

Skript zur  
Thermodynamik und Statistik

Sommersemester 2019  
Technische Universität Berlin



gehalten von  
PD Dr. Gernot Schaller

zuletzt aktualisiert: 29. Januar 2020

Die Vorlesung wird wöchentlich zweimal stattfinden, Mittwochs 12:15-13:45 Uhr und Freitags 10:15-11:45 Uhr im Hörsaal EW 203. Korrekturen und Vorschläge zur Verbesserung sollten an mich gerichtet werden, am besten per Email [gernot.schaller@tu-berlin.de](mailto:gernot.schaller@tu-berlin.de).

Die Studierenden sollten mit der Quantenmechanik grundlegend vertraut sein. Zur Vorlesung werden wöchentlich Übungsaufgaben ausgegeben (Freitag), welche innerhalb von 10 Tagen bearbeitet werden sollten (Stichtag: Montag 12:00 Uhr, Abgabe im Briefkasten im ER-Gebäude). Assistenten sind Dr. Javier Cerrillo, Felix Köster und Alexander Kraft.

Ein Skript wird online unter der Adresse

<http://www1.itp.tu-berlin.de/schaller/lectures.html>

zur Verfügung gestellt werden. Dieses Skript ist kein Originalwerk. Es basiert auf eigenen Vorlesungsmitschriften, anderen Skripten zur Thermodynamik (z.B. Skript Tobias Brandes) und Lehrbüchern.

Zum Selbststudium neben der Vorlesung werden – zusätzlich zum Skript – folgende Lehrbücher empfohlen:

- A. Sommerfeld
- W. Nolting
- W. Greiner
- N. Straumann
- H. B. Callen
- M. Bartelmann, B. Feuerbacher, T. Krüger, D. Lüst, A. Rebhan und A. Wipf



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Phänomenologische Thermodynamik</b>	<b>1</b>
1.1	Anmerkungen zur Geschichte . . . . .	1
1.2	Definitionen . . . . .	3
1.2.1	System und Bad . . . . .	3
1.2.2	Zustandsgrößen . . . . .	4
1.2.3	Zustandsänderungen und Prozessgrößen . . . . .	5
1.3	Das ideale Gasgesetz . . . . .	5
1.4	Arbeit . . . . .	6
1.5	Wärme . . . . .	7
1.6	Die Axiome der Thermodynamik . . . . .	9
1.6.1	Der nullte Hauptsatz . . . . .	9
1.6.2	Der erste Hauptsatz . . . . .	9
1.6.3	Der zweite Hauptsatz . . . . .	14
1.7	Eigenschaften der Entropie . . . . .	19
1.7.1	Wärmeleitung . . . . .	19
1.7.2	Mischungsentropie . . . . .	19
1.7.3	Konkavität der Entropie und Extremalprinzip . . . . .	20
1.8	Darstellungen der Thermodynamik . . . . .	21
1.8.1	Entropie-Darstellung . . . . .	21
1.8.2	Energie-Darstellung . . . . .	22
1.8.3	Thermodynamische Potentiale . . . . .	23
<b>2</b>	<b>Statistische Thermodynamik</b>	<b>25</b>
2.1	Besetzbare Mikrozustände . . . . .	25
2.1.1	Phasenraum . . . . .	25
2.1.2	Das ideale Gas: Abschätzung erreichbarer Zustände . . . . .	27
2.1.3	Arbeit und Wärme . . . . .	28
2.1.4	Wegfall von Zwangsbedingungen . . . . .	30
2.1.5	Gleichgewicht und Temperatur . . . . .	31
2.1.6	Entropie . . . . .	32
2.1.7	Entropie des idealen Gases . . . . .	32
2.2	Ensembles . . . . .	35
2.2.1	Das mikrokanonische Ensemble . . . . .	35
2.2.2	Das kanonische Ensemble . . . . .	37
2.2.3	Das großkanonische Ensemble . . . . .	39
2.2.4	Nutzung von Zustandssummen . . . . .	41
2.3	Anwendungen und Phänomene . . . . .	43
2.3.1	Der Gleichverteilungssatz . . . . .	43
2.3.2	Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	43
2.3.3	Kanonische Zustandssumme des harmonischen Oszillators . . . . .	46

2.3.4	Wärmekapazität von Festkörpern . . . . .	47
2.3.5	Wärmekapazität mehratomiger idealer Gase . . . . .	49
2.3.6	Die Virialentwicklung . . . . .	50
2.3.7	Die van-der-Waals Gleichung . . . . .	52
2.4	Spinsysteme . . . . .	57
2.4.1	Paramagnetismus lokalisierter magnetischer Momente . . . . .	57
2.4.2	Klassisches eindimensionales Ising-Modell . . . . .	59
2.4.3	Klassisches Curie-Weiss-Modell . . . . .	62
<b>3</b>	<b>Quantenstatistik</b>	<b>67</b>
3.1	Dichtematrix . . . . .	67
3.1.1	Entwicklungsgleichung für isolierte Systeme . . . . .	69
3.1.2	Entwicklungsgleichung beim Messprozess . . . . .	69
3.1.3	Allgemeinste Entwicklung . . . . .	70
3.1.4	Entropie . . . . .	71
3.1.5	Gibbs-Zustand . . . . .	72
3.1.6	Beispiel: Harmonischer Oszillator . . . . .	74
3.2	Quantengase . . . . .	75
3.2.1	Einschub: Vielteilchen-Leiteroperatoren . . . . .	75
3.2.2	Beispiel: Doppelquantenpunkt . . . . .	76
3.2.3	Nichtwechselwirkende Quantengase . . . . .	77
3.2.4	Fermionische Quantengase . . . . .	78
3.2.5	Bose-Einstein-Kondensation . . . . .	81
3.2.6	Das Planck'sche Strahlungsgesetz . . . . .	84
3.3	Quanten-Spin Modelle . . . . .	85
3.3.1	Quanten-Ising Modell . . . . .	86
3.3.2	Einschub: Drehimpulse kollektiver Spinmodelle . . . . .	91
3.3.3	Lipkin-Meshkov-Glick-Modell . . . . .	93
<b>4</b>	<b>Nichtgleichgewichts-Thermodynamik</b>	<b>97</b>
4.1	Ratengleichungen . . . . .	97
4.1.1	Allgemeine Eigenschaften . . . . .	97
4.1.2	Ableitung der Raten . . . . .	99
4.1.3	Thermodynamik von Ratengleichungen . . . . .	102
4.1.4	Beispiel: Stationärer Transport . . . . .	105
4.1.5	Beispiel: Ein elektronischer Maxwell-Dämon . . . . .	107
4.1.6	Beispiel: Drei-Terminal Kältemaschine . . . . .	113
4.2	Die Fokker-Planck-Gleichung . . . . .	114
4.2.1	Unterdämpfte Fokker-Planck-Gleichung . . . . .	115
4.2.2	Überdämpfte Fokker-Planck-Gleichung . . . . .	116
4.2.3	Verbindung zur Ratengleichung . . . . .	118
4.3	Quanten-Otto Kreisprozess . . . . .	119
4.3.1	Abgeschlossene (unitäre) Prozessschritte . . . . .	120
4.3.2	Offene (dissipative) Prozessschritte . . . . .	121
4.3.3	Prozessschritte im Kreisprozess . . . . .	121

# Kapitel 1

## Phänomenologische Thermodynamik

### 1.1 Anmerkungen zur Geschichte

Die Thermodynamik ist die Lehre von der Umwandlung von verschiedenen Formen von Energie. Sie entstand in ihrer modernen Formulierung aus dem Versuch, die Funktion von Wärmekraftmaschinen zu verstehen. Kennzeichnend ist insbesondere, dass sie darauf verzichtet, genau zu verstehen, wie die Energie zwischen ihren verschiedenen Formen umgewandelt wird. Sie versucht dahingegen, den thermodynamischen Zustand eines komplexen physikalischen Systems durch nur ganz wenige Größen – sog. Zustandsgrößen – zu charakterisieren. Die Revolutionen in der Physik, die Einführung der Quantenmechanik und der allgemeinen Relativitätstheorie haben daher der Thermodynamik nichts anhaben können, sie gilt in ihren Axiomen unverändert, dementsprechend gebührt ihr großer Respekt, was man z.B. am Zitat von Sir Arthur Eddington sehen kann:

*The law that entropy always increases – the Second Law of Thermodynamics – holds, I think, the supreme position among the laws of Nature. If someone points out to you that your pet theory of the universe is in disagreement with Maxwell's equations – then so much the worse for Maxwell's equations. If it is found to be contradicted by observation – well these experimentalists do bungle things sometimes. But if your theory is found to be against the second law of thermodynamics I can give you no hope; there is nothing for it but to collapse in deepest humiliation.*

Einige Meilensteine der phänomenologischen Thermodynamik waren:

- Schon im Altertum war bekannt, dass sich erwärmte Luft ausdehnt, und dass dies mit Maschinen nutzbar gemacht werden kann. Zum Beispiel beschrieb Heron von Alexandria vor 2000 Jahren schon eine einfache Wärmekraftmaschine, den sog. Heronsball, vgl. Abb. 1.1.
- Im 17. Jahrhundert entdeckten Robert Boyle und Edme Mariotte unabhängig voneinander, dass der Druck  $p$  und das Volumen  $V$  einer konstanten Stoffmenge bei konstanter Temperatur invers proportional zueinander sind

$$pV \Big|_{T=\text{const}} = \text{const.} \quad (1.1)$$

Zu einer quantitativen Wissenschaft wurde die Thermodynamik mit der Entwicklung von Messinstrumenten für Temperatur. Obwohl schon im Altertum bekannt war, dass das Volumen von Gasen von der Temperatur abhängt, wurde die relativ genaue Messung von Temperaturen erst durch das abgeschlossene Flüssigkeitsthermometer möglich, was erst um das 18. Jahrhundert erfolgte. Damit konnte man also auch die Temperaturabhängigkeit dieser Beziehung erforschen, und um 1800 wurde etabliert, dass bei konstantem



Abbildung 1.1: Abbildung eines Heronsballs. Unten befindet sich ein abgedichteter Wasserkessel, aus welchem durch eins der abgebildeten Rohre Wasserdampf in den Ball mit den zwei Düsen entweicht. Durch den Rückstoß beginnt sich der Ball zu drehen. Der sich drehende Ball wurde als Kuriosum gezeigt und hatte keinen praktischen Nutzwert. Quelle: Wikipedia.

