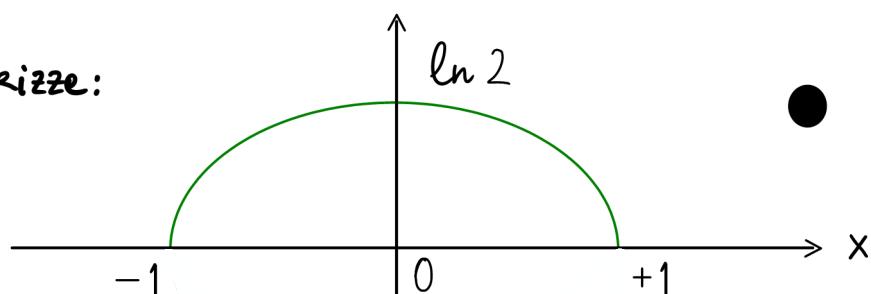
$x = E/N\varepsilon$ hat Wertebereich $-1 \leq x \leq +1$.

1. Ableitung $\sigma'(x) = \ln \sqrt{\frac{1-x}{1+x}}$, $\sigma'(0) = 0$.

2. Ableitung $\sigma''(x) = -\frac{1}{1-x^2} < 0$.

⇒ S ist maximal für $x=0$, und minimal für $x = \pm 1$.

Graphenskizze:



2 VERSCHRÄNKUNGSENTROPIE

Sei ρ der Dichteoperator eines reinen Zustands mit Vektor $|\psi\rangle$ im Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$.

(a) Wie definiert man den reduzierten Dichteoperator ρ_A auf $\mathcal{H}_A \subset \mathcal{H}$?

$$\rho_A = \text{Tr}_{\mathcal{H}_B} \rho = \sum_j \langle \bullet \otimes e_j^{(B)} | \rho | \bullet \otimes e_j^{(B)} \rangle.$$

(b) Wie lautet die Formel für die Verschränkungsentropie $S_E(A)$?

$$S_E(A) = -k_B \text{Tr}_{\mathcal{H}_A} (\rho_A \ln \rho_A). \quad \bullet$$

(c) Zeigen Sie $S_E(A) \equiv 0$ für einen unverschränkten Zustand ($|\psi\rangle = |\alpha \otimes \beta\rangle \in \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$).

Unverschränkter Zustand hat Hilbertvektor $|\psi\rangle = |\alpha \otimes \beta\rangle$.

O.B.d.A. sei $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1 = \langle \beta | \beta \rangle$.

Dann gilt $\rho = |\psi\rangle \langle \psi| = (|\alpha\rangle \langle \alpha|) \otimes (|\beta\rangle \langle \beta|)$

$$\begin{aligned} \text{und } \rho_A &= (|\alpha\rangle \langle \alpha|) \text{Tr} (|\beta\rangle \langle \beta|) \\ &= (|\alpha\rangle \langle \alpha|) \langle \beta | \beta \rangle = |\alpha\rangle \langle \alpha|. \end{aligned}$$

ρ_A ist Projektor:

$$\rho_A^2 = (|\alpha\rangle \langle \alpha|)^2 = |\alpha\rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \alpha| = |\alpha\rangle \langle \alpha| = \rho_A,$$

hat somit Eigenwerte 0, 1. \bullet

$$(x \ln x) \Big|_{x \in \{0, 1\}} = 0 \implies S_E(A) = 0.$$

(d) Begründen Sie die Positivität $S_E(A) \geq 0$ für den allgemeinen Fall ($|\psi\rangle = \sum |\alpha_i \otimes \beta_j\rangle \psi^{ij}$).

Der reduzierte Dichteeoperator ρ_A hat die Eigenschaften $\rho_A \geq 0$ und $\text{Tr}_{\mathcal{H}_B} \rho_A = \text{Tr}_{\mathcal{H}_A} \text{Tr}_{\mathcal{H}_B} \rho = \text{Tr}_{\mathcal{H}_B} \rho = 1$. Folglich

liegen die Eigenwerte p_i von ρ_A im Bereich $0 \leq p_i \leq 1$.

