

Die Entstehung thermodynamischer Gesetze

Martin Janßen

Januar 2021

Zur Einstimmung in die Vorlesung folgende Fragen:

1. Wieso baut man bei Wärmekraftwerken eigentlich Kühltürme, wenn man doch soviel Energie zum Heizen aufwendet?
2. Was verstehen Sie unter dem Begriff Irreversibilität?
3. Welche Temperatur hat ein Gas aus drei Neutrinos?
4. Haben Sie den Eindruck, Thermodynamik gut zu verstehen?
5. Wie würden sie die Stellung der Thermodynamik im Gefüge der Theoretischen Physik charakterisieren?
6. Wie würden Sie im Rahmen der Newtonschen oder Schrödinger Mechanik das Streben eines makroskopischen Systems ins Gleichgewicht beschreiben?

L.D. Landau, E.M. Lifshitz: In Lehrbuch der Theoretischen Physik, Statistische Physik *Teil 1, Grundprinzipien der Statistik, Relaxationszeit S. 5*

A. Thess: *Was ist Entropie?* Eine Antwort für Unzufriedene. Forschung im Ingenieurwesen. 72. 11-17.

10.1007/s10010-007-0063-7 (2008)

Ein Science Slam von Martin Buchholz zur Sicht der axiomatischen Thermodynamik auf Frage 1:

<https://www.youtube.com/watch?v=z64PJwXv-8>

Inhaltsverzeichnis der Vorlesungen

I. Einleitung

II. Historischer Abriss

III. Axiomatische Thermodynamik

IV. Gleichgewichtsstatistik

V. Quantendynamik offener Systeme

Inhalt der aktuellen Vorlesung

I. Einleitung

II. Historischer Abriss

I. Einleitung

Thermodynamik beschreibt als Teilgebiet der Physik die Gesetze der **Umwandlung und Übertragung von Energie (und Stoffen)** in physikalischen und chemischen Systemen wie z.B. in

- ▶ Energiekraftwerken
- ▶ Wärmekraftwerken
- ▶ Motoren
- ▶ Kühlwerken
- ▶ Sternen und Planeten
- ▶ Klima
- ▶ Lebewesen

Sie leitet die Gesetzmäßigkeiten aus vier Hauptsätzen (0.-3.) und Zustandsgleichungen (wie etwa der idealen Gasgleichung) der beteiligten Stoffe ab. Dabei ist die **Dynamik quasistatisch**. Es werden **keine Bewegungsgleichungen** herangezogen, sondern stationäre Zustände zu unterschiedlichen Rahmenbedingungen betrachtet und verglichen.

Einleitung

Die ersten drei Hauptsätze der Thermodynamik formulieren ganz universelle Erfahrungstatsachen:

0. Systeme aus vielen Konstituenten erreichen nach einiger Zeit einen stationären Zustand.
1. Energie ist dabei immer erhalten und kann in verschiedenen Formen auftreten.
2. Prozesse laufen von alleine immer in einer bestimmten zeitlichen Reihenfolge ab.

Die in 0. und 2. explizit formulierte **Irreversibilität** steht allerdings im offenbaren Widerspruch zu allen bekannten Bewegungsgleichungen der theoretischen Physik seit Newton, Maxwell, Einstein und Schrödinger, die immer auch die in der Bewegung umgekehrten Prozesse als gleichberechtigte Lösungen haben (**Reversibilität**). Das erfordert eine rationale Erklärung, möglichst im Rahmen der Theoretischen Physik.

Einleitung

- ▶ Erstaunlicherweise gibt es hier bisher keinen Konsens in der Physikerschaft über eine rationale Erklärung der Irreversibilität im Rahmen der Theoretischen Physik. Dies wird in der Ausbildung meistens stillschweigend übergangen, oder vertuscht im Rahmen der Entropie-Einführung.
- ▶ Es ist zunächst auch sinnvoll, nach einer allgemeinen Formulierung der thermodynamischen Gesetze zu suchen, ohne einen Rückgriff auf dynamische Theorien. Das gelingt inzwischen hervorragend im Rahmen der **Axiomatischen Thermodynamik** (Clausius, Caratheodory, Lieb und Yngvason). In diesem Rahmen wird die **Entropie** neben der Energie als zweite fundamentale Zustandsvariable eingeführt, die dazu dient, **Prozesse dahingehend zu unterscheiden, ob sie in der richtigen zeitlichen Reihenfolge ablaufen**. Zusätzlich dient die Entropie als diejenige Zustandsvariable, die dem **Alltagskonzept Wärme als Intensitätsgröße** zugeordnet werden kann. Der Begriff der Temperatur als Wärmegrad ist dabei eine abgeleitete Größe.

Einleitung

- ▶ Eine Begründung der Entropie, die die Eigenschaften aus der axiomatischen Thermodynamik erfüllt, gelingt scheinbar im Rahmen der **Statistischen Physik** nach Boltzmann, Einstein und Gibbs: Die **Entropie wird als Maß für die Verteiltheit der Energie über mögliche Mikrozustände** eingeführt. Außerdem erlaubt diese explizite Definition die Berechnung von Zustandsgleichungen der Materie, die sonst in der axiomatischen Thermodynamik phänomenologisch angesetzt werden müssen. Das ist ein gewaltiger Fortschritt.
- ▶ Um mit der Axiomatischen Thermodynamik im Einklang zu bleiben, ist die Interpretation nun so: **Prozesse laufen in der Natur mit überwältigender Wahrscheinlichkeit so ab, dass die Verteiltheit der Energie über mögliche Mikrozustände nie abnimmt, sondern höchstens zunimmt, bis sie einen maximalen Wert im stationären Makrozustand erreicht hat.**

Einleitung

- ▶ Das Dilemma ist nur: Aus den Bewegungsgleichungen der Konstituenten ist eine solche ausgezeichnete zeitliche Ordnung nicht auf naheliegender Weise herleitbar. **Für ein exakt abgeschlossenes System aus beliebig vielen Konstituenten sagen die Bewegungsgleichungen, dass sich die Entropie gar nicht ändert.**
- ▶ Andererseits kennt man seit Boltzmanns H-Theorem stochastische Bewegungsgleichungen, die sogenannten **Master-Gleichungen**, die den Übergang zum Gleichgewicht beschreiben. **Wie kann man diese irreversiblen Gleichungen aus den reversiblen Bewegungsgleichungen der Konstituenten begründen?**
- ▶ Hier ist mein Vorschlag, stark beeinflusst von meinen Lehrern J. Hajdu (Köln) und von J. Polonyi (Straßburg), zur Lösung des Rätsels:
- ▶ **Die Irreversibilität entsteht in offenen Systemen als dynamischer Phasenübergang mit Bruch der Zeitumkehrsymmetrie.**

Einleitung

Mein Lösungsvorschlag in Kürze:

- ▶ Ein System ist mit einer Umgebung (ggf. innerhalb des Systemvolumens) mit einer **großen Anzahl von Variablen verbunden, deren Dynamik nicht im Detail aufgelöst werden kann**, aber durch eine Energiedichte in einer effektiven Dynamik des offenen Systems erfasst werden kann.
- ▶ Dies erzeugt einen **Relaxator** in der Bewegungsgleichung des offenen Systems durch einen dynamischen Phasenübergang, der die Irreversibilität einfängt.
- ▶ Der Phasenübergang entspricht dem **Qualitätssprung, wenn man von einer großen Menge von Einzeldingen die von ihnen kollektiv erzeugte Makrostruktur identifizieren kann** (Aus vielen Bäumen wird ein Wald, aus vielen sich bewegenden Molekülen wird ein Wind)
- ▶ Das offene System erreicht **nach einer charakteristischen Relaxationszeit einen i.d.R. eindeutigen stationären Zustand**; bei erhaltener Energie wird eine mikrokanonische Verteilung bevorzugt.

II. Historischer Abriss

Die Entdeckung und das Verständnis thermodynamischer Gesetze lässt sich in vier Bereiche gliedern, die sich zeitlich auch überlappen.

1. Vorarbeiten zur Differenzierung zwischen Wärmeintensität (extensiv) und Wärmegrad (intensiv) und zur Entdeckung von Zustandsgleichungen der Materie (ca. 1660-1900)
2. Entdeckung der Thermodynamischen Hauptsätze (1824 - 1904)
3. Deutungen der Entropie und des Gleichgewichtes (1857 - ca. 1960)
4. Etablierung der (Gleichgewichts-) Thermodynamik und der kanonischen Verteilungen (seit ca. 1907)

Einige schlaglichtartige Ereignisse und Daten sind im Folgenden aufgelistet.

Historischer Abriss

Zur Literatur

Ich kenne leider keine umfassende Darstellung aller vier Bereiche und habe viele Quellen benutzt, die mir leider nicht mehr alle präsent sind. Eine Darstellung der ersten drei Bereiche findet man aber in Kap. 4.5 des umfassenden Werks: *Die Kulturgeschichte der Physik* von K. Simonyi, Thun, Frankfurt 1990.

Zu den Bereichen drei und vier kann ich den folgenden Artikel empfehlen: *Compendium of the foundations of classical statistical physics* von Jos Uffink,

<http://philsci-archive.pitt.edu/2691/1/UffinkFinal.pdf> (2006).