Druck, Volumen und Temperatur zueinander proportional und auch bei konstantem Volumen, Druck und Temperatur proportional zueinander sind

$$\begin{aligned} V \Big|_{p=\text{const}} &\propto T, \\ p \Big|_{V=\text{const}} &\propto T. \end{aligned} \quad (1.2)$$

- Erst frühen 18. Jahrhundert wurden Dampfmaschinen in England und Frankreich benutzt. Die technische Nutzung von Wärmekraftmaschinen ergab sich erst durch die industrielle Revolution. Eine **Wärmekraftmaschine** ist eine periodisch arbeitende Maschine, welche in jedem Zyklus eine Wärmemenge aufnimmt und eine kleinere Wärmemenge abgibt und die Differenz als Arbeit abgibt. Um 1712 wurde die erste Dampfmaschine – konstruiert von Thomas Newcomen – in einem Kohlebergwerk in England installiert, mit einem mageren Wirkungsgrad von 0.5%. Sie wurde erst um 1776 zunehmend von den deutlich verbesserten Dampfmaschinen des James Watt verdrängt, welche bereits einen Wirkungsgrad von ca. 3% erreichten.
- Ein großer Schritt in der theoretischen Erklärung von Wärmekraftmaschinen wurde letztlich von Sadi Carnot vollzogen, welcher 1824 eine Schrift veröffentlichte, in der der zweite Hauptsatz der Thermodynamik im Wesentlichen formuliert wurde, wie später von Clausius erkannt wurde. Danach gab es eine Vielzahl von Entwicklungen, neue Arten von Wärmekraftmaschinen und thermodynamischen Kreisprozessen wurden erfunden und optimiert.
- Analog dazu erkannte man, dass man aus Temperaturdifferenzen nicht nur Arbeit extrahieren kann, sondern auch umgekehrt Arbeit investieren kann um Temperaturdifferenzen zu erzeugen, was im Kühlschrank benutzt wird. Moderne Varianten von Kühlschränken wurden ab 1834 kommerziell vermarktet. Ein Kühlschrank wiederum kann auch als Wärmepumpe verstanden werden. Durch die starke Konkurrenz anderer Heizsysteme werden Wärmepumpen allerdings erst seit der Neuzeit zum Heizen benutzt.

- Heutige Verbrennungsmotoren z.B. in Autos erreichen Effizienzen etwa 40%, in der Regel schlechter. Erste Verbrennungsmotoren gibt es seit 1867 (Diesel: 1893). Sie werden stetig verbessert, unterliegen aber denselben theoretischen Beschränkungen wie schon die Dampfmaschine (Carnot Wirkungsgrad).
- In quantenmechanischen Experimenten möchte man oft Grundzustände erreichen, d.h. Quantensysteme kühlen. Dies erfordert die Kopplung an ein Kühlsystem, welches das Quantensystem nicht zu sehr stört, in der Regel also ein weiteres Quantensystem. Ein wesentlicher Aspekt der Quantenthermodynamik sind daher z.B. die Konstruktion von Nanomaschinen, welche als Kühlschränke arbeiten können.

## 1.2 Definitionen

### 1.2.1 System und Bad

In der Thermodynamik haben sich Begrifflichkeiten entwickelt, welche zum Verständnis essentiell sind.

Grundlegend unterteilt man das gesamte Universum in ein **System** und **Reservoir (Bad)**, welche durch eine **Wand (Wechselwirkung)** miteinander gekoppelt sind. Die Unterscheidung zwischen System und Bad ist häufig willkürlich, und das Konzept der Wand legt fest, welche Art von Wechselwirkung (z.B. Energie- und/oder Teilchenaustausch) zwischen den beiden möglich ist. Die Aufteilung ist daher motiviert, dass nur Aussagen über das System getroffen werden sollen. Meist wird angenommen, dass das Bad durch die Präsenz des Systems kaum ändert. In der Regel ist daher das Bad als deutlich größer als das System angenommen, hierbei können mehrere Größenskalen iteriert werden, z.B.

- System=Bierhefe, Bad=Bierflasche
- System=Flasche mit Getränk, Bad=See
- System=See, Bad=Erde
- System=Erde, Bad=Galaxis

Die Wand ist – mikroskopisch gesehen – ein rein abstraktes Konzept, denn es gibt keine idealen Wände. Dennoch unterscheidet man zwischen verschiedenen Kopplungen, welche zu verschiedenen Arten von Wänden korrespondieren.

- Für ein **isoliertes System** können System und Bad weder Energie noch Masse miteinander austauschen.
- Für ein **geschlossenes System** können System und Bad zwar Energie, aber keine Masse austauschen.
- Bei einem **offenen System** können System und Bad sowohl Energie als auch Masse austauschen.

Insbesondere wird der **Zustand eines physikalischen Systems** beschrieben durch die Gesamtheit seiner Eigenschaften, welche zu seiner Abgrenzung von anderen Objekten nötig sind:

- In der Quantenmechanik erfordert dies

- mikroskopisch für ein isoliertes System die Angabe einer Wellenfunktion oder für ein nicht-isoliertes System die Angabe eines Dichteoperators, jeweils mit sehr vielen Freiheitsgraden
  - makroskopisch jeweils die Angabe einer Wellenfunktion (isoliertes System) oder eines Dichteoperators (offenes oder geschlossenes System) nur mit wenigen Freiheitsgraden (z.B. Bose-Einstein-Kondensat).
- In der klassischen Beschreibung hat man
    - entweder eine mikroskopische Beschreibung z.B. durch eine Verteilungsfunktion im Phasenraum mit sehr vielen Freiheitsgraden
    - oder eine makroskopische (thermodynamische) Beschreibung eines Systems mit vielen Freiheitsgraden durch nur ganz wenige Zustandsgrößen, z.B. Druck  $p$  und Volumen  $V$  und Temperatur  $T$  eines Gases. Dies funktioniert in der Regel mit einer großen Zahl  $N \gg 1$  von Molekülen sehr gut.

Wir werden uns zunächst für die klassische makroskopische Beschreibung interessieren, welche natürlich nur näherungsweise gelten kann. Später werden wir die Thermodynamik auch quantenmechanisch interpretieren.

Eine wichtige Rolle hierbei spielt der **Gleichgewichtszustand**. Gleichgewichtszustände ändern sich zeitlich nicht.

### 1.2.2 Zustandsgrößen

In der makroskopischen Thermodynamik versucht man, ein System mit möglichst wenigen **Zustandsgrößen** zu beschreiben. Kennzeichnendes Merkmal von Zustandsgrößen ist, dass Sie unabhängig vom Weg sind, auf welchem das System in diesen Zustand gelangt ist. Man unterscheidet grob zwischen **extensiven Zustandsgrößen** und **intensiven Zustandsgrößen**. Extensive Zustandsgrößen skalieren linear mit der Systemgröße (z.B. sind Volumen  $V$  und Teilchenzahl  $N$  extensiv). Intensive Zustandsgrößen skalieren nicht (z.B. Temperatur  $T$  und Druck  $p$ ).

Da die ersten Entdeckungen der Thermodynamik mit Gasen gemacht wurden, sind die einfachsten Zustandsgrößen historisch motiviert

- das Volumen  $V$  (extensiv)  
Klassisch ist das Konzept eines Volumens sehr einfach, quantenmechanisch aber nicht mehr so klar (unendliche Ausdehnung der Wellenfunktion).
- der Druck  $p$  (intensiv)  
Der Druck entspricht der senkrechten Kraftkomponente pro Fläche, welche auf eine Fläche (Wand eines Gefäßes) wirkt. Für ein isoliertes System, welches durch eine Wand bei  $\mathbf{r}$  begrenzt ist, wird die Änderung der inneren Energie verknüpft mit dem Druck über

$$dU = -\mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = -\frac{\mathbf{F}}{A} A d\mathbf{r} = -pdV. \quad (1.3)$$

- die Teilchenzahl  $N$  (extensiv)  
Konzeptionell ist diese Zustandsgröße sehr einfach, historisch aber sehr schwierig, da der Teilchenbegriff (Atome, Moleküle) bis Anfang des 20. Jhds umstritten war. In der Chemie wird daher häufig die Molzahl  $n$  verwendet, verknüpft mit der Teilchenzahl über die Avogadro-Konstante

$$N_A \approx 6.02214076 \cdot 10^{+23} \text{ Teilchen/mol}. \quad (1.4)$$

- die Temperatur  $T$  (intensiv)  
Konzeptionell ist diese Zustandsgröße schwieriger, sie kann postuliert werden (Nullter Hauptsatz), über andere Zustandsgrößen wie die Entropie  $S$  oder die Änderung der inneren Energie definiert werden  $T = \frac{\partial U}{\partial S}$ . Historisch wird Sie mit der Volumenänderung eines Mediums verknüpft (Thermometer).