Mit $\ln x \leq 0$ für $0 < x < 1$ folgt die Behauptung:

$$S_E(A) = -k_B \text{Tr}_{\mathcal{H}_A} (\rho_A \ln \rho_A) = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \geq 0.$$

(e) Nun sei $\mathcal{H}_A = \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$ und $\mathcal{H}_B = \mathbb{C}^2$. Berechnen Sie $S_E(A)$ als Funktion von $\theta \in [0, 2\pi]$ für

$$|\psi\rangle = |\uparrow\uparrow \otimes \uparrow\rangle \cos \theta + |\downarrow\downarrow \otimes \downarrow\rangle \sin \theta, \quad \text{wobei } |\uparrow\uparrow\rangle \in \mathcal{H}_A, \quad |\uparrow\rangle \in \mathcal{H}_B, \quad \text{etc.}$$

Für welche Werte von θ ist $S_E(A)$ hier maximal?

$$\rho_A = \text{Tr}_{\mathcal{H}_B} \rho = \text{Tr}_{\mathcal{H}_B} \left(|\uparrow\uparrow \otimes \uparrow\rangle \langle \uparrow\uparrow \otimes \uparrow| + |\downarrow\downarrow \otimes \downarrow\rangle \langle \downarrow\downarrow \otimes \downarrow| \right)$$

$$= \left(\cos \theta \langle \uparrow\uparrow \otimes \uparrow | + \sin \theta \langle \downarrow\downarrow \otimes \downarrow | \right).$$

$$\text{Tr}_{\mathcal{H}_B} |\uparrow\rangle \langle \uparrow| = \text{Tr}_{\mathcal{H}_B} |\downarrow\rangle \langle \downarrow| = 1,$$

$$\text{Tr}_{\mathcal{H}_B} |\uparrow\rangle \langle \downarrow| = \text{Tr}_{\mathcal{H}_B} |\downarrow\rangle \langle \uparrow| = 0.$$

$$\rho_A = |\uparrow\uparrow\rangle \cos^2 \theta \langle \uparrow\uparrow| + |\downarrow\downarrow\rangle \sin^2 \theta \langle \downarrow\downarrow|$$

$$\text{in geeigneter Basis } \rho_A = \text{diag} (\cos^2 \theta, \sin^2 \theta, 0, 0).$$

$$S_E(A) = -k_B \text{Tr} \rho_A \ln \rho_A = -k_B \cos^2 \theta \ln (\cos^2 \theta)$$

$$-k_B \sin^2 \theta \ln (\sin^2 \theta)$$

$S_E(A)$ ist maximal für Gleichverteilung,

also für $\cos^2 \theta = \sin^2 \theta$ und somit für $\theta \in \pi/4 + \mathbb{Z}\pi/2$.

5 KALTE FERMIONEN

N Fermionen (ohne Spin; im Volumen V) mit Einteilchenenergien $\varepsilon_{\mathbf{p}} = |\mathbf{p}|^2/2m$ besetzen im Grundzustand ($T = 0$) die Fermikugel von Einteilchenzuständen mit Impulsbeträgen $|\mathbf{p}| < p_F$.
 (a) Drücken Sie p_F durch die Teilchendichte N/V aus. Was ergibt sich für die Fermi-Energie $\varepsilon_F \equiv p_F^2/2m$? [Anleitung: Benutzen Sie $\sum_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}) \rightarrow (V/h^3) \int d^3p f(\mathbf{p})$.]

$$\begin{aligned} N &= \frac{V}{h^3} \int_{|\mathbf{p}| < p_F} d^3p = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3 \\ &\Rightarrow p_F = \frac{h}{\left(\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{V}{N}\right)^{1/3}} \\ &\Rightarrow \varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \frac{1}{\left(\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{V}{N}\right)^{2/3}} \end{aligned}$$