Historischer Abriss

(1) Vorarbeiten

$Q \leftrightarrow T$
Intensität Grade
der "Wärme"

- Thermometer $\sim 1660-1714$
- Vorlesung von Black über Wärmecorrespondenz 1803
- Gasgesetze Experimentell 1662-1676 (Boyle-Mariotte)
- Dampfmaschine 1690-1765 (Papin-Watt)
- Wärme "masselos" und wahrsch.-Bewegung ~ 1800 (B. Thompson (Rumford))
- erste kinetische Gastheorie ~ 1738 (D. Bernoulli)
- Wärmeleitungsgleichung ~ 1822 (Fourier)
- Gas-Gesetze ~ 1802 (Gay-Lussac)
- Strahlung schwarzer Körper $\sim 1890-1900$ (Wien, Planck)

Historischer Abriss

(2) Entdeckung der Thermodynamik

- Carnots Untersuchung von Wärmekraftmaschinen 1824

$$\eta = 1 - \frac{T_{\text{alt}}}{T_{\text{warm}}}$$

- Joulesche Wärme des el. Stromes 1841
- Meyerscher Energiebegriff 1842-45
- 1. HS von Helmholtz 1847
- absolutes T von W. Thomson 1848
- Vorversionen des 2. HS W. Thomson, Helmholtz 1850
- Clausius: Entropie als Zustandsgröße & 2. HS 1865
- Thermodynamische Potentiale von Gibbs 1876
- 3. HS von Nernst & Planck 1904

Historischer Abriss

(3) Deutung der Entropie und des Gleichgewichts

- kinetische Gastheorie Clausius 1857
- Maxwell führt Verteilungen ein $S(v) = \text{const} e^{-E_{\text{kin}}(v)/T}$
- Boltzmann's H Theorem für Gleichgewicht 1873
- " Transportgleichung (stoch. Prozess) 1876
- " Deutung $S = \ln \Omega$, $\Omega = \text{Phasenraumvolumen}$ 1877

Historischer Abriss

- Einstein, Smoluchowski, Fokker-Planck, Langevin
stochastische Prozesse 1904-1918
 - Kolmogoroff \sim 1930er Master-Gleichungen
Markov Markov-Prozesse
 - von Neumann \sim 1930 Q-Dynamik von Verteilungen
 - Nakajima-Zwanzig u.a. \sim 1960 Quantum-Master-Equ.
for open systems
- ...

Historischer Abriss

(4) Etablierung der Gleichgewichtsthermodynamik im Rahmen der kanon. Verteilungen

- Einsteins Deutung der Planck-Formel ~ 1907
- Bose-Einstein - Quantengase ~ 1924
- Fermi-Dirac - " ~ 1925
- Theorie der Phasenübergänge ~ 1937-1950 Landau u.a.
- Exaktes Lösungsmodell in 2D ~ 1944 Onsager
- Theorie der Supraleitung ~ 1956 BCS
- Landau-Theorie der Fermi-Flüssigkeiten
- Fluktuations-Dissipations-Theorie ~ 1960 Kubo u.a.
- Strukturbildung fern vom Gleichgewicht ~ 1970 Prigogine, Haken..
- Wilson-Fisher-Wegner: Renormierungsgruppe und Universalitätsklassen
- seit ~ 1985 Ausdehnung der Methoden in Bio- und Sozialwissenschaften.

Die Entstehung thermodynamischer Gesetze

Martin Janßen

Januar 2021

Inhaltsverzeichnis der Vorlesungen

I. Einleitung

II. Historischer Abriss

III. Axiomatische Thermodynamik

IV. Gleichgewichtsstatistik

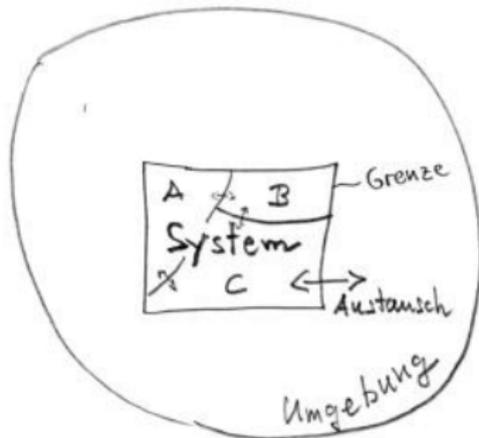
V. Quantendynamik offener Systeme

Inhalt der aktuellen Vorlesung

III. Axiomatische Thermodynamik

III. Axiomatische Thermodynamik

Wir führen die Begriffe der Gleichgewichtsthermodynamik so ein, dass wir zunächst nur **Begriffe** verwenden, die **aus der Mechanik** bekannt sind, aber schon eine Terminologie für **offene Systeme**. Das sind Systeme, bei denen das **eigentlich betrachtete System** noch in einem Austausch mit einem anderen System steht, das als **Umgebung** bezeichnet wird und **Rahmenbedingungen** für das betrachtete System auferlegen kann. Das System kann seinerseits aus mehreren Teilen bestehen. Jedes Teil hat in der Realität meistens schon viele Konstituenten.



Axiomatische Thermodynamik

Gegenstand der Axiomatischen Thermodynamik sind offene Systeme mit vielen Variablen (Konstituenten). Sie sind in eine Umgebung eingebettet, die auch räumlich innerhalb des Volumens liegen kann, das von den Systemkonstituenten eingenommen wird. Über eine Grenze zwischen System und Umgebung können **Austausche von Größen** (z.B. Energie, Stoffmengen) stattfinden. Die folgenden vier Hauptsätze bilden die Grundlage der Axiomatischen Thermodynamik, wobei der **Zweite Hauptsatz eine vertiefte Plausibilisierung durch Angabe detaillierter Axiome (=plausible Annahmen)** erfährt, die die Wohldefiniiertheit und Eindeutigkeit der dort verwendeten Größe Entropie sicherstellen soll.

Nullter Hauptsatz: Charakterisierung der Zustände der Thermodynamik

- ▶ Nach einer **Relaxationszeit** stellt sich ein stationärer, stabiler Zustand ein, der sich nicht mehr ändert, solange sich die Rahmenbedingungen an das System nicht mehr ändern.
- ▶ Solche Zustände bilden die **Mannigfaltigkeit**¹ \mathcal{M} der Gleichgewichtszustände eines thermodynamischen Systems. Es wird vorausgesetzt, dass sie durch wenige kontinuierliche Parameter (wir beschränken uns im Folgenden auf 2-3), die nahezu schwankungsfreien **Makrovariablen** $X = (X_1, X_2, X_3)$, beschrieben werden kann.
- ▶ Funktionen $f(X)$ über \mathcal{M} heißen **Zustandsgrößen**.

¹In der Regel ist diese Mannigfaltigkeit kein metrischer Raum, schon gar kein Euklidischer Vektorraum

Axiomatische Thermodynamik

- ▶ Es gibt **extensive** Größen, sie verändern sich proportional mit der Zahl der beteiligten Konstituenten und es gibt **intensive** Größen, die sich bei Vervielfachung der Zahl der Konstituenten nicht verändern. Dabei werden alle anderen von der Konstituentenzahl unabhängigen Makrovariablen festgehalten. Es wird also ein System in einem bestimmten Zustand lediglich vervielfacht.
- ▶ Zwei Teilsysteme sind **miteinander im Gleichgewicht**, wenn sie jedes für sich im Gleichgewicht sind und es keine mittleren Nettoströme von Energie und Stoffen oder anderen extensiven Größen zwischen ihnen mehr gibt.
- ▶ Es wird vorausgesetzt, dass drei Teilsysteme miteinander im Gleichgewicht sind, wenn sie es paarweise miteinander sind.

Axiomatische Thermodynamik

Erster Hauptsatz: Energiebilanz

- ▶ Es gibt eine **extensive Zustandsgröße Energie** $E(X)$, die auch **additiv bezüglich der Teilsysteme** ist,

$$E = E_A + E_B + E_C . \quad (1)$$

- ▶ Ihre Anteile $\frac{\partial E}{\partial X_j} dX_j$ in der 1-Form

$$dE = \sum_j \frac{\partial E}{\partial X_j} dX_j \quad (2)$$

bezüglich der Änderungen von Makrovariablen X_j werden als verschiedene **Energieformen** bezeichnet.

- ▶ Insbesondere wird der Anteil $\delta A := \frac{\partial E}{\partial V} dV$ als differentielle **mechanische Volumenarbeit** und die zugehörige negative Änderungsrate als **Druck** $p = -\frac{\partial E}{\partial V}$ bezeichnet. ²

²Beachte dass δA wie die anderen Anteile jeweils 1- Formen sind, aber nicht exakt sein müssen, d.h. sie müssen nicht selbst Differentiale einer Zustandsgröße sein, was durch die Schreibweise mit gestrichenem δ gekennzeichnet wird.

Axiomatische Thermodynamik

Adiabatische Erreichbarkeit

- ▶ Alltagsbegriffe wie Wärme und Temperatur sind im Rahmen mechanischer Begriffe nicht auf naheliegende Weise greifbar. Der Energieform **Wärme** kann man sich gemäß des 1. Hauptsatzes nur über einen Mangel in der Bilanz nähern. Wir beschränken uns auf ein zweidimensionales M , so dass die Energieänderung aus mechanischer Volumenarbeit und einem Rest bestehen muss, den wir als Wärmeform δQ bezeichnen

$$\delta Q = dE - \delta A \quad (3)$$

Nur wenn alle Energieveränderungen Volumenarbeit³ ist, verschwindet diese Energieform, andernfalls ist sie endlich.

- ▶ Da es aber keine bekannte Zustandsgröße hinter der Wärmeform gibt, führte Clausius eine solche, Entropie genannt, als formalen integrierenden Faktor ein, was aber ein Verständnis dieser Größe sehr erschwert.