### 1.2.3 Zustandsänderungen und Prozessgrößen

Unter **Prozessen** versteht man (idealisierte) Übergänge zwischen thermodynamischen Zuständen. Man unterscheidet

- **adiabatische** Prozesse: kein Wärmeaustausch mit der Umgebung
- Prozesse, bei welchen eine Zustandsgröße konstant gehalten wird, z.B.
  - **isotherme** Prozesse: konstante Temperatur, System ist in ständigem Kontakt mit einem Wärmereservoir
  - **isobare** Prozesse: konstanter Druck
  - **isochore** Prozesse: konstantes Volumen
  - **isentropische** Prozesse: konstante Entropie
- **reversible** Prozesse: jederzeit umkehrbar. Die Zustandsänderung verläuft in unendlich kleinen Schritten (oder hinreichend langsam), so dass sich das System immer im Gleichgewicht befindet. In Zustandsdiagrammen sind reversible Prozesse immer durch kontinuierliche Kurven gekennzeichnet. Ihr Gegenteil sind dann **irreversible Prozesse**.

Im Gegensatz zu Zustandsgrößen hängen **Prozessgrößen** vom Weg ab, auf welchem ein bestimmter Zustand erreicht wurde. Ein Beispiel hierfür sind z.B. die Konzepte von Arbeit und Wärme, welche wir später diskutieren werden. Auch mathematisch lassen sich Zustands- und Prozessgrößen voneinander unterscheiden: Die infinitesimalen Änderung von Zustandsgrößen lassen sich als totale Differentiale schreiben, die infinitesimalen Änderungen von Prozessgrößen nicht.

## 1.3 Das ideale Gasgesetz

Robert Boyle (1662) und Edme Mariotte (1676) etablierten empirisch unabhängig voneinander, dass der Druck der meisten Gase bei konstanter Temperatur  $T$  und konstanter Stoffmenge  $n$  invers proportional zum Volumen ist

$$p \propto \frac{1}{V} \quad : \quad T = \text{const}, n = \text{const}. \quad (1.5)$$

Joseph Gay-Lussac (1802) fand empirisch, dass das Volumen der meisten Gase bei konstantem Druck proportional zur Temperatur ist

$$V \propto T \quad : \quad p = \text{const}, n = \text{const}. \quad (1.6)$$

Daraus sieht man schon, dass es einen Nullpunkt der Temperatur geben muss.

Heute werden diese empirischen Sachverhalte mit der **Zustandsgleichung des idealen Gases** zusammengefasst

$$pV = Nk_B T = nRT. \quad (1.7)$$

Hierbei bezeichnet  $N$  die Anzahl der Teilchen (z.B. Moleküle oder Atome) im Volumen  $V$  und

$$k_B \approx 1.38066488 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (1.8)$$

die **Boltzmann-Konstante**. Alternativ lässt sich dies auch durch die **universelle Gaskonstante**

$$R = k_B N_A \approx 8.3145 \text{ J/(mol K)} \quad (1.9)$$

und die Stoffmenge  $n = N/N_A$  in mol ausdrücken, wobei

$$N_A = 6.02214129 \cdot 10^{+23} \text{ Teilchen/mol} \quad (1.10)$$

die **Avogadro-Konstante** ist.

Reale Gase sind nicht ganz ideal. Ihre Abweichung vom idealen Gas kommt durch Wechselwirkungen zwischen den Atomen zustande, welche sich bei zunehmender Dichte verstärkt auswirken. Es ist daher zweckmäßig, eine Entwicklung nach Potenzen der Dichte  $N/V$  anzusetzen

$$pV = Nk_B T \left[ c_1 + \frac{N}{V} c_2 + \left( \frac{N}{V} \right)^2 c_3 + \dots \right]. \quad (1.11)$$

Die Koeffizienten  $c_i$  ergeben sich aus den Wechselwirkungen zwischen den Atomen und heißen **Virialkoeffizienten**. Insbesondere hat man für das ideale Gas einfach  $c_1 = 1$  und  $c_{i \geq 2} = 0$ . Ein wichtiges Modellsystem für reale Gase ist die **Zustandsgleichung des van-der-Waals Gases**

$$\left[ p + a \left( \frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - Nb) = Nk_B T \quad (1.12)$$

mit Konstanten  $a$  und  $b$ . Sie wurde 1873 durch van-der-Waals aufgestellt (Nobelpreis 1910) und kann Phasenübergänge beschreiben.

## 1.4 Arbeit

Es ist leicht einzusehen, dass die Arbeit  $dW$ , welche ein Gas in einem Behälter (z.B. ein Kolben) beim Druck  $p$  und einer Volumenänderung  $dV$  leistet, gegeben ist durch

$$dW = p dV. \quad (1.13)$$

Hier schreiben wir  $\vec{d}$  statt  $d$ , weil es sich formal mathematisch gesehen um inexacte Differentiale handelt. Dies liegt daran, dass im Unterschied zu Druck und Volumen die Arbeit eine **Prozessgröße** ist, d.h. ihr Wert hängt von dem Weg ab, welcher zu dieser Zustandsänderung geführt hat. Andere Schreibweisen hierfür sind  $\vec{d}W = \delta W = d'W$ . Mathematisch gesehen handelt es sich hierbei um **unvollständige Differentiale** (auch: **inexacte Differentiale**). Ein vollständiges (exaktes) Differential einer Funktion  $F(x, y)$  berechnet sich zu

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy \equiv A(x, y) dx + B(x, y) dy, \quad (1.14)$$

und es gilt immer

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}. \quad (1.15)$$

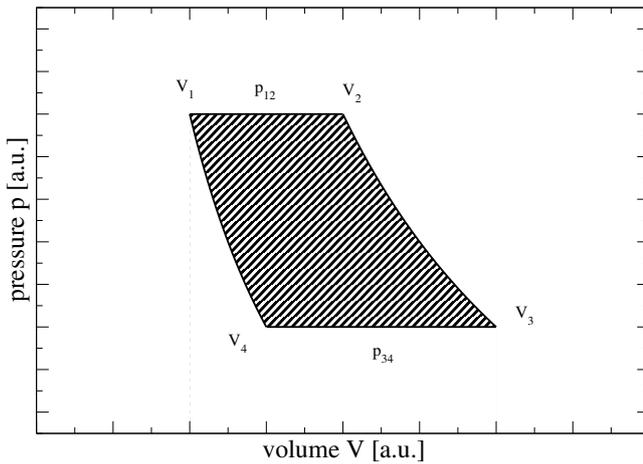


Abbildung 1.2: Typisches  $p - V$ -Diagramm (auch: Indikatordiagramm) einer Wärmekraftmaschine, welches zyklisch in der Reihenfolge  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  durchlaufen wird. Das geschlossene Integral  $\oint p(V)dV$  entspricht der umschlossenen Fläche.

Das Integral eines vollständigen Differentials ist demzufolge immer unabhängig vom Weg, äquivalent schreibt man

$$\oint dF = 0. \quad (1.16)$$

Im Gegensatz dazu gilt für ein unvollständiges Differential, dass das Integral wegabhängig ist, und entsprechend geschlossene Integrale nicht verschwinden.

Stellt man einen thermodynamischen Kreisprozess z.B. den einer Wärmekraftmaschine in einem  $p - V$ -Diagramm dar, ergibt sich damit die gesamte Arbeit pro Zyklus über

$$\Delta W = \oint dW = \oint p(V)dV. \quad (1.17)$$

Dies ist gerade die vom Kreisprozess umschlossene Fläche, vgl. Abb. 1.2.

Dass die Arbeit gegeben ist durch die im  $pV$ -Diagramm (auch: **Indikatordiagramm**) umschlossene Fläche, ist unabhängig davon, ob während eines Zyklus das Arbeitsmedium gewechselt wird oder nicht, z.B. können die Isobaren in Abb. 1.2 realisiert werden durch Anschluss an Hochdruck und Niederdruck-Kessel, vgl. Abb. 1.3.

## 1.5 Wärme

Historisch betrachtet herrschte die Vorstellung, dass Wärme ein Stoff sei. Heute wissen wir, dass Wärme nur eine andere Form von Energie ist. Empirisch ließ sich beobachten, dass sich die Temperatur von Stoffen bei Zufuhr der gleichen Wärmemenge unterschiedlich ändert. Insbesondere bei Gasen hängt die Änderung der Temperatur dann auch noch stark davon ab, ob man bei diesem Prozess den Druck oder das Volumen konstant hält.