(b) Drücken Sie die Grundzustandsenergie E durch ε_F und N aus. [Ergebnis: $E/N = 3\varepsilon_F/5$.]

$$\begin{aligned} E &= \frac{V}{h^3} \int_{|\mathbf{p}| < p_F} d^3p \frac{p^2}{2m} = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{2m} \int_0^{p_F} |\mathbf{p}|^2 d|\mathbf{p}| \cdot |\mathbf{p}|^2 \\ &= \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{2m} \frac{p_F^5}{5} = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3 \frac{3}{5} \frac{p_F^2}{2m} = N \frac{3}{5} \varepsilon_F. \end{aligned}$$

(c) Berechnen Sie den Druck p der Fermionen bei $T = 0$.

$$p = - \frac{\partial E}{\partial V}.$$

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F = \frac{3}{5} N \frac{h^2}{2m} \left(\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{V}{N}\right)^{-2/3} = \text{const. } V^{-2/3}.$$

$$\Rightarrow p = - \frac{\partial E}{\partial V} = + \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

(d) Weisen Sie anhand von $E = TS - pV + \mu N$ nach, dass bei $T = 0$ die Beziehung $\mu = \varepsilon_F$ gilt.

$$E = -pV + \mu N \Rightarrow \mu N = E + pV = E + \frac{2}{3}E = \frac{5}{3}E = N \varepsilon_F.$$

(e) Begründen Sie qualitativ das Tieftemperatur-Verhalten $c_V = aT$. Berechnen Sie den Koeffizienten a durch Sommerfeld-Entwicklung! [Anleitung: Verwenden Sie $\mu - \varepsilon_F \sim \mathcal{O}(T^2)$ und $\int_{\mathbb{R}} d\varepsilon f(\varepsilon)/(e^{(\varepsilon-\mu)/(k_B T)} + 1) - \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon f(\varepsilon) = \int_0^{\infty} d\varepsilon (f(\mu+\varepsilon) - f(\mu-\varepsilon))/(e^{\varepsilon/(k_B T)} + 1)$.]

— Qualitative Begründung für $c_V = aT$:

$$c_V = \frac{\partial E}{\partial T} \text{ und } E \sim T \times T$$

typische Energie einer \bullet
 A uregung ist $k_B T$ (Energie-) Breite der \bullet
 Aufweichung der Fermi ("Eis") Kugel

— Berechnung von a durch Sommerfeld-Entwicklung.

Verwende $\int_{\mathbb{R}} \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_B T)} + 1} - \int_{-\infty}^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\infty} \frac{f(\mu+\varepsilon) - f(\mu-\varepsilon)}{e^{\varepsilon/(k_B T)} + 1} d\varepsilon$.

A uregungsenergie
 (mit Näherung $\mu \approx \varepsilon_F$): $\Delta E = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon v(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/(k_B T)} + 1} - \int_0^{\mu} \varepsilon v(\varepsilon) d\varepsilon$.

Dieser Ausdruck hat die Form der obigen Formel für

$f(\varepsilon) = \varepsilon v(\varepsilon) \Theta(\varepsilon)$. Anwendung der Formel mit

$$f(\mu+\varepsilon) - f(\mu-\varepsilon) = (\mu+\varepsilon) v(\mu+\varepsilon) \Theta(\mu+\varepsilon) - (\mu-\varepsilon) v(\mu-\varepsilon) \Theta(\mu-\varepsilon) \approx 2\varepsilon v(\varepsilon_F) \bullet$$

gibt $\Delta E \approx 2v(\varepsilon_F) \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon d\varepsilon}{e^{\varepsilon/(k_B T)} + 1} = 2v(\varepsilon_F) (k_B T)^2 \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1}$.

Es folgt $c_V = \frac{\partial E}{\partial T} = aT$ mit $a = 4k_B^2 v(\varepsilon_F) \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1}$. \bullet