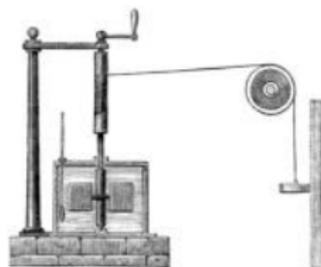
³oder Energieveränderungen durch andere in der Umgebung kontrollierbare Parameter, die M höher als 2-dimensional sein ließen

Axiomatische Thermodynamik

Adiabatische Erreichbarkeit

In der der axiomatischen Thermodynamik geht man anders vor und knüpft an die Erfahrung der Irreversibilität an und führt eine Ordnungsstruktur auf der Mannigfaltigkeit der Gleichgewichtszustände M ein.

- ▶ Ein Zustand Y heißt von einem Zustand X **adiabatisch erreichbar** wenn ein realer Prozess von X nach Y verläuft, der **in der Umgebung keine Änderung hinterlässt außer einer möglichen mechanischen Arbeit, die man sich als **Veränderung der Lage eines Gewichtes im Schwerfeld** vorstellen darf.** Das präzisiert unsere frühere sorglose Bezeichnung "von alleine".



Axiomatische Thermodynamik

- ▶ Sind zwei Zustände X und Y wechselseitig adiabatisch erreichbar, so heißen sie **adiabatisch äquivalent**

$$X \sim Y. \quad (4)$$

Ist Y aus X adiabatisch erreichbar, aber nicht umgekehrt X aus Y , so sagt man, dass X **adiabatisch vor Y liegt**,

$$X \ll Y. \quad (5)$$

- ▶ Es wird nun die Existenz einer Zustandsvariablen $S(X)$, **Entropie des Zustandes X** , postuliert, die diese Ordnungsrelation in die reellen Zahlen transformiert: **Liegt X adiabatisch vor Y**

$$X \ll Y \quad (6)$$

so folgt, dass **die Entropie zunimmt von X zu Y** :

$$S(X) < S(Y). \quad (7)$$

Axiomatische Thermodynamik

- ▶ Die Wärmeform kann dann mit Hilfe dieser neben dem Volumen als vom Volumen unabhängigen zweiten Zustandsvariablen S so geschrieben werden.

$$\delta Q = \frac{\partial E}{\partial S} dS \quad (8)$$

- ▶ Die entsprechende partielle Ableitung wird als nun abgeleitete Zustandsgröße **Temperatur T genannt**,

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} ; \delta Q = T dS . \quad (9)$$

- ▶ Wärmeänderung und Entropieänderung treten immer zusammen auf. **Zu einer bestimmten Entropieänderung gibt es bei hohen Temperaturen mehr Wärmeänderung als bei niedrigen Temperaturen**

Axiomatische Thermodynamik

Zunächst möchte ich Beispiele für adiabatische Erreichbarkeit geben und dann etwas zur eindeutigen Konstruierbarkeit der Entropiefunktion.

- ▶ Wir betrachten drei wohlbekannte Zustände von Wasser bei Normaldruck:
X: 1 kg Eis am Schmelzpunkt ;
Y: 1kg Wasser am Gefrierpunkt ;
Z: 1kg Wasser am Siedepunkt.
- ▶ Durch mechanisches Bearbeiten kann man das Eis zu Wasser schmelzen, aber nicht umgekehrt das Wasser zu Eis wandeln (Salz darf nicht verwendet werden, weil es keine rein mechanische Änderung wäre). Durch einen Gewichtsantrieb könnte ein Heizstab betrieben werden, der das Wasser am Gefrierpunkt zum Sieden bringt, aber nicht umgekehrt siedendes Wasser abkühlt, ohne dass sich die Umgebung verändert. Deshalb gilt

$$X \ll Y \ll Z. \quad (10)$$

Axiomatische Thermodynamik

- ▶ Wir betrachten zwei wohlbekannte Zustände bei gleicher Temperatur und Normaldruck:
A: 1/2 l Wasser separiert von 1/2 Liter reinem Alkohol ;
B: 1l Schnaps zu 50 % Alkohol.
- ▶ Durch mechanisches Rühren kann man Wasser und Alkohol zu 50 % Schnaps vermischen, aber der umgekehrte Vorgang ist nicht durch eine Apparatur möglich, die nur von einem Gewicht angetrieben keine Veränderung in der Umgebung verursacht. Daher gilt hier

$$A \ll B. \quad (11)$$

Axiomatische Thermodynamik

Theorem von Lieb und Yngvason: Die Entropiefunktion lässt sich eindeutig⁴ definieren, wenn man folgende Axiome postuliert.

- ▶ Die Relation \sim ist reflexiv, $X \sim X$
- ▶ Die adiabatische Erreichbarkeit ist transitiv: Wenn Z aus Y und Y aus X adiab. erreichbar, dann auch Z aus X .
- ▶ Konsistenz bei zusammengesetzten Systemen: (Y, Y') ist aus (X, X') adiab. erreichbar, wenn das einzeln auch der Fall war.
- ▶ Skalierbarkeit: Mit $t > 0$ gilt tY ist von tX adiab. erreichbar, wenn es Y aus X war.
- ▶ Additivität: $X \sim (tX, (1-t)X)$
- ▶ Stabilität: Y ist aus X adiab. erreichbar, wenn im Limes verschwindend kleiner ϵ Erweiterungen $(Y, \epsilon Z_0)$ aus $(X, \epsilon Z_1)$ erreichbar ist.
- ▶ Stets Vergleichbarkeit: Für je zwei Zustände ist die adiabatische Erreichbarkeit eindeutig entscheidbar.

⁴bis auf die Einheiten und eine additive Konstante

Axiomatische Thermodynamik

Nach den obigen Axiomen ist die Entropie dann bei Vorgabe einer Skala, $S(X_0) = 0$ und $S(X_1) = 1$ zu vorgegebenen Markerzuständen $X_0 \ll X_1$, eindeutig bestimmt als

$$S(X) := \max \{t : X \text{ aus } ((1-t)X_0, tX_1) \text{ adiab. erreichbar}\} \quad (12)$$

Die so definierte Entropie ist dann

- ▶ monoton: aus $X \ll Y$ folgt $S(X) < S(Y)$, Gleichheit bei \sim .
- ▶ additiv: $S((X, Y)) = S(X) + S(Y)$ und extensiv:
 $S(tX) = tS(X)$,
- ▶ konkav: $S(tX + (1-t)Y) \geq tS(X) + (1-t)S(Y)$.

Axiomatische Thermodynamik

Zum Schluss möchte ich noch ein paar Anwendungen der axiomatischen Thermodynamik beleuchten.

- ▶ Die spezifische Wärme bei festem V lässt sich über die Entropie generieren:

$$c_V := \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T}. \quad (13)$$

Man kann sagen, dass die Entropie in Abwesenheit mechanischer Arbeit die Erzeugende der spezifischen Wärme in Bezug auf logarithmische Temperaturänderungen ist. Ist die spezifische Wärme selber nur vernachlässigbar temperaturabhängig, ist eine Entropieänderung bei gleichbleibendem Volumen gegeben als spezifische Wärme mal dem Logarithmus des Temperaturverhältnisses,

$$S_2 - S_1 = c_V \cdot \ln(T_2/T_1) \quad (14)$$

- ▶ Mit Hilfe empirischer Zustandsgleichungen für ideale Gase lässt sich die Entropie Messgrößen wie Volumen und Temperatur besser zuordnen.

Axiomatische Thermodynamik

Aus den Zustandsgleichungen

$$E(V, T) = aT \quad ; \quad p(V, T) = b \frac{T}{V} \quad (15)$$

mit Konstanten a, b folgt aus

$$dE = adT = TdS - pdV \quad (16)$$

die Entropiebilanz

$$dS = a \cdot d \ln T + b \cdot d \ln V \quad (17)$$

$$S_2 - S_1 = a \cdot \ln(T_2/T_1) + b \ln(V_2/V_1) \quad (18)$$

Daraus folgt eine konstante Wärmekapazität c_V bei stets festem V , $c_V = a$. Es folgt auch, dass es bis zu $T = 0$ keine solchen idealen Gase mit konstantem c_V geben kann. S würde divergieren, anstatt auf einem niedrigsten Wert sättigen (3. Hauptsatz). Diese Unmöglichkeit der konstanten spezifischen Wärme war historisch ein Hauptweg zur Quantentheorie.

Axiomatische Thermodynamik

Eine Formulierung des zweiten Hauptsatzes mit Hilfe der Entropie:
Im System kann spontan Entropie produziert werden:

$$TdS > \delta Q = dE + pdV \quad (19)$$

Das erlaubt einfache Schlussfolgerungen für die Abläufe von Prozessen:

- ▶ Es ist $dS > 0$ bei fester Energie und festem Volumen und strebt einem maximalem Wert (dort $dS = 0$) zu.
- ▶ Bei fester Entropie und festem Volumen gilt $dE < 0$ und die Energie strebt einem Minimum (dort $dE = 0$) zu.
- ▶ Durch Wechseln der Variablen und Legendre-Transformation findet man andere geeignete Thermodynamische Potentiale mit Extremaleigenschaften. Zum Beispiel gilt $dF < 0$ für die freie Energie $F = E - TS$ bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur. Sie strebt dann einem Minimum zu. Beachte, dass diese zeitlich ordnenden Aussagen über thermodynamische Prozesse keine expliziten zeitlichen Abläufe beschreiben wie es Bewegungsgleichungen tun.