Die **spezifische Wärme** oder **Wärmekapazität**  $c$  bestimmt, wie sich die Temperatur eines Gases (oder einer Flüssigkeit) ändert, wenn eine gegebene Wärmemenge  $\Delta Q_{V/p}$  zugegeben wird. Um eine stoffspezifische Größe zu bekommen separiert man die Masse ab

$$\Delta Q_V = mc_V \Delta T, \quad \Delta Q_p = mc_p \Delta T, \quad (1.18)$$

die Wärmekapazitäten haben also die Einheit  $\text{J}/(\text{kg K})$ . Analog kann man auch in Mol rechnen

$$c_V^{\text{mol}} = \frac{m}{N} N_A c_V, \quad c_p^{\text{mol}} = \frac{m}{N} N_A c_p, \quad (1.19)$$

die **molare Wärmekapazität** hat dann die Einheit  $\text{J}/(\text{mol K})$  und es gilt

$$\Delta Q_V = nc_V^{\text{mol}} \Delta T, \quad \Delta Q_p = nc_p^{\text{mol}} \Delta T. \quad (1.20)$$

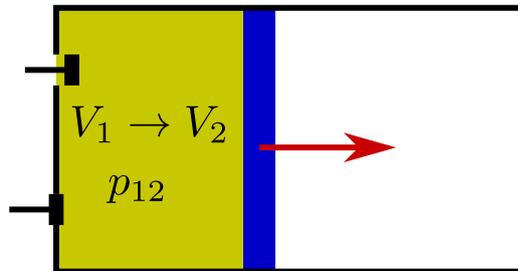
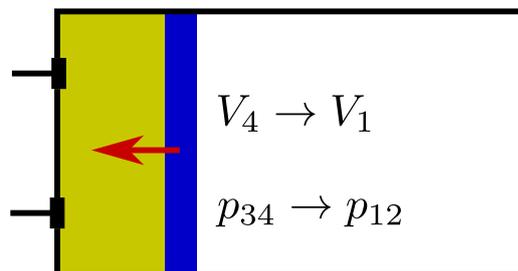
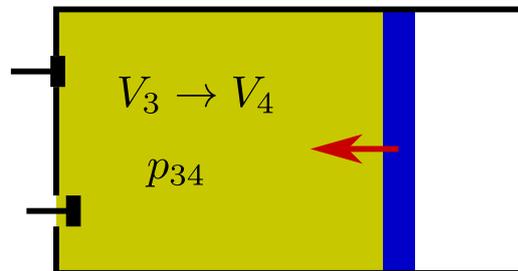
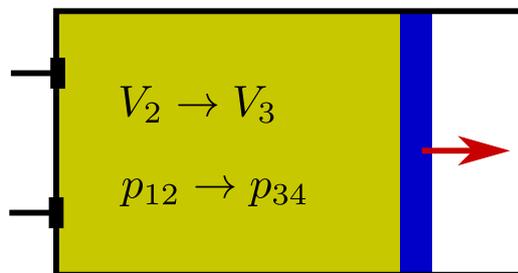


Abbildung 1.3: Arbeitszyklen eines strömenden Arbeitsmediums. Im ersten Schritt drückt einströmendes Gas den Kolben nach rechts, wodurch der Vorgang in guter Näherung isobar ist. Nachdem das Einlassventil geschlossen wurde, dehnt sich das Gas weiter aus, der Vorgang ist in guter Näherung adiabatisch (ohne Wärmeaustausch). Das Auslassventil wird im dritten Schritt geöffnet, während sich die Bewegung des Kolbens – getrieben in der Regel durch ein Schwungrad – umkehrt (isobare Kompression). Im letzten Schritt wird das Auslassventil wieder geschlossen, das verbleibende Gas wird weiter komprimiert, getrieben durch das Schwungrad (adiabatische Kompression). In den ersten beiden Schritten verrichtet das System Arbeit, in den letzten beiden Schritten muss Arbeit am System verrichtet werden, die im  $pV$ -Diagramm umschlossene Fläche ist die resultierende verrichtete Arbeit, vgl. Abb. 1.2.



Insbesondere definiert man die Einheit der Wärme über einen vorgegebenen Stoff: Die Wärmemenge, welche 1g Wasser bei Normaldruck von 14.5 auf 15.5 Grad Celsius erwärmt, heißt eine **Kalorie**.

## 1.6 Die Axiome der Thermodynamik

Im Wesentlichen basiert die ganze Thermodynamik auf drei Axiomen, welche historisch motiviert von Null beginnend nummeriert werden.

### 1.6.1 Der nullte Hauptsatz

Dieser definiert den Begriff der Temperatur und des Gleichgewichts.

**Box 1 (Nullter Hauptsatz)** *Jedem physikalischen System wird eine Temperatur zugeordnet. Zwei Systeme befinden sich genau dann im **thermischen Gleichgewicht**, wenn ihre Temperaturen gleich sind.*

Schon seit dem Altertum war jedoch bekannt, dass Stoffe bei Kälte oder Wärme ihr Volumen ändern. Insbesondere wurde die Messung einer Temperatur zu einer quantitativen Wissenschaft, als im 18. Jahrhundert der Übergang zu geschlossenen Flüssigkeitsthermometern erfolgte. Die bedeutendsten heute noch benutzten Temperaturskalen: Celsius, Fahrenheit, Kelvin, lassen sich empirisch definieren. Insbesondere werden wir die **Kelvin-Skala** benutzen, deren Einheit, das Kelvin definiert ist als der 273,16 Teil der Temperatur des Tripelpunktes des Wassers. Hier bedeutet Tripelpunkt, dass alle drei Phasen: Eis, Wasser und Wasserdampf dauerhaft nebeneinander existieren können. Der absolute Nullpunkt liegt hier bei Null Grad Kelvin, tiefere Temperaturen können nicht erreicht werden.

Nimmt man an, dass die spezifische Wärme bei konstantem Volumen konstant ist, ergibt sich die Mischungstemperatur einfach nur durch das gewichtete Mittel der Einzeltemperaturen: Für zwei thermisch isolierte Systeme mit Anfangstemperaturen  $T_1$  und  $T_2$  und Massen  $m_1$  und  $m_2$  ergibt sich aus der Energieerhaltung (Arbeit wird keine verrichtet)

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = m_1 \int_{T_1}^T c_V^1(T') dT' + m_2 \int_{T_2}^T c_V^2(T') dT' \\ &= m_1 c_V^1 (T - T_1) + m_2 c_V^2 (T - T_2), \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$T = \frac{m_1 c_V^1 T_1 + m_2 c_V^2 T_2}{m_1 c_V^1 + m_2 c_V^2}. \quad (1.22)$$

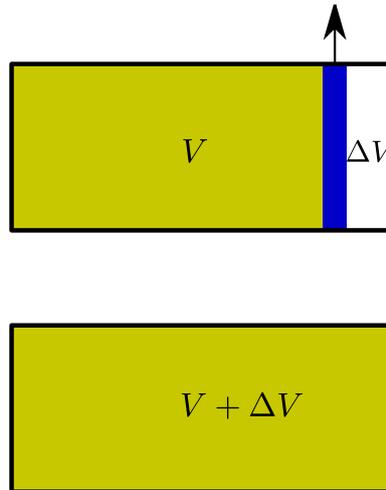
Wenn die Kapazitäten auch noch gleich sind, weil z.B. die Medien identisch sind, sind also nur die Massen  $m_i$  für die Mischungstemperatur relevant.

### 1.6.2 Der erste Hauptsatz

Dieser konkretisiert die Energieerhaltung.

**Box 2 (Erster Hauptsatz)** *Jedem thermodynamischen System wird eine **innere Energie**  $U$  als Zustandsgröße zugeordnet. Die innere Energie kann sich ändern entweder durch die Zufuhr*

Abbildung 1.4:  
Überströmversuch von Gay-Lussac. Die Trennwand wird senkrecht herausgezogen, so dass keine Arbeit verrichtet wird (alternativ kann auch ein Ventil geöffnet werden). Da das System thermisch isoliert ist, bleibt die innere Energie konstant. Man misst keine Temperaturänderung, trotz der offensichtlichen Volumenänderung.



*von Wärme oder das Verrichten von Arbeit, was für die infinitesimale Änderung der inneren Energie bedeutet*

$$dU = dQ - dW, \quad (1.23)$$

*mit hinzugeführten Wärme  $dQ$  und der vom System an der Umgebung verrichteten Arbeit  $dW$ .*

Die innere Energie ist nur bis auf eine Konstante definiert. Insbesondere ist sie eine Zustandsgröße, so ist es z.B. unerheblich, ob die innere Energie durch Zufuhr von Wärme oder durch Verrichten von Arbeit am System erzeugt wurde.

Eine andere Formulierung des ersten Hauptsatzes ist: Es lässt sich kein **Perpetuum mobile erster Art** konstruieren. Dies ist eine periodisch arbeitende Maschine, welche während eines Umlaufs nichts tut außer Energie abzugeben (reale Wärmekraftmaschinen z.B. nehmen Wärme auf und verrichten mit einem Teil davon Arbeit).

### Überströmversuch von Gay-Lussac

Wählt man für das ideale Gas bei festgehaltener Teilchenzahl  $N$  das Volumen  $V$  und die Temperatur  $T$  als Zustandsgrößen, schreibt man für das vollständige Differential der inneren Energie allgemein

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT, \quad (1.24)$$

wobei der Index an den Klammern kennzeichnet, dass jeweils die entsprechende Indexgröße konstant gehalten wird.

Insbesondere findet man, dass die **innere Energie  $U$  des idealen Gases** nur eine Funktion der Temperatur ist

$$U = U(T), \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (1.25)$$

Dies wird durch den **Überströmversuch von Gay-Lussac** veranschaulicht: Man betrachtet ein isoliertes ideales Gas mit Volumen  $V$ . Zieht man eine Trennwand wie in Abb. 1.4 gezeigt heraus, wird keine Arbeit verrichtet, und das Gas dehnt sich also einfach aus. Es stellt sich

ein neues Gleichgewicht ein, da das Gas aber auch thermisch isoliert ist, ändert sich die innere Energie nicht  $\Delta U = 0$ . Experimentell misst man in diesem Fall auch  $\Delta T = 0$ , d.h. es gilt  $\frac{\partial U}{\partial V} = 0$ , die innere Energie hängt nur von der Temperatur ab.

### Differenz der Wärmekapazitäten

Wir hatten bereits diskutiert, dass die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen kleiner ist als die bei konstantem Druck, da bei letzterer ein Teil der Energie in Volumenarbeit umgewandelt wird. Mit dem ersten Hauptsatz können wir jetzt die **Wärmekapazität bei konstantem Volumen** definieren über

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (1.26)$$

vgl. (1.18).

In der Chemie werden jedoch häufig isobare Prozesse betrachtet. Wenn man entsprechend die Wärmekapazität über die Änderung der inneren Energie bei konstantem Druck definiert, stößt man auf Probleme, denn die Volumenarbeit und ausgetauschte Wärme sind dann Prozessgrößen bzw. inexakte Differentiale. Daher definiert man eine neue Zustandsgröße, die sog. **Enthalpie**

$$H = U + pV. \quad (1.27)$$

Durch Einsetzen folgt

$$dH = dQ - pdV + pdV + Vdp = dQ + Vdp. \quad (1.28)$$

Daher kann man die **Wärmekapazität bei konstantem Druck** einführen über die Änderung der Enthalpie bei Temperaturänderung

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.29)$$

Für die Differenz der Wärmekapazitäten gilt dann

$$C_p - C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.30)$$

Hier ist in den Termen mit  $U$  die innere Energie als Funktion von  $U(T, p)$  und  $U(T, V)$  gegeben. Aus dem totalen Differential können wir jedoch Beziehungen zwischen den partiellen Ableitungen erhalten

$$\begin{aligned} dU &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right]. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Dies führt auf

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.32)$$

Damit wird die Differenz der Wärmekapazitäten zu

$$C_p - C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.33)$$

Speziell für ein ideales Gas ist die innere Energie nur eine Funktion der Temperatur  $U = U(T)$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (1.34)$$

und es gilt das ideale Gasgesetz, also

$$C_p - C_V = p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = Nk_B = nR. \quad (1.35)$$

Die Differenz der molaren Wärmekapazitäten liefert für das ideale Gas also gerade die universelle Gaskonstante

$$c_p^{\text{mol}} - c_V^{\text{mol}} = R. \quad (1.36)$$

### Adiabatengleichungen des idealen Gases

Bei adiabatischen Prozessen wird keine Wärme ausgetauscht

$$dQ_{\text{ad}} = 0 \quad \implies \quad dU = -dW = -pdV. \quad (1.37)$$

Für ein ideales Gas gilt dann

$$dU = nc_V^{\text{mol}} dT = -pdV. \quad (1.38)$$

Wegen der Zustandsgleichung des idealen Gases gilt genauso

$$nRdT = pdV + Vdp. \quad (1.39)$$

Aus diesen Gleichungen folgt durch Elimination von  $dT$  und Einsetzen von  $R = c_p^{\text{mol}} - c_V^{\text{mol}}$  letztlich

$$0 = \frac{dp}{p} + \frac{c_p^{\text{mol}}}{c_V^{\text{mol}}} \frac{dV}{V} \equiv \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (1.40)$$

mit dem **Adiabatindex**  $\gamma = \frac{c_p^{\text{mol}}}{c_V^{\text{mol}}} > 1$ . Dieser hängt in der Tat empirisch (d.h. für reale Gase) nur schwach von der Temperatur ab. Integriert man diese Gleichung, ergibt sich die **Poisson-Gleichung der adiabatischen Zustandsänderung**

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (1.41)$$

### Der Carnot-Prozess: Einführung

In einer Wärmekraftmaschine wird in Teilzyklen Wärme aufgenommen und wieder abgegeben, ein Teil dieser Wärme wird in jedem Zyklus in Arbeit umgewandelt. Man kann sich fragen, wie effektiv dies geschieht, also welcher Anteil der Wärmeenergie in Arbeit umgewandelt wird. Hierbei ist es zweckmäßig, Vergleichsprozesse heranzuziehen, bei denen die Aufteilung zwischen Wärme und Arbeit relativ einfach ist.

Ein solcher Prozess ist der **Carnot-Prozess**. Er besteht aus zwei isothermen Prozessen und zwei adiabatischen Prozessen ohne Austausch des Arbeitsmediums und kann durch zwei Reservoirs der Temperaturen  $T_c < T_h$  realisiert werden.

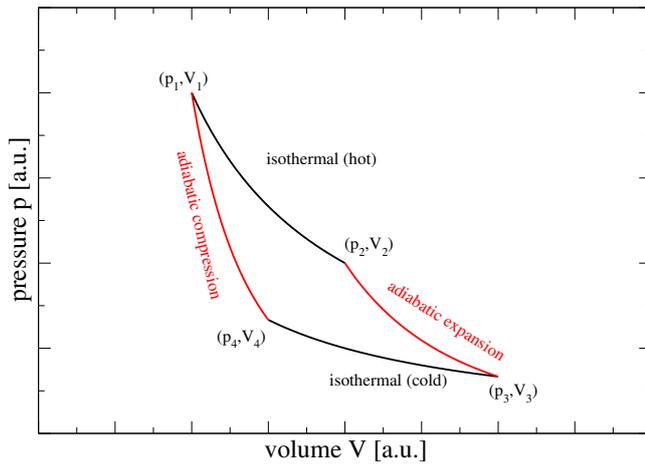


Abbildung 1.5:  $pV$ -Diagramm für einen Carnot-Zyklus, bestehend aus zwei Isothermen (schwarz) und zwei Adiabaten (rot) mit Adiabatenexponent  $\gamma \approx 2.71$ . Adiabaten fallen steiler ab als die Isothermen, was eine endliche umschlossene Fläche ermöglicht.

- Im ersten Teilschritt steht das Gas im Kontakt mit dem warmen Reservoir und expandiert von  $V_1$  nach  $V_2$  isotherm bei der Temperatur  $T_h$

$$p = \frac{nRT_h}{V}. \quad (1.42)$$

Es wird Wärme  $\Delta Q_h > 0$  vom System vom heißen Reservoir aufgenommen.

- Im zweiten Teilschritt wird das Gas vom Reservoir isoliert, es dehnt sich jedoch adiabatisch weiter von  $V_2$  nach  $V_3$  aus

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad (1.43)$$

wobei  $\gamma > 1$  der Adiabatenexponent ist, dadurch verläuft die Kurve im  $pV$ -Diagramm steiler als eine Isotherme.

- Im dritten Teilschritt ist das Gas im Kontakt zu einem kalten Reservoir, es komprimiert von  $V_3$  nach  $V_4$  isotherm mit der Temperatur  $T_c$

$$p = \frac{nRT_c}{V}. \quad (1.44)$$

Es wird Wärme  $\Delta Q_c < 0$  vom System an das kalte Reservoir abgegeben.

- Der Zyklus wird geschlossen durch den vierten Teilschritt, in welchem adiabatisch von  $V_4$  nach  $V_1$  komprimiert wird

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (1.45)$$

Der gesamte Prozess ist im  $pV$ -Diagramm 1.5 illustriert. Während der isothermen Prozesse ändert sich die Temperatur des idealen Gases nicht, demzufolge bleibt seine innere Energie konstant, und es gilt  $dQ = dW = pdV$ . Hingegen gilt für die adiabatischen Prozesse, dass – per Definition – keine Wärme übertragen wird, es gilt  $dQ = 0$  und  $dW = pdV$ . Tabelle 1.1 fasst die einzelnen Beiträge zu Arbeit und Wärme zusammen. Addiert man die Arbeit auf, ergibt sich für den gesamten Zyklus

$$\Delta W = nR \left[ T_h \ln \frac{V_2}{V_1} - T_c \ln \frac{V_3}{V_4} \right] = nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (1.46)$$

wobei wir ausgenutzt haben, dass wegen der Isothermengleichungen sich die Arbeitsbeiträge der adiabatischen Prozessschritte wegheben und wegen der Adiabategleichungen auch die Volumina miteinander in Beziehung stehen. Für den Carnot-Zyklus definiert man den **Wirkungsgrad**

Prozessschritt	Typ	Arbeit $\Delta W$	Wärme $\Delta Q$	$\int \frac{dQ}{T}$
1 $\rightarrow$ 2	isotherm	$\Delta W_{12} = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$	$\Delta Q_{12} = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$	$nR \ln \frac{V_2}{V_1}$
2 $\rightarrow$ 3	adiabatisch	$\Delta W_{23} = \frac{p_2 V_2 - p_3 V_3}{\gamma - 1} > 0$	$\Delta Q_{23} = 0$	0
3 $\rightarrow$ 4	isotherm	$\Delta W_{34} = -nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4} < 0$	$\Delta Q_{34} = -nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4} < 0$	$-nR \ln \frac{V_3}{V_4}$
4 $\rightarrow$ 1	adiabatisch	$\Delta W_{41} = \frac{p_4 V_4 - p_1 V_1}{\gamma - 1} < 0$	$\Delta Q_{41} = 0$	0

Tabelle 1.1: Beiträge zu Wärme und Arbeit im Carnot-Zyklus. Es gilt  $p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$  und  $p_1 V_1^\gamma = p_4 V_4^\gamma$  wegen der Adiabaten und  $p_1 V_1 = p_2 V_2$  sowie  $p_3 V_3 = p_4 V_4$  wegen der Isothermen. Die letzte Spalte ergibt eine neue Größe, die Entropie.

als Quotient aus erzeugter Arbeit und aus dem heißen Reservoir (also im Arbeitsschritt 1  $\rightarrow$  2) entnommener Wärme

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_{12}} = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \eta_{\text{Ca}}. \quad (1.47)$$

Dieses Resultat ist auch als **Carnot-Effizienz** bekannt.