Die Entstehung thermodynamischer Gesetze

Martin Janßen

Januar 2021

Inhaltsverzeichnis der Vorlesungen

I. Einleitung

II. Historischer Abriss

III. Axiomatische Thermodynamik

IV. Gleichgewichtsstatistik

V. Quantendynamik offener Systeme

Inhalt der aktuellen Vorlesung

IV. Gleichgewichtsstatistik

IV. Gleichgewichtsstatistik

Bisher haben wir erfahren, dass

- ▶ die Entropie S die zeitlich ordnende thermodynamische Zustandsgröße eines thermodynamischen Systems ist. Sie quantifiziert auf extensive Weise den Unterschied in der adiabatischen Erreichbarkeit¹

$$S(Y) - S(X) > 0 \quad (1)$$

falls X adiabatisch vor Y liegt.

- ▶ Sie generiert gleichzeitig die spezifische Wärme bei festgehaltenem Volumen durch Variation von Temperaturverhältnissen

$$c_V = \frac{\partial S}{\partial \ln T} \quad (2)$$

Die Irreversibilität der Naturvorgänge wird durch die Entropie quantifiziert, aber nicht erklärt. Es wird beschrieben, nicht erklärt, dass Irreversibilität mit Wärmephänomenen einhergeht.

¹ Y wird ohne Veränderung der Umgebung aus X erreicht, lediglich eine mechanische Energiezufuhr über ein Gewicht im Schwerfeld darf herangezogen werden

Gleichgewichtsstatistik

Bisher haben wir keine mikroskopische Vorstellung, wie man die Entropie und damit auch die Temperatur mit den individuellen Eigenschaften der Konstituenten des Thermodynamischen Systems verknüpft. Bei der Energie ist das einfach. Die thermodynamische Energie ist einfach der Mittelwert über die Energie, die sich als Summe aller Energien der Konstituenten und deren Wechselwirkungsenergien ergibt. Obwohl die Entropie auch additiv in einem System ist, das sich in bereits makroskopische Teilsysteme zerlegt denken lässt, geht der Versuch ins Leere, sie auf individuelle Eigenschaften zurückzuführen. Dies ist die wichtigste Erkenntnis aus dem statischen Zugang: **Die Entropie (und damit auch die Temperatur) ist eine kollektive Größe, die auf der individuellen Ebene der Konstituenten gar nicht existiert.** Dieser Qualitätssprung vom Einzelnen zum Kollektiv wird verkürzt aber prägnant im Slogan Philip Andersons erfasst:

More is different

¹².

²PW Anderson: More is different, Science Vol. 177, p393, 1972

<https://science.sciencemag.org/content/177/4047/393/tab-pdf>

Gleichgewichtsstatistik

Als eine kollektive und intensive Größe wird die **Verteiltheit** der Gesamtenergie über die mikroskopischen Zustände der beteiligten N Konstituenten gewählt. Diese Größe wird ebenso wie die Gesamtenergie selbst als **Mittelwert** über einen geeignet großen Zeitraum zu betrachten sein, um Kontakt mit der Thermodynamik zu bekommen, die keine zeitlich schwankenden Größen kennt. Der makroskopische Charakter hilft sehr, denn die relativen Schwankungen additiver Größen werden nach dem **Gesetz der großen Zahlen** vernachlässigbar klein werden:

Abweichungsquadrate $\langle \delta E^2 \rangle (N)$ und Mittelwerte $\langle E \rangle (N)$

skalieren mit N , die relativen Schwankungen $\frac{\sqrt{\langle \delta E^2 \rangle (N)}}{\langle E \rangle (N)}$ gehen wie $1/\sqrt{N}$ gegen 0 für riesige N

Gleichgewichtsstatistik

Es wird weiterhin vorausgesetzt, nicht dynamisch bewiesen, dass ein makroskopisches System nach einer charakteristischen Relaxationszeit in einen stationären **Gleichgewichts-Zustand** übergeht, wobei die Verteilung der mikroskopischen Energien E_k des Gesamtsystems über den Zeitraum, der für den Prozess als Auflösungszeitskala charakteristisch ist, jederzeit durch eine **stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung** $P(E_k)$ mit sehr hoher Genauigkeit vorhergesagt werden könnte. Die Energien E_k stammen dabei aus einem schmalen Bereich um die mittlere Energie E , wobei die Schmalheit ΔE mit der praktischen Auflösungsgrenze von E identifiziert werden kann.

Gleichgewichtsstatistik

Um diese Annahmen an der Alltagserfahrung zu plausibilisieren, denken Sie an folgendes Beispiel: Eine Kiste mit 10.000 Würfeln werde schwungvoll auf dem Boden ausgekippt. Nach einer kurzen Zeit kommen alle Würfel zum Liegen. Als Makroobservable E diene uns die Häufigkeit k die Zahl 3 oben zu finden. Trotz der nicht genauen Vorhersagbarkeit der Lage einzelner Würfel erwartet man, dass das Ergebnis sehr gut durch eine Binomialverteilung $P_{N=10.000, p=1/6}(E = k)$ beschrieben wird mit Erwartungswert $10.000/6 \approx 1667$ und relativer Schwankung von $\sqrt{5/10.000} \approx 2,24\%$. Diese Verteilung kann ihrerseits sehr genau durch eine Gauss-Verteilung mit genau diesen beiden Parametern (Mittelwert und Schwankung) approximiert werden. Sie würde die tatsächliche Häufigkeit der vorgefundenen Zahl sehr gut prognostizieren und bei vielfacher Wiederholung würde sich die Verteilung der Resultate sehr gut durch diese Gauss-Verteilung approximieren lassen.

Gleichgewichtsstatistik

Eine Gauss-Verteilung ist tatsächlich auch durch ein Verteiltheitsargument ausgezeichnet: Zu vorgegebenem Mittelwert und vorgegebener Schwankung ist die Verteiltheit bei der Gauss-Verteilung am größten von allen denkbaren Verteilungen. Als Verteiltheit bzw. als **Informationsentropie** S einer Verteilung $P(E_k)$ definieren wir nach Boltzmann, Gibbs und Shannon

$$S := - \sum_{k=1}^{\Omega} P(E_k) \cdot \ln P(E_k) = - \langle \ln P(E) \rangle . \quad (3)$$

S hat die folgenden definierenden Eigenschaften: (1) Sie gibt bis auf einen Faktor $\ln(2)$ **bei einer Gleichverteilung** die Anzahl an bits, um Ω darzustellen, nämlich $\log_2 \Omega$. Das ist auch **die Zahl an Ja/Nein** Fragen, die man stellen müsste, um einen von Ω vielen Zuständen in Erfahrung zu bringen. (2) Für genügend statistisch unabhängige Teilsysteme ist die Verteilung ein Produkt der Verteilungen der Einzelsysteme und demnach deren **Entropie additiv**. Bei einer **singulären Verteilung** ist $S = 0$ und bei einer **Gleichverteilung absolut maximal mit** $S = \ln \Omega$.

Gleichgewichtsstatistik

An der Definition ist schon ersichtlich, dass die **Entropie** keine Observable des Systems wie die Energie E ist, sondern **eine Meta-Observable**, eben **die Verteiltheit von E** . Je stärker die Energie über die möglichen Werte verteilt ist desto kleiner sind typische Werte von $P(E_k)$ und folglich desto größer wird S . Für individuelle Systeme mit einzelnen festen Werten von E macht die Größe gar keinen Sinn.

Ohne eine explizite Dynamik zu benutzen, kann man nun wie in der Thermodynamik die Entropie als zeitlich ordnende Größe verwenden und wie beim Beispiel der Würfelmühle gute Prognosen der Erwartungswerte von Observablen des Systems machen, indem man die **Gleichgewichts-Verteilung bestimmt als diejenige, die unter Vorgabe von Rahmenbedingungen die Entropie maximiert**.

Gleichgewichtsstatistik

Das Konstruktionsverfahren geht so: Auf dem Raum aller Verteilungen von Ω vielen Werten $\{P_k\}_{k=1,\dots,\Omega}$ mit $P_k \in [0; 1]$ soll die Entropie S maximal sein unter den Nebenbedingungen fix vorgegebener Erwartungswerte von endlich vielen bestimmten Observablen $A^{[l]}$ des Typs

$$\langle A^{[l]} \rangle = \sum_k P_k A_k^{[l]}, \quad (4)$$

Die notwendige Bedingung eines lokalen Extremums lässt sich mit der **Methode der Lagrange-Multiplikatoren** formulieren, die Variation $\delta \left(S - \sum_l \lambda_l \langle A^{[l]} \rangle \right)$ muss verschwinden. Die Werte der **Lagrange-Parameter** λ_l werden im Nachhinein durch die Vorgabe der Erwartungswerte $\langle A^{[l]} \rangle$ bestimmt. Daraus resultiert die Kandidatensuche mit

$$\frac{\partial S}{\partial P_k} - \sum_l \lambda_l A_k^{[l]} = -(\ln P_k + 1) - \sum_l \lambda_l A_k^{[l]} = 0. \quad (5)$$

Gleichgewichtsstatistik

Der Kandidat für eine maximale Entropieverteilung lässt sich demnach so schreiben

$$P_k = \frac{1}{Z} e^{-\sum_l \lambda_l A_k^{[l]}}, \quad (6)$$

wobei Z als einer der festzulegenden Parameter in dieser Schreibweise als **Zustandssumme** bezeichnet wird, da die **Wahrscheinlichkeitsnormierung**, $\sum_k P_k = 1$, diese Namensgebung rechtfertigt:

$$Z = \sum_k e^{-\sum_l \lambda_l A_k^{[l]}}. \quad (7)$$

Wichtige Beispiele sind die **kanonischen Verteilungen**.