Durchläuft man reversibel geführte Kreisprozesse rückwärts, kehren sich sämtliche Werte der Arbeit und ausgetauschten Wärmen einfach um. Um den Prozess zu führen, muss man dann also Arbeit investieren, und die Maschine nimmt Wärme vom kalten Reservoir auf (Kältemaschine) und führt sie in das heiße Reservoir ab (Wärmepumpe). Für solche Maschinen hat man die **Leistungszahl** (engl. "coefficient of performance") eingeführt.

Für eine Kältemaschine ist

$$\text{COP}_{\text{cool}} = \frac{\Delta Q_c}{(-\Delta W)}, \quad (1.48)$$

was misst, welche Wärme  $\Delta Q_c$  man dem kalten Reservoir durch Einsatz der Arbeit  $-\Delta W$  entziehen kann. Für den rückwärts durchgeführten Carnot-Prozess erhält man durch Einsetzen auch wieder eine universelle Schranke, welche nicht mehr von den Details abhängt

$$\text{COP}_{\text{cool}}^{\text{Ca}} = \frac{T_c}{T_h - T_c} = \frac{1}{\eta_{\text{Ca}}} - 1 > 0. \quad (1.49)$$

Analog definiert man für eine Wärmepumpe

$$\text{COP}_{\text{heat}} = \frac{-\Delta Q_h}{(-\Delta W)}, \quad (1.50)$$

wobei  $-\Delta Q_h$  die Wärme ist, welche dem heißen Reservoir hinzugefügt wurde. Für den rückwärts durchgeführten Carnot-Prozess ergibt sich

$$\text{COP}_{\text{heat}}^{\text{Ca}} = \frac{T_h}{T_h - T_c} = \frac{1}{\eta_{\text{Ca}}} > 1. \quad (1.51)$$

### 1.6.3 Der zweite Hauptsatz

Der erste Hauptsatz beschreibt im Wesentlichen die Erhaltung der Gesamtenergie bei der Umwandlung verschiedener Formen von Energie ineinander. Manche Umwandlungen sind jedoch nicht komplett möglich, dies wird durch den zweiten Hauptsatz beschrieben. Es gibt viele verschiedene Formulierungen des zweiten Hauptsatzes, die einfachste ist die Formulierung nach Clausius:

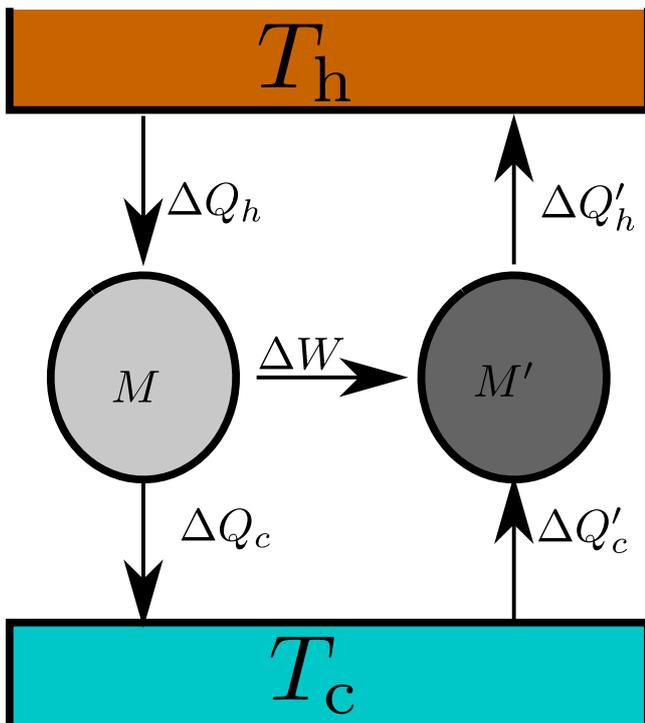


Abbildung 1.6: Reversibel geführte Kreisprozesse mit zwei Wärmereservoirien haben immer Carnot-Effizienz. Die Carnot-Maschine Maschine  $M$  entnimmt dem heißen Reservoir mit Temperatur  $T_h$  die Wärme  $|\Delta Q_h|$  und fügt dem kalten Reservoir die Wärme  $|\Delta Q_c| < |\Delta Q_h|$  zu. Mit der extrahierten Arbeit  $\Delta W$  wird die zweite – auch reversibel geführte – Maschine  $M'$  angetrieben, welche dem kalten Reservoir die Wärme  $|\Delta Q'_c|$  entzieht und dem heißen Reservoir die Wärme  $|\Delta Q'_h|$  hinzufügt. Die Annahme  $\eta' < \eta$  sowie die Annahme  $\eta' > \eta$  führt auf Widersprüche zum Clausius-Postulat.

**Box 3 (Zweiter Hauptsatz, Clausius)** *Wärme kann nicht von selbst von einem kalten Reservoir zu einem heißen Reservoir fließen.*

### Der Carnot-Prozess: Allgemeingültigkeit des Wirkungsgrades

Daraus ergibt sich schon eine interessante Folgerung für den bereits skizzierten Carnot-Prozess. Man kann daraus nämlich folgern, dass sämtliche reversibel geführten Kreisprozesse mit nur zwei Reservoirien gerade Carnot-Effizienz haben müssen, was zeigt, dass dieser Effizienz eine universelle Bedeutung zukommt. Die Idee funktioniert über die Überlegung, dass bei umgekehrten Umlauf im Carnot-Kreisprozess die Maschine als einfach als Kältemaschine funktioniert: Sämtliche Größen kehren sich um, um den Kreisprozess zu führen, muss Arbeit investiert werden, und es wird dem kalten Reservoir Wärme entzogen und dem heißen Reservoir wird Wärme zugeführt. Man kann jetzt zwei dieser Maschinen  $M$  und  $M'$  koppeln und treibt die zweite mit der aus der ersten gewonnenen Arbeit an, vgl. Abb. 1.6. Insgesamt betrachtet würde so eine Compound-Maschine völlig autonom arbeiten. Nehmen wir an, dass die Effizienz der zweiten Maschine kleiner ist als die der ersten, folgt

$$\frac{\Delta W}{\Delta Q'_h} = \eta' < \eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_h} \quad \implies \quad |\Delta Q_h| < |\Delta Q'_h|. \quad (1.52)$$

Es würde also durch die Verbundmaschine ohne äußere Verrichtung von Arbeit Wärme vom kalten in das heiße Reservoir fließen, eine klare Verletzung von Clausius Postulat.

Nehmen wir hingegen an, dass die Effizienz der zweiten Maschine größer ist als die der ersten  $\eta' > \eta$ , können wir aufgrund der Reversibilität beider Carnot-Maschinen denselben Widerspruch generieren, wenn wir die Rollen von  $M$  und  $M'$  vertauschen, also  $M$  durch  $M'$  antreiben. Also folgt aus dem Clausius-Postulat und unserer bereits berechneten Carnot Effizienz:

Alle Carnot-Prozesse mit Reservoirien der Temperatur  $T_c < T_h$  haben unabhängig vom

Arbeitsmedium Carnot-Effizienz

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_c}{T_h}. \quad (1.53)$$

Eine andere Formulierung des zweiten Hauptsatzes findet sich im Lehrbuch von Sommerfeld:

**Box 4 (Zweiter Hauptsatz)** *Jedes thermodynamische System besitzt eine Zustandsgröße namens Entropie. Man berechnet sie, indem man das System aus einem willkürlich gewählten Anfangszustand in den jeweiligen Zustand durch eine Folge von Gleichgewichtszuständen überführt, die hierbei zugeführte Wärme  $dQ$  bestimmt, letztere durch die Temperatur  $T$  teilt und dann darüber integriert (Erster Teil).*

*Bei nicht reversiblen Prozessen nimmt die Entropie eines isolierten Systems zu (Zweiter Teil).*

Diese Formulierungen (und viele weitere) sind äquivalent.

### Reversible Prozesse: Ideales Gas

Für allgemeine reversible Zustandsänderungen eines idealen Gases gilt

$$dQ_{\text{rev}} = dU + pdV = nc_V^{\text{mol}}dT + nRT\frac{dV}{V}, \quad (1.54)$$

wobei wir im ersten Term der rechten Seite benutzt haben, dass die Änderung der inneren Energie sich bei isochoren (mit konstantem Volumen) Zustandsänderungen nur durch die Wärme ausdrücken lässt, und im zweiten Term einfach die Zustandsgleichung des idealen Gases eingesetzt haben, welche ja für reversible Prozesse zu jedem Zeitpunkt erfüllt sein muss. Wie bereits diskutiert, ist  $dQ_{\text{rev}}$  kein exaktes Differential. Teilt man jedoch durch die Temperatur

$$dS_{\text{rev}} \equiv \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{nc_V^{\text{mol}}}{T}dT + \frac{nR}{V}dV, \quad (1.55)$$

so sieht man, dass sich damit ein exaktes Differential ergibt. Also erhält man aus diesem exakten Differential eine neue Zustandsgröße, die sog. **Entropie**, wie im ersten Teil des 2. Hauptsatzes beschrieben. Nimmt man speziell für das ideale Gas an, dass  $c_V^{\text{mol}}$  nicht von der Temperatur abhängt, wird die **Entropie des idealen Gases** gegeben durch

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = nc_V^{\text{mol}} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}. \quad (1.56)$$

Allgemeiner lässt sich dies für zwei Zustände  $Z_1$  und  $Z_2$  formulieren als

$$S(Z_2) - S(Z_1) = \int_{Z_1}^{Z_2} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_{Z_1}^{Z_2} dS_{\text{rev}}. \quad (1.57)$$

Insbesondere ist zu beachten, dass die Entropie als Zustandsgröße – bzw. ihre Differenzen – im Prinzip auch für irreversible Prozesse berechnet werden kann, da ja die Entropie eine Zustandsgröße ist. Es ist dann für die Berechnung am Integrationsweg eben immer ein reversibler Vergleichsprozess mit  $dQ_{\text{rev}}$  heranzuziehen.