- ▶ Falls nur die Normierung $A^{[1]} = 1$ vorgegeben ist, folgt, dass die Gleichverteilung $P_k = 1/\Omega$ die Verteilung zu (absolut) maximaler Entropie ist. Sie heißt mikrokanonische Verteilung.

Gleichgewichtsstatistik

- Falls neben der Normierung $A^{[1]} = 1$ noch der Mittelwert der Energie $A^{[2]} = E$ vorgegeben ist, folgt, dass die kanonische Verteilung

$$P_k = \frac{1}{Z_{\text{kan}}} e^{-\beta E_k} \quad (8)$$

die Verteilung zu maximaler Entropie bei vorgegebener mittlerer Energie $\langle E \rangle$ ist. Für ein stabiles lokales Maximum muss $\beta \geq 0$ sein.

- Falls neben der Normierung $A^{[1]} = 1$ noch der Mittelwert der Energie $A^{[2]} = E$ und der Mittelwert der Teilchenzahl $A^{[3]} = N$ vorgegeben ist, folgt, dass die großkanonische Verteilung

$$P_k = \frac{1}{Z_{\text{gkan}}} e^{-\beta(E_k - \mu N_k)} \quad (9)$$

die Verteilung zu maximaler Entropie bei vorgegebener mittlerer Energie $\langle E \rangle$ und mittlerer Teilchenzahl $\langle N \rangle$ ist. ³

³Prüfen Sie die Aussage zur maximalen Entropie der Gauss-Verteilung

Gleichgewichtsstatistik

In der **mikrokanonischen Verteilungssituation** ist die **Gesamtenergie** E **fix** bis auf die Auflösungsgenauigkeit ΔE , was schon zu einer aberwitzig großen Zahl Ω von Vielteilchenzuständen führt bei einem makroskopischen Volumen V (z.B. cm^3) und makroskopischen Teilchenzahlen N (z.B. 10^{23}). Die Entropie wird somit eine Funktion der makroskopischen Variablen E, V, N , wobei wir N im Folgenden unterdrücken.

$$S(E, V) = \ln \Omega(E, V) = \ln Z_{\text{mikan}}(E, V). \quad (10)$$

Als intensive Größe Temperatur T definiert man wie in der Thermodynamik

$$\frac{1}{T(E, V)} := \frac{\partial S(E, V)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial E}. \quad (11)$$

Da die Auflösungsgenauigkeit ΔE keine praktikabel zugängliche Größe ist, ist die mikrokanonische Verteilung zwar für theoretische Überlegungen, aber kaum für praktische Anwendungen geeignet.

Gleichgewichtsstatistik

In der **kanonischen Verteilungssituation** ist die Energie nicht als schwankungsfrei angenommen, lediglich ihr Mittelwert ist fixiert. Die Zustandsumme ist $Z_{\text{kan}}(\beta, V) = \sum_k e^{-\beta E_k}$ und die mittlere Energie ist darstellbar als

$$E = \langle E \rangle = \frac{\partial}{\partial(-\beta)} \ln Z_{\text{kan}} \quad (12)$$

und die Entropie ergibt sich als

$$S = -\frac{1}{Z_{\text{kan}}} \sum_k e^{-\beta E_k} (-\ln Z_{\text{kan}} - \beta E_k) = \ln Z_{\text{kan}} + \beta E. \quad (13)$$

Es folgt durch Kettenregel (zur Übung!), dass der Lagrange Parameter zur Vorgabe der mittleren Energie gerade die inverse Temperatur ist,

$$\frac{1}{T} = \beta \quad (14)$$

und somit $S(T, V) = E(T, V)/T + \ln Z_{\text{kan}}(T, V)$ gilt.

Gleichgewichtsstatistik

Mit der letzten Gleichung lässt sich der **negative Logarithmus der kanonischen Zustandssumme als die thermodynamische Freie Energie** des Systems identifizieren,

$$F(T, V) := -\ln Z_{\text{kan}}(T, V) = E(T, V) - TS(T, V) \quad (15)$$

- ▶ **Damit gewinnt man alle thermodynamischen Gesetze zurück.** Die thermodynamischen Potentiale der mikrokanonischen Verteilung $S(E, V)$ und der kanonischen Verteilung $F(T, V)$ sind direkt mit den Zustandssummen der Verteilungen verknüpft und bringen den kollektiven makroskopischen Charakter sehr gut zum Ausdruck.
- ▶ **Zusätzlich** hat man ein **konstruktives Verfahren**, um Zustandsgleichungen zu gewinnen. Ich verweise für z.B. eine Berechnung der freien Energie eines idealen Gases und der daraus resultierenden idealen Gasgleichung auf z.B. Landau-Lifschitz Bd. 5 S. 114ff.

Gleichgewichtsstatistik

- ▶ **Außerdem** findet man die Legendre-Transformationen der Thermodynamik in einer fundierteren und erweiterten Version wieder. So lässt sich die großkanonische Zustandssumme als eine zunächst diskrete Laplace Transformierte der kanonischen Zustandssumme interpretieren,

$$Z_{\text{gkan}}(T, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_{\text{kan}}(T, V, N). \quad (16)$$

Für solche Transformationen gilt: Sind die Funktionen, hier $Z_{\text{kan}}(N)$, stark gepeakte Funktionen, so sind die Logarithmen der Zustandsgleichungen durch einfache Legendre-Transformationen verknüpft. Bei Gauss-artigen Funktionen und im Kontinuumsmlimes für N gilt das exakt⁴, aber bei Abweichungen davon ist das eine Näherung in der Güte $1/\sqrt{N}$ in der mittleren Teilchenzahl N . Eine gut lesbare Diskussion dieser Tatsache findet man im Buch von Römer und Filk über Statistische Mechanik, VCH, 1994.

⁴Die Summe wird zum Gauss-Integral

Gleichgewichtsstatistik

Die Gleichung (16) stellt auch heraus, dass man für endlich kleine Systeme aus den verschiedenen Verteilungen zunächst abweichende Werte für die thermodynamischen Potentiale finden würde, je nachdem, ob man sie direkt über die Verteilung zu ihren natürlichen Variablen berechnet hat oder über eine Legendre Transformation aus einem anderen Thermodynamischen Potenzial. Denn die Legendre Transformation ist dann nur eine Näherung, während (16) die exakte Beziehung der verschiedenen Thermodynamischen Potentiale beschreibt.

Die Thermodynamischen Beziehungen gelten dann nicht mehr bei sehr kleinen Systemen während im Limes makroskopischer Systeme die Abweichung von Thermodynamischen Beziehungen vollständig vernachlässigbar ist- ein sehr befriedigendes Resultat der Gleichgewichtsstatistik.

Gleichgewichtsstatistik

Eine Warnung sei ausgesprochen: Der Ansatz mit maximaler Entropie ist sehr elegant, aber mit Vorsicht zu genießen, da er (1) das Verhalten mit der Zahl der Konstituenten N gar nicht thematisiert und (2) weil die Dynamik dahinter ungeklärt bleibt. Seine Tragweite ist tatsächlich nur im Nachhinein am Erfolg festzumachen.

Den Übergang von mikrokanonischer Verteilung zu kanonischer Verteilung versteht man besser, wenn man die Situation eines Systems betrachtet, das sich in einem sogenannten Wärmebad befindet. Das schauen wir uns als Nächstes an.

Die Entstehung thermodynamischer Gesetze

Martin Janßen

Januar 2021

Inhaltsverzeichnis der Vorlesungen

I. Einleitung

II. Historischer Abriss

III. Axiomatische Thermodynamik

IV. Gleichgewichtsstatistik

V. Quantendynamik offener Systeme

Inhalt der aktuellen Vorlesung

V. Quantendynamik offener Systeme

V. Quantendynamik offener Systeme

Bisher haben wir erfahren:

- ▶ die Entropie S quantifiziert den Unterschied in der adiabatischen Erreichbarkeit¹

$$S(Y) - S(X) > 0 \quad (1)$$

falls X adiabatisch vor Y liegt.

- ▶ Sie generiert gleichzeitig die spezifische Wärme bei festgehaltenem Volumen durch Variation von Temperaturverhältnissen

$$c_V = \frac{\partial S}{\partial \ln T} \quad (2)$$

¹ Y wird ohne Veränderung der Umgebung aus X erreicht, lediglich eine mechanische Energiezufuhr über ein Gewicht im Schwerfeld darf herangezogen werden

Quantendynamik offener Systeme

- ▶ Im Rahmen der Gleichgewichtststatistik wird die Entropie als Verteiltheit der Energie interpretierbar.
Ihre informationstheoretische Definition als Meta-Observable lautet für eine Verteilung $\{P_k\}_{k=1\dots\Omega}$

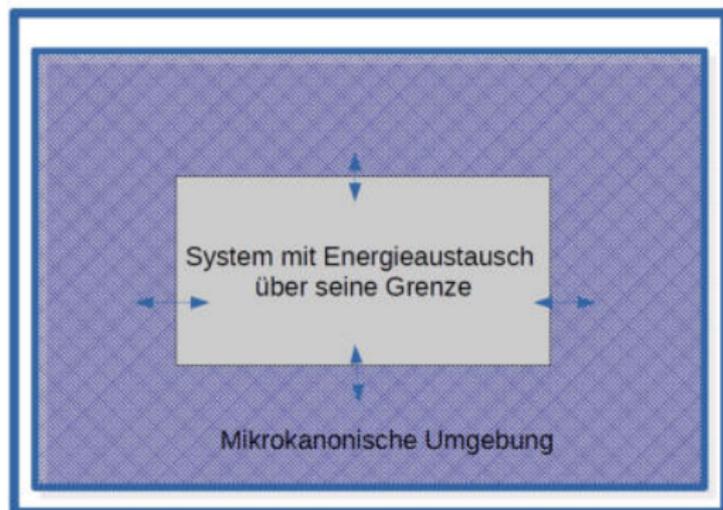
$$S := - \sum_{k=1}^{\Omega} P_k \cdot \ln P_k = - \langle \ln P \rangle . \quad (3)$$

- ▶ Die Irreversibilität der Naturvorgänge wird durch die Zunahme der Entropie bis zum stationären Maximalwert quantifiziert, aber nicht erklärt.
- ▶ Für ein Gleichgewichtssystem mit **Vorgabe der mittleren Energie E** über die **von außen kontrollierbare Temperatur T** ist die Verteilung die kanonische Verteilung der Energiezustände E_k

$$P(E_k) = \frac{\exp - (E_k/T)}{Z_{\text{kan}}} . \quad (4)$$

Quantendynamik offener Systeme

Bevor wir eine echte Dynamik offener Quantensysteme betrachten, schauen wir uns als **offenes System** ein **System in einem äußeren Wärmebad** aus der Sicht der Gleichgewichtsstatistik an. Das umgebende Wärmebad ist mikrokanonisch. Es kann Energie mit den System austauschen und tauscht nach außen keine Energie aus.



Kein Energieaustausch der Umgebung nach außen

Quantendynamik offener Systeme

Das Bad sei dabei so robust gegen den Einfluss des Systems, dass es selber gut in einer mikrokanonischen Verteilung ist,

$$P_{\text{Bad}} = \frac{1}{\Omega_{\text{Bad}}} = e^{-S_{\text{Bad}}}, \quad (5)$$

weil die mikrokanonische Entropie $S = \ln \Omega$ ist. Weiter sei es so robust, dass die Verteilung der Gesamtenergie E des Gesamtsystems separiert in Badverteilung und Systemverteilung

$$P_{\text{gesamt}}(E) = P_{\text{Bad}}(E - E_k) \cdot P_{\text{sys}}(E_k), \quad (6)$$

wobei die Gesamtenergie E sich aus Badenergie und fluktuierender Systemenergie E_k zusammensetzt. Daher können wir für die Verteilung der Systemenergien schreiben

$$P_{\text{sys}}(E_k) = P_{\text{gesamt}}(E) \cdot e^{S_{\text{Bad}}(E - E_k)}. \quad (7)$$

Quantendynamik offener Systeme

Im Hinblick auf die Systemenergie E_k ist die Gesamtenergie eine Konstante, weshalb der erste Faktor in (7) als Konstante zu sehen ist. Da die Systemenergie E_k auch viel kleiner als die Gesamtenergie sein wird, bietet sich eine Entwicklung an,

$$S_{\text{Bad}}(E - E_k) = S_{\text{Bad}}(E) - S'_{\text{Bad}}(E) \cdot E_k + \frac{1}{2} S''_{\text{Bad}}(E) \cdot (E_k)^2 + \dots \quad (8)$$

Die Ableitung in der linearen Ordnung ist gerade die inverse Badtemperatur $T^{-1} = S'_{\text{Bad}}(E)$ und die Bedingung, dass die zweite Ordnung bereits vernachlässigbar gegen die lineare Ordnung ist, lautet:

$$\left| \frac{\partial T^{-1}}{\partial E} \cdot (E_k)^2 \right| \ll T^{-1} \cdot E_k, \quad (9)$$

was man kurz fassen kann als

$$\left| \frac{\partial \ln T(E)}{\partial E} \right| \ll \left| \frac{1}{E_k} \right|. \quad (10)$$

Quantendynamik offener Systeme

Der Logarithmus der Badtemperatur muss also eine schwächere Änderungsrate mit der Gesamtenergie haben als die inverse Systemenergie. Das lässt sich immer dann erreichen, wenn das Bad eine riesige Zahl an Konstituenten N hat, denn die Gesamtenergie E wird extensiv mit N zunehmen und die Temperatur intensiv bleiben, so dass die linke Seite von (10) mit wachsendem N beliebig klein gegen die von N unabhängige inverse Systemenergie gemacht werden kann.

Wenn also das Bad makroskopisch $N \rightarrow \infty$ wird, ist die kanonische Verteilung für das System eine perfekte Näherung mit durch das Bad vorgegebener Temperatur T ,

$$P_{\text{sys}}(E_K) = \frac{e^{-E_k/T}}{Z}. \quad (11)$$

Quantendynamik offener Systeme

Übrigens:

Dass sich in einem System im thermodynamischen Gleichgewicht nur eine Temperatur einstellen kann, wenn man lange genug wartet, liegt an der Extremaleigenschaft der Entropie im Gleichgewicht für das Gesamtsystem.

Bei zwei Teilsystemen in unabhängigen Gleichgewichten mit $E_1 + E_2 = E$ und additiver Entropie (wegen der Unabhängigkeit) $S = S_1 + S_2$, folgt für extremale Entropie hinsichtlich der Variation der Energie eines Teilsystems, z.B. $E_1 = E - E_2$,

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = 0 \longrightarrow \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}. \quad (12)$$

Analoge Aussagen gelten auch für Druck und chemisches Potential im thermodynamischen Gleichgewicht. Wie sich dynamisch die Temperaturen und Drücke und chemischen Potenziale ausgleichen, wird hierbei natürlich nicht beschrieben.

Quantendynamik offener Systeme

Es ist nun sehr interessant zu erfahren, dass es dynamische Gleichungen für Verteilungsfunktionen gibt, die stationäre Lösungen vom Typ der mikrokanonischen oder kanonischen Verteilungen haben. Das sind die sogenannten

Master-Gleichungen zu stochastischen Markov Prozessen.

Das ist schon lange bekannt und wir geben hier eine kurze Darstellung. Jede Bewegungsgleichung für eine Verteilungsfunktion muss die Erhaltung der Gesamtwahrscheinlichkeit $\sum_k P_k = 1$ gewährleisten. Deshalb muss eine Bewegungsgleichung folgende Struktur haben

$$\dot{P}_k(t) = \sum_{n \neq k} I_{kn}(t) \quad (13)$$

mit Wahrscheinlichkeitsströmen (kurze: Ströme) I_{kn} ² die $\sum_{n \neq k} I_{kn} = 0$ erfüllen müssen.

²Positive Ströme von n nach k erhöhen die Wahrscheinlichkeit bei k .

Quantendynamik offener Systeme

Als Markov Prozesse werden solche Prozesse bezeichnet, bei denen die **Dynamik zeitlich lokal bleibt und die Ströme ein lineares Funktional der Verteilungen** selbst sind,

$$I_{kn}(t) = w_{kn}P_n(t) - w_{nk}P_k(t), \quad (14)$$

und als Gewinn minus Verlust gelesen werden können und die w_{kn} als **nicht-negative Übergangsraten** von n nach k gedeutet werden können. Das führt zu geschlossenen Bewegungsgleichungen für die Verteilung, die **zwangsläufig irreversibel** sind, denn eine Umkehrung der zeitlichen Lösungen ist ausgeschlossen, da zu jeder vorgefundenen Verteilung die Ströme als Funktionale davon eindeutig sind; sie lassen sich nicht umkehren. Mathematisch bildet die Markov-Dynamik eine Halbgruppendedynamik und keine Gruppendedynamik, da die Inversen nicht wieder Bestandteil der Dynamik sind.

Quantendynamik offener Systeme

Markov Prozesse werden ausführlich im Buch von van Kampen behandelt: *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, Elsevier, 2004. Ich möchte hier einige allgemeine Ergebnisse wiedergeben.

- ▶ Die **Master-Gleichungen haben** bis auf besondere Ausnahmen **eindeutige stationäre Lösungen**. Liegen keine Ströme mit der Außenwelt vor, so nennen wir sie Gleichgewichtslösungen P_{eq} .
- ▶ Die sogenannte **relative Entropie** $S_{\text{rel}} := \sum_k P_k \cdot \ln \frac{P_k}{P_{k\text{eq}}}$ **nimmt monoton ab** mit der Zeit, bis P_{eq} erreicht und $S_{\text{rel}} = 0$ ist
- ▶ Die Stationaritätsbedingung lautet dabei wegen (13) und (14):

$$\sum_{n \neq k} w_{kn} P_n(t) - w_{nk} P_k(t) = 0. \quad (15)$$

Quantendynamik offener Systeme

Die Übergangsrates w_{kn} kann als bedingte Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen der Konfiguration k zu einem einen Zeitschritt Δt späteren Zeitpunkt gesehen werden, wenn zuvor die Konfiguration n vorlag, geteilt durch Δt . Das Produkt $w_{kn}P_n(t)$ kann entsprechend als Verbundwahrscheinlichkeit der Konfiguration n zum Zeitpunkt t und der Konfiguration k zum Zeitpunkt $t + \Delta t$, geteilt durch Δt , angesehen werden. Bei dem Produkt $w_{nk}P_k(t)$ ist es eine Verbundwahrscheinlichkeit mit einer vertauschten Reihenfolge der Zeiten. In einem stationären Fall sind hingegen die beiden Verbundwahrscheinlichkeiten nur noch durch das Vorzeichen von Δt unterschieden. Ist der zugrundeliegende Prozess **mikroskopisch in einem Zeitschritt reversibel (Mikroreversibilität)**, sind diese Verbundwahrscheinlichkeiten gleich und die Master-Gleichung ist termweise Null. Treffenderweise spricht man dann von **detailed balance (detailliertes Gleichgewicht)**,

$$w_{kn}P_n - w_{nk}P_k = 0. \quad (16)$$

Quantendynamik offener Systeme

Die stationäre Lösung lässt sich dann gewinnen, indem man alle P_k durch einen, z.B. P_0 , ausdrückt und anschließend P_0 durch Normierung bestimmt.