Beispielsweise gilt für den Überströmversuch von Gay-Lussac (vgl. Abb. 1.4), dass beim plötzlichen Entfernen der Trennwand die Entropie zunimmt, obwohl keine Wärme hinzugefügt wird. Zwar gilt für die adiabatische Expansion wegen  $dQ = 0$  auch

$$\int_{Z_1}^{Z_2} \frac{dQ}{T} = 0. \quad (1.58)$$

Bei diesem Versuch ändert sich nach (1.56) jedoch die Entropie als Zustandsgröße. Wir können nämlich einen reversiblen Vergleichsprozess anschauen, am einfachsten eine isotherme ( $dT = 0$ ) Expansion, für welche dann gilt

$$dS_{\text{rev}} = \frac{nR}{V} dV \implies \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.59)$$

Dieser ist so gewählt, dass der Wärmeaustausch mit der Umgebung gerade die Volumenarbeit kompensiert, so dass sich dieselben Zustandsgrößen ergeben wie bei der irreversiblen Transformation.

### Reversible Kreisprozesse

Wir betrachten jetzt wieder den Carnot-Prozess des idealen Gases. Für diesen erhält man während der adiabatischen Prozessschritte keinerlei Entropie-Änderung  $\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0$ , da keine Wärme ausgetauscht wird. Während der Isothermen gilt

$$\Delta S_{12} = \int_{V_1}^{V_2} nRT_h \frac{dV}{VT_h} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \Delta S_{34} = \int_{V_3}^{V_4} nRT_c \frac{dV}{VT_c} = nR \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (1.60)$$

Zusammen ergibt sich

$$\oint dS_{\text{rev}} = \Delta S_{12} + \Delta S_{34} = 0, \quad (1.61)$$

wie man es für eine Zustandsgröße erwartet.

Wir hatten bereits mit Carnots Gedankenexperiment gezeigt, dass dies für allgemeine Arbeitsmedien gelten muss. Dies kann man auf beliebig geformte reversible Kreisprozesse erweitern. Im  $pV$ -Diagramm kann man diese beliebigen Kreisprozesse durch lauter infinitesimale, extrem schmale Carnot-Prozesse annähern, da die inneren Beiträge sich sowieso wegheben

$$\oint dS_{\text{rev}} = \sum_i \oint dS_{\text{rev}}^{(i)} \rightarrow \sum_i \left( \frac{\Delta Q_h^{(i)}}{T_h} + \frac{\Delta Q_c^{(i)}}{T_c} \right). \quad (1.62)$$

Für jeden dieser inneren Kreisprozesse gilt dasselbe Resultat wie vom Carnot-Prozess oben

$$\frac{\Delta Q_h^{(i)}}{T_h} = -\frac{\Delta Q_c^{(i)}}{T_c}. \quad (1.63)$$

Dies gilt nicht nur für das ideale Gas, sondern für beliebige Arbeitsmedien. Wichtig ist nur, dass der Kreisprozess hierbei reversibel geführt wird.

Für **reversibel geführte Kreisprozesse** gilt wegen  $dQ = dQ_{\text{rev}}$  also einfach, dass sich die Entropie nicht ändert

$$\oint dS_{\text{rev}} = \oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0. \quad (1.64)$$

Diese Formulierung ist äquivalent zum ersten Teil des zweiten Hauptsatzes.

### Irreversible Kreisprozesse

Um für realistische Arbeitsmedien einen Kreisprozess reversibel zu gestalten, muss dieser unendlich langsam durchlaufen werden. Für die praktische Anwendung ist dies natürlich kontraproduktiv, da die erzeugte Leistung

$$P = \frac{\Delta W}{T_{\text{cyc}}} \quad (1.65)$$

für unendlich große Zyklus-Zeiten  $T_{\text{cyc}} \rightarrow \infty$  gegen Null geht. Carnot Effizienz wird daher bei verschwindender Leistung erreicht. Möchte man eine endliche Leistung bekommen, muss man in Kauf nehmen, den Kreisprozess nicht unendlich langsam, also irreversibel, zu führen. Hierfür ist der zweite Teil des zweiten Hauptsatzes relevant.

Wir benutzen wieder dasselbe Argument wie für die Universalität des Carnot-Wirkungsgrades. Die irreversible Wärmekraftmaschine  $M$  treibe jetzt eine reversible Kältemaschine  $M'$  zwischen zwei Bädern an, analog zu Abb. 1.6. Wie zuvor führt dann die Annahme  $\eta' < \eta$  zu einem Widerspruch mit dem Clausius-Postulat. Im Unterschied zur vorherigen Argumentation wird jedoch die Wärmekraftmaschine irreversibel betrieben, daher können wir das Argument nicht mehr umkehren, und es bleibt nur

$$\eta < \eta' = \eta_{\text{CA}} = 1 - \frac{T_c}{T_h}, \quad (1.66)$$

d.h. die Effizienz der irreversiblen Maschine  $M$  ist immer kleiner als die Carnot-Effizienz. Einsetzen der Definitionen liefert jetzt die Ungleichung

$$\frac{\Delta Q_h}{T_h} < \frac{-\Delta Q_c}{T_c}. \quad (1.67)$$

Für einen irreversibel durchgeführten Carnot-Prozess (oder allgemeineren Kreisprozess, welcher durch viele infinitesimale Carnot-Prozesse angenähert wird) ergibt sich damit

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q_h}{T_h} + \frac{\Delta Q_c}{T_c} < 0. \quad (1.68)$$

Auf dem Kreisprozess legt man jetzt zwei verschiedene Zustände  $Z_1$  und  $Z_2$  fest, diese seien beliebig, bis auf die Annahme, dass von  $Z_2$  nach  $Z_1$  der Prozess reversibel geführt werden soll (von  $Z_1$  nach  $Z_2$  sind dementsprechend irreversible Anteile enthalten). Dann gilt

$$0 > \int_{Z_1}^{Z_2} \frac{dQ}{T} + \int_{Z_2}^{Z_1} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_{Z_1}^{Z_2} \frac{dQ}{T} + S(Z_1) - S(Z_2). \quad (1.69)$$

Also gilt

$$S(Z_2) - S(Z_1) > \int_{Z_1}^{Z_2} \frac{dQ}{T}. \quad (1.70)$$

Speziell für adiabatisch abgeschlossene Systeme verschwindet aber die rechte Seite und wir erhalten

$$S(Z_2) > S(Z_1), \quad (1.71)$$

falls es einen adiabatisch abgeschlossenen Prozess gibt, welcher den Zustand  $Z_1$  irreversibel in den Zustand  $Z_2$  überführt.

## 1.7 Eigenschaften der Entropie

### 1.7.1 Wärmeleitung

In Gleichung (1.21) hatten wir berechnet, dass sich die Mischungstemperatur zweier Körper welche anfänglich im lokalen Gleichgewicht sein sollen, über die Wärmekapazitäten bestimmen lässt. Wir betrachten dasselbe Phänomen nochmal, zwei getrennte Behälter der konstanten Volumina  $V_c$  und  $V_h$  seien gefüllt mit einem Medium, welches sich anfänglich im lokalen Gleichgewicht mit den Temperaturen  $T_c < T_h$  befinde. Dann bringt man die Behälter in thermischen Kontakt, und die Temperaturen gleichen sich an. Dieser Prozess ist jedoch irreversibel, eine Unterbrechung des Kontaktes führt nicht zurück auf die Anfangstemperaturen. Nach Clausius wird Wärme von heiß nach kalt fließen. Für die Berechnung der Änderung der Gesamtentropie benötigen wir jedoch einen reversiblen Ersatzprozess durch eine Folge von Gleichgewichtszuständen. Die Wärme muss also entsprechend langsam fließen, bzw. die Temperaturdifferenz entsprechend klein sein. Dann gilt

$$dS = dS_h + dS_c = -\frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T_h} + \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T_c} = \Delta Q_{\text{rev}} \frac{(T_h - T_c)}{T_h T_c} > 0. \quad (1.72)$$

Die Entropie nimmt also bei der Wärmeleitung von heiß nach kalt zu.

Für das ideale Gas als Medium lässt sich dies explizit ausrechnen. Nehmen wir an, dass in beiden Behältern dasselbe Gas ist, gilt nach (1.21) für die End-Temperatur

$$T = \frac{n_c}{n_c + n_h} T_c + \frac{n_h}{n_c + n_h} T_h. \quad (1.73)$$

Die Entropieänderung wird also zu

$$\Delta S = \int_{T_c}^T dS_c + \int_{T_h}^T dS_h = n_c c_V^{\text{mol}} \ln \frac{T}{T_c} + n_h c_V^{\text{mol}} \ln \frac{T}{T_h}. \quad (1.74)$$

Um zu sehen, dass die Änderung der Gesamtentropie positiv ist, benötigen wir, dass der Logarithmus für positive Argumente eine strikt **konkave Funktion** ist. Für  $\lambda \in (0, 1)$  und  $\forall x, y > 0$  gilt

$$\ln[\lambda x + (1 - \lambda)y] \geq \lambda \ln[x] + (1 - \lambda) \ln[y], \quad (1.75)$$

und nur für  $\lambda = 0$  oder  $\lambda = 1$  oder  $x = y$  gilt Gleichheit. Man sieht dies, da die zweite Ableitung des Logarithmus immer negativ ist  $\frac{d^2}{dx^2} \ln[x] = -\frac{1}{x^2} < 0$ . Einsetzen der Mischungstemperatur und Ausnutzen liefert letztlich

$$\Delta S \geq 0, \quad (1.76)$$

wobei Gleichheit nur gilt, wenn  $T_c = T_h$  oder  $n_c = 0$  oder  $n_h = 0$  ist (also keine Wärmeleitung vorliegt). Wir fassen also zusammen, dass bei der Wärmeleitung die Gesamtentropie zunimmt.

### 1.7.2 Mischungsentropie

Wir betrachten zwei gekoppelte Zylinder der Volumina  $V_1$  und  $V_2$ , in welchen jeweils verschiedene Gase sein sollen. Entfernt man die Trennwand, ähnlich wie beim Überströmversuch von Gay-Lussac, haben die Gase plötzlich das gesamte Volumen  $V_1 + V_2$  zur Verfügung, dieser Prozess ist irreversibel. Für einen reversiblen Ersatzprozess vergrößern wir die Zylinder zunächst separat isotherm und adiabatisch auf das Endvolumen  $V_1 + V_2$ , was auf die Entropieänderung

$$\Delta S_A = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0 \quad (1.77)$$

führt. Dann mischt man die Zylinder reversibel. Eine solch reversible Mischung wäre theoretisch möglich, wenn die Kolben der Zylinder jeweils durchlässig für das Medium im anderen Zylinder wären. Da sich weder Temperatur noch Volumen ändern, ist in diesem zweiten Schritt keine Entropieänderung zu erwarten

$$\Delta S_B = 0, \quad (1.78)$$

und es ergibt sich eine Erhöhung der Entropie

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \Delta S_A > 0. \quad (1.79)$$

Betrachtet man nun im Nachhinein zwei identische Gase, kommt man auf das **Gibbssche Paradoxon**. Eigentlich müsste  $\Delta S = 0$  gelten, da sich bei identischen Gasen durch das Herausziehen der Trennwand keine Änderung ergibt. Im Gegensatz dazu ergibt sich nach der Gleichung oben eine positive Mischungsentropie. Klassisch kann man dies auflösen, dass für ein identisches Gas keine reversible Mischung möglich ist. Quantenmechanisch wird dies aufgelöst, weil die Moleküle in den Behältern für diesen Fall nicht unterscheidbar sind.

### 1.7.3 Konkavität der Entropie und Extremalprinzip

Für ein ideales Gas lässt sich die Entropie durch Logarithmen angeben, vgl. (1.56). Wir hatten bei der Wärmeleitung benutzt, dass der Logarithmus eine konkave Funktion ist, um zu zeigen dass die Entropie wächst. Dessen mathematische Eigenschaften übertragen sich auf die Entropie. Für das ideale Gas ist die Entropie also zumindest schon einmal eine konkave Funktion der Temperatur und des Volumens. Die Konkavität der Entropie kann man aber noch allgemeiner zeigen, insbesondere für sogenannte **einfache Systeme**. Diese sind für  $n$  Arbeitskoordinaten (z.B. bei  $dW = pdV$  gilt  $n = 1$ ) gekennzeichnet durch  $n+2$  unabhängige Zustandsgrößen. Bisher hatten wir das ideale Gas als ein solches einfaches System mit  $n = 1$  betrachtet, gekennzeichnet durch die vier Zustandsgrößen  $p, V, N, T$ . Da jedoch diese durch die ideale Gasgleichung verknüpft sind, bleiben nur drei unabhängige Zustandsgrößen übrig, z.B.  $T, V, N$ . Alternativ kann man aber auch nur extensive Größen nehmen wie die innere Energie  $U$ , das Volumen  $V$  und die Teilchenzahl  $N$ . Dann folgt aus der Annahme, dass beim Kontakt zweier einfacher Stoffe, anfänglich beschrieben durch die Zustände  $Z_i = (U_i, V_i, N_i)$ , durch eine offene Wand (Energie- und Teilchenaustausch möglich), ein neuer einfacher Stoff im Endzustand erhalten wird mit den einfachen Relationen

$$U = U_1 + U_2, \quad V = V_1 + V_2, \quad N = N_1 + N_2. \quad (1.80)$$

Für diese einfache Konfiguration folgen bereits einige Aussagen:

- Der beschriebene Mischvorgang ist in der Regel irreversibel. Nach dem zweiten Hauptsatz gilt also allgemein für die Entropie des resultierenden homogenen Systems

$$S(Z) = S(Z_1 + Z_2) \geq S(Z_1) + S(Z_2). \quad (1.81)$$

- Startet man hingegen in einem homogenen Zustand  $Z = (U, V, N)$  und zieht eine Trennwand adiabatisch ein, ändert sich die Entropie nicht

$$S(Z) = S(\lambda Z) + S((1 - \lambda)Z) \quad : \quad 0 < \lambda < 1. \quad (1.82)$$

- Zusätzlich fordern wir, dass die Entropie extensiv sein soll

$$S(\lambda Z) = \lambda S(Z). \quad (1.83)$$

Für nicht-homogene Zustände folgt aus diesen Eigenschaften, dass die Entropie eine konkave Funktion ihrer Zustandsgrößen ist: Einerseits gilt

$$S\left(\frac{1}{2}(Z_1 + Z_2)\right) = \frac{1}{2}S(Z_1 + Z_2) \geq \frac{1}{2}S(Z_1) + \frac{1}{2}S(Z_2). \quad (1.84)$$

Trivialerweise gilt natürlich auch  $S(Z_1) \geq S(Z_1)$  und  $S(Z_2) \geq S(Z_2)$ . Also folgt, dass zumindest für  $n \in \{0, 1\}$  und  $j \in \{0, 1, \dots, 2^n\}$  gelten muss

$$S\left(\frac{j}{2^n}Z_1 + \left(1 - \frac{j}{2^n}\right)Z_2\right) \geq \frac{j}{2^n}S(Z_1) + \left(1 - \frac{j}{2^n}\right)S(Z_2). \quad (1.85)$$

Induktiv kann man leicht zeigen, dass dies dann für alle  $n$  erfüllt sein muss. Für  $n \rightarrow \infty$  liegt dann aber  $\lambda = \frac{j}{2^n}$  mit  $j \in \{0, 1, 2, \dots, 2^n\}$  dicht im Intervall  $\lambda \in [0, 1]$ , und es folgt

$$S(\lambda Z_1 + (1 - \lambda)Z_2) \geq \lambda S(Z_1) + (1 - \lambda)S(Z_2). \quad (1.86)$$

Die Entropie ist eine konkave Funktion ihrer Zustandsgrößen.

Man formuliert zusammenfassend das **Maximalprinzip der Entropie** [Callen]: Die **Entropie eines einfachen Stoffes** im Gleichgewichtszustand  $Z$  ist maximal im Vergleich zur Summe der Einzelentropien aller möglichen "gehemmten" Gleichgewichtszustände der getrennten Systeme.

## 1.8 Darstellungen der Thermodynamik

### 1.8.1 Entropie-Darstellung

Für reversible Prozesse lässt sich der erste Hauptsatz schreiben als

$$dU = TdS - dW. \quad (1.87)$$

Hält man die Teilchenzahl  $N$  nicht konstant, ergeben sich mit  $dW = pdV - \mu dN$  zwei Arbeitsbeiträge, einerseits die bereits bekannte **Volumenarbeit**  $pdV$ , andererseits die **chemische Arbeit**  $-\mu dN$ , und die Größe  $\mu$  heißt **chemisches Potential**

$$dU = TdS - pdV + \mu dN. \quad (1.88)$$

Dies ist der **erste Hauptsatz für einen einfachen Stoff** bei variabler Teilchenzahl. Stellt man nach  $dS$  um, ergibt sich

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \quad (1.89)$$

Das ist das totale Differential der Entropie als Funktion der Zustandsgrößen  $U, V, N$ .

Man kann die komplette Thermodynamik eines einfachen Stoffes also aus der Entropie ableiten

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} & : & \quad \text{thermodynamische Temperatur,} \\ \frac{p}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} & : & \quad \text{Druck,} \\ \frac{-\mu}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} & : & \quad \text{chemisches Potential.} \end{aligned} \quad (1.90)$$

Insbesondere lässt sich auch das Konzept des Gleichgewichtes damit verallgemeinern. Wie bereits gezeigt, ist die Entropie eines Systems im Gleichgewicht maximal im Vergleich zu den Einzelentropien der gehemmten Gleichgewichtszustände der Teilsysteme. Ist jedoch die Entropie der getrennten Teilsysteme vorher schon maximal (Fall des Gleichgewichts), so muss gelten

$$\begin{aligned} 0 &= \partial_{U'} [S(U', V', N') + S(U - U', V - V', N - N')] \\ 0 &= \partial_{V'} [S(U', V', N') + S(U - U', V - V', N - N')] , \\ 0 &= \partial_{N'} [S(U', V', N') + S(U - U', V - V', N - N')] . \end{aligned} \quad (1.91)$$

Dies erfordert, dass in diesem verallgemeinerten Gleichgewicht gilt

$$\begin{aligned} T_1 = T_2 & : & \text{thermisches Gleichgewicht ,} \\ p_1 = p_2 & : & \text{mechanisches Gleichgewicht ,} \\ \mu_1 = \mu_2 & : & \text{chemisches/materielles Gleichgewicht ,} \end{aligned} \quad (1.92)$$

d.h. die intensiven