$$P_{kst} = \frac{w_{k0}}{w_{0k}} P_{0st} . \quad (17)$$

Handelt es sich bei den Konfigurationen um Energieniveaus eines offenen Systems mit mikroreversibler Hamiltonischer Dynamik, so erlaubt die Gleichung (17) eine **Berechnung des Gleichgewichtszustandes aus dem Verhältnis der Übergangsraten.**

In einem energetisch isolierten System sind die Übergangsraten innerhalb der Energieschale alle gleich (sowohl nach Fermis Goldener Regel als auch nach dem Ignoranzprinzip), $w_{kn} = \text{konstant}$, und man erhält die **mikrokanonische Gleichverteilung,**

$$P_{keq} \equiv 1/\Omega(E) . \quad (18)$$

Quantendynamik offener Systeme

In einem System in einem Wärmebad ist es die definierende Eigenschaft des Wärmebades, dass die Übergangsrate in einen energetisch höheren Zustand um den Boltzmannfaktor der Energiedifferenz kleiner ist als der umgekehrte Prozess und man erhält für die stationäre Verteilung die kanonische Verteilung. Die Bedingungen an das Wärmebad sind genau die gleichen wie weiter oben diskutiert, damit man das Verhältnis der Übergangsraten als Boltzmannfaktor begründen kann,

$$\frac{w_{n0}}{w_{0n}} = ce^{-(E_n - E_0)/T}, \quad (19)$$

mit einer Konstanten c , die nicht von den Energieniveaus E_n abhängt. Nur dann folgt für das System aus der Mastergleichung mit Mikroreversibilität die kanonische Gleichgewichtsverteilung,

$$P_{keq} = e^{-\beta E_k/T} / Z. \quad (20)$$

Quantendynamik offener Systeme

Wie kommt man in offenen Systemen aus den bekannten Bewegungsgleichungen der Physik zu irreversiblen Bewegungsgleichungen, deren stationäre Lösungen durch die Detailed Balance Bedingung (16) erfasst werden können?

Dazu gehen wir von der **allgemeinsten Bewegungsgleichung für abgeschlossene Vielteilchen-Quantensysteme** aus, der **von-Neumann Gleichung** für die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators $\rho(t)$ des abgeschlossenen Systems.

In einer endlichen Basis des Hilbertraumes des Systems ist der Dichteoperator eine nicht-negative, hermitesche und normierte Matrix, die folgende Interpretation erlaubt:

- ▶ Die Diagonalelemente ρ_{nn} sind nicht negative Wahrscheinlichkeiten den Quantenzustand n im Zustand ρ als zutreffend vorzufinden.
- ▶ Die Außerdiagonalelemente ρ_{kn} sind komplexe Zahlen, die in Kombination mit den Elementen der Hamilton Matrix H_{kn} des Systems die Ströme der Wahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen Zuständen beschreiben.

Quantendynamik offener Systeme

Diese **Ströme sind gerade KEIN Funktional der Wahrscheinlichkeiten und deshalb kann die Quantendynamik reversibel sein**. Sie ist es in der von Neumann Formulierung, die eine Verallgemeinerung der Schrödinger Gleichung ist. Sie lautet:

$$\dot{\rho}(t) = -iL\rho(t) = -i [H, \rho(t)] \quad (21)$$

und explizit als Bewegungsgleichung der Wahrscheinlichkeiten

$$\dot{\rho}_{kk}(t) = \sum_{n_n \neq k} I_{kn}(t) \quad (22)$$

mit

$$I_{kn}(t) = 2 \operatorname{Im} (H_{kn} \rho_{nk}) = -I_{nk}(t) . \quad (23)$$

Als Übung kann man zeigen, dass **die Entropie der Verteilung ρ_{kk} nach der von Neumann Gleichung zeitlich konstant bleibt**.

Quantendynamik offener Systeme

Wir gehen nun zu einem offenen System über:

- ▶ Die Variablen des Systems sind mit vielen Umweltvariablen gekoppelt.
- ▶ **System und Umwelt bilden gemeinsam ein abgeschlossenes System** mit einer von Neumann-Dynamik.

Man kann sich dann die Frage stellen, wie denn eine **effektive Dynamik** der Systemvariablen aussieht, wenn man über die Umweltvariablen in einem bestimmten Sinne mittelt. Dazu gibt es zwei technische Ansätze, die dieses Problem lösbar machen. Ihre Kombination ist mein Beitrag zu dem Thema der Vorlesung.³

(1) Die Projektor Technik (Nakajima-Zwanzig)

(2) Die Methode der Laplace Transformation

Die technischen Details der Projektor Technik würden den Rahmen dieser Vorlesung sprengen. Das gemeinsame Resultat kann aber plausibilisiert werden.

³M.J. On Generated Dynamics for Open Quantum Systems: Spectral Analysis of Effective Liouville, arXiv:1707.09660 [quant-ph] (2017) und M.J., Equation of Motion for Open Quantum Systems incorporating Memory and Initial Correlations, arXiv:1810.06458 [quant-ph] (2018)

Quantendynamik offener Systeme

Zur Projektor-Technik (1) gebe ich nur folgende Hinweise: Man reduziert den Dichteoperator des Gesamtsystemes, ρ_{tot} genannt, durch Projektionsoperatoren, die vermöge eines Skalarproduktes auf dem Raum der Dichteoperatoren des Gesamtsystems definiert werden können, auf einen relevanten niedrigdimensionalen Anteil, ρ genannt, der dann nur für Observablen des interessierenden Systems definiert ist, aber für diese zunächst die gleichen Erwartungswerte erzeugt wie der ursprüngliche Dichteoperator des Gesamtsystems. Es werden dabei zunächst alle Details unverändert übernommen.

(2) Die Methode der Resolventen : Jede lineare Differentialgleichung des Typs

$$\dot{f} = -iLf \quad (24)$$

hat die formale Lösung

$$f(t) = e^{-iLt} f(0) \quad (25)$$

auch wenn L ein linearer Operator ist, der auf f wirkt.

Quantendynamik offener Systeme

Die Gleichung (25) gibt den Gruppencharakter der Dynamik wieder, d.h. durch mehrfache Multiplikation in kleinen Zeitschritten entwickelt man sich immer weiter vorwärts in der Zeit oder genauso gut rückwärts in der Zeit, solange L reelle Eigenwerte (Eigenfrequenzen) hat. Die charakteristischen Eigenwerte kann man auf elegante Weise mit Hilfe einer Laplace Transformation an den Polen der zu L gehörigen Resolvente $[z - L]^{-1}$ studieren:

$$f(z) := \int_0^{\infty} dt e^{izt} f(t) = i [z - L]^{-1} f(0), \quad (26)$$

Am Ende der Berechnung von Eigenwerten kann man wieder zu der t -Abhängigkeit über die Lage der Pole der Resolventen zurücktransformieren.

$$f(t) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty+i0+}^{\infty+i0+} dz e^{-izt} [z - L]^{-1} f(0). \quad (27)$$

Quantendynamik offener Systeme

Die Kombination beider Methoden gipfelt in der Erkenntnis, dass die Gleichung (26) auch nach der Projektion auf den relevanten Anteil des Dichteoperators die Struktur einer Resolventen-Gleichung beibehält mit effektivem Operator $L(z)$ und modifiziertem Anfangswert. Die z -Abhängigkeit des effektiven Operators spiegelt Gedächtnis-Effekte wieder, die in der effektiven Dynamik auch zu erwarten sind. Die Gleichung für den Dichteoperator des Systems lautet dann

$$\rho(z) = i [z - L(z)]^{-1} \rho_0(z). \quad (28)$$

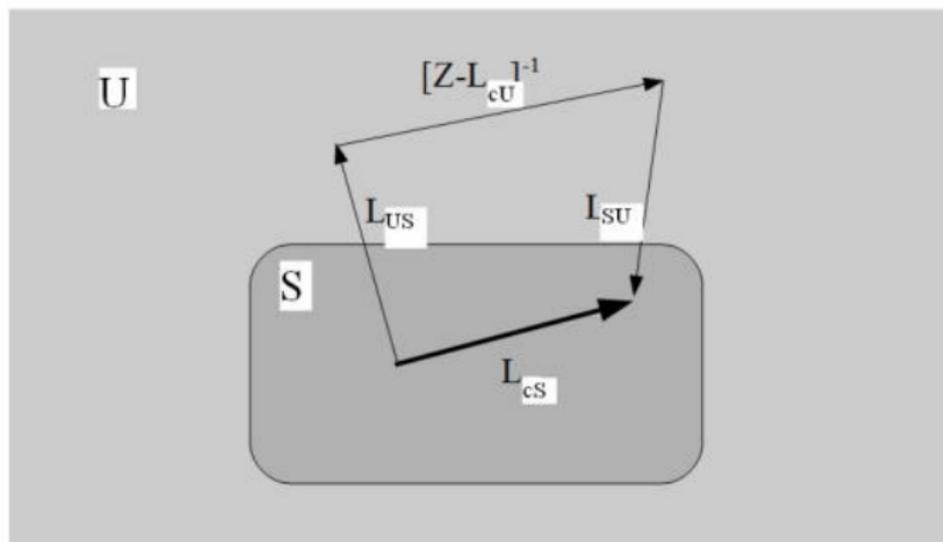
Der effektive Dynamik Operator (effektiver Liouville genannt) hat die folgenden Bestandteile

$$L(z) = L_{cS} + L_{SU} [z - L_{cU}]^{-1} L_{US}. \quad (29)$$

L_{cS} entspricht der Dynamik eines abgeschlossenen Systems ohne Umwelt und L_{SU} bzw L_{US} sind Kopplungsoperatoren zwischen System und Umwelt und $[z - L_{cU}]^{-1}$ ist die Resolvente eines abgeschlossenen Umweltsystems.

Quantendynamik offener Systeme

Diese Anteile lassen sich so plausibilisieren: Prozesse im offenen System bestehen aus **direkten Prozessen ohne Umweltbeteiligung** (L_{cS}) und **indirekten Prozessen**, die durch Hüpfen aus dem System (L_{US}) und Propagation im abgeschlossenen Umweltsystem ($[z - L_{cU}]^{-1}$) und Zurückhüpfen aus der Umwelt ins System (L_{SU}) bestehen.



Quantendynamik offener Systeme

Die **indirekten Prozesse sind durch folgende Zeitskalen bestimmt: Die Hüpfrate τ_{SU}^{-1} als eine inverse Zeitskala und die typische Schwingungsdauer T_U eines Prozesses in der Umgebung.**

Der modifizierte Anfangszustand $\rho_0(z)$ setzt sich aus dem direkten ρ_0 und einem indirekten Anteil

$$\Delta\rho_0(z) = L_{SU} [z - L_{cU}]^{-1} \Delta\rho_0 \quad (30)$$

zusammen, der anfängliche Verschränkungen $\Delta\rho_0$ inklusive Gedächtniseffekte berücksichtigt. Die Gleichung (28) ist die allgemeinste und ohne bisherige Approximationen gültige Bewegungsgleichung in offenen Quantensystemen.

Quantendynamik offener Systeme

Der effektive Dynamik Operator $L(z)$ ist nicht länger Hermitesch, wie man an folgender Aufspaltung ablesen kann, wenn $z = \omega + i\epsilon$ gewählt wird:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} [z - L_{cU}]^{-1} = P [\omega - L_{cU}]^{-1} - i\pi\delta(\omega - L_{cU}), \quad (31)$$

wobei P für den Hauptwert bei einer Integration steht.

- ▶ Nun können wir den Phasenübergang mit spontaner Symmetriebrechung hin zur Irreversibilität erkennen:
- ▶ Der Imaginärteil mit der Delta-Funktion macht den anti-Hermiteschen Anteil der Resolvente und damit des effektiven Liouvilles aus.
- ▶ Solange die Umgebung selber durch endlich viele diskrete Eigenwerte charakterisiert ist, ist die Delta-Funktion nur auf einer Nullmenge von Eigenwerten der Umgebung nicht verschwindend und liefert keinen Beitrag. Die volle Reversibilität bleibt erhalten.

Quantendynamik offener Systeme

Aber: Wenn man **die Eigenwerte der Umgebung nicht auflösen kann** und sie durch eine kontinuierliche Dichte ersetzen muss, dann werden aus Summen über Delta-artige Beiträge ein Integral mit einer Delta-Funktion und einer kontinuierlichen Dichte. **Dann liefert der Imaginärteil einen endlichen Beitrag und die Reversibilität ist explizit gebrochen.** Mathematisch simuliert man diesen Übergang der mangelnden Auflösbarkeit, der schon in endlichen aber riesigen Systemen auftritt, durch den Limes zu unendlich großen Systemen, die es in der Realität nicht gibt. Dann entsteht der Symmetriebruch in diesem Limes als spontaner Symmetriebruch. In der Realität entsteht er, sobald sich die Unauflösbarkeit der Eigenfrequenzen des Umgebungssystems herausbildet und als Dichte strukturbildend im System über die typischen Zeitskalen τ_{SU} und τ_U Eingang findet. Der Anti-Hermitesche Anteil der Dynamik führt zu Relaxationen und die typische Relaxationszeit τ lässt sich abschätzen zu

$$\tau = \tau_{SU} * \frac{\tau_{SU}}{T_U} . \quad (32)$$

Quantendynamik offener Systeme

Wir studieren nun den stationären Grenzfall der Dynamik in offenen Quantensystemen. Eine geeignet glättende Grenzwertbetrachtung geht so:

$$f_\infty := \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \epsilon \int_0^\infty f(t) e^{-\epsilon t} dt \quad (33)$$

Das lässt sich über die Laplace Transformierte leicht so ausdrücken:

$$f_\infty = \lim_{z \rightarrow 0} -iz f(z) \quad (34)$$

Das wenden wir auf den Dichteoperator des offenen Systems an

$$\rho_\infty = \lim_{z \rightarrow 0} z [z - L(z)]^{-1} (\rho_0 + \Delta\rho_0(z)) \quad (35)$$

und schließen aus, dass $\Delta\rho_0(z)$ zufällige Singularitäten für $z \rightarrow 0^+$ hat.

II.1: Relaxation to a Stationary State in Open Systems

Der Langzeitlimes ist der $z \rightarrow 0$ Limes von $z/(z - L(z))$. Dieser Limes muss existieren, weil $L(0+)$ Null-Moden haben muss auf Grund der Wahrscheinlichkeitserhaltung.⁴

Wir führen den Projektor auf den Raum der Null-Moden von $L(0+)$ als $\Pi_{L(0+)}^0$ ein. Dann gilt:

$$\rho_\infty = \Pi_{L(0+)}^0 (\rho_0 + \Delta\rho_0(0+)) . \quad (36)$$

Außer in besonders präparierten Systemen ist der asymptotisch stationäre Zustand ρ_∞ sogar immer eindeutig.

⁴Für den Nachweis muss man Spuren der Matrizen betrachten und zwischen Rechts- und Linkseigenwerten unterscheiden, was hier zu weit führen würde.

Quantendynamik offener Systeme

Weil $L(0+)$ nicht mehr von der Frequenz ω abhängt, können wir das benutzen und damit eine Halbgruppe für die Zeitentwicklung definieren. Eine Gruppe ist nicht möglich auf Grund der Nicht-Hermiteschen Anteile.

Seit 1976 (Lindblad) weiß man, dass man $L(0+)\rho_\infty = 0$ so schreiben kann:

$$L(0+)\rho_\infty = [H, \rho_\infty] - i\Gamma\rho_\infty = 0, \quad (37)$$

mit H als effektiven **Hamiltonian** des offenen Systems und Γ als **Relaxator**, welcher nicht unbedingt hermitesch sein muss. Nun nehmen wir an, dass der stationäre Zustand ein Energie erhaltender Zustand ist innerhalb des Systems

$$[H, \rho_\infty] = 0, \quad (38)$$

Für solch einen Gleichgewichtszustand mit Energieerhaltung muss dann auch gelten

$$\Gamma\rho_\infty = 0. \quad (39)$$

Quantendynamik offener Systeme

Der stationäre Zustand kann dann diagonal in der Energiedarstellung gewählt werden. Wir bezeichnen die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten mit P_n . Für diese stationäre Verteilung P_n muss dann gelten

$$0 = \sum_n \Gamma_{rs,nn} P_n \quad \text{für alle } r, s. \quad (40)$$

Wir spezialisieren auf $r = s$ and nutzen noch einmal die Wahrscheinlichkeitserhaltung aus

$$0 = \sum_{n \neq r} \Gamma_{rr,nn} P_n + \Gamma_{rr,rr} P_r = \sum_{n \neq r} (\Gamma_{rr,nn} P_n - \Gamma_{nn,rr} P_r). \quad (41)$$

Wir teilen auf $W_{nr} := -\operatorname{Re} \Gamma_{nn,rr}$, $Y_{nr} := \operatorname{Im} \Gamma_{nn,rr}$ und finden

$$\sum_{n \neq r} W_{rn} P_n - W_{nr} P_r = 0, \quad (42)$$

$$\sum_{n \neq r} Y_{rn} P_n - Y_{nr} P_r = 0, \quad (43)$$

Quantendynamik offener Systeme

Gleichung (42) ist nun die gesuchte stationäre Version einer Master Gleichung, die wir schon kennen, um den irreversiblen Weg zu den Gleichgewichtszuständen der Gleichgewichtsstatistik mittels des Gleichverteilungsgesetzes durch Mikroreversibilität,

$$W_{rn}P_n - W_{nr}P_r = 0 \text{ for } r \neq n. \quad (44)$$

zu beschreiben.

Damit haben wir eine rationale Begründung der thermodynamischen Gesetze innerhalb der Theoretischen Physik gewonnen:

Fazit

Der nicht vernachlässigbare und im Detail unauflösbare Umgebungseinfluss führt in einem System zu einem relaxierenden Verhalten. Wenn im System die Energie erhalten bleibt und die Dynamik mikroreversibel ist, stellt sich nach einer charakteristischen Relaxationszeit ein Gleichgewichtszustand ein, der bei makroskopischen Systemen sehr genau durch eine der kanonischen Verteilungen beschrieben werden kann. Die Relaxationszeit kann abgeschätzt werden aus den typischen Kopplungsraten τ_{SU}^{-1} zwischen System und Umgebung und den typischen Schwingungsdauern T_U der Umgebung zu

$$\tau = \tau_{SU} \cdot \frac{\tau_{SU}}{T_U} . \quad (45)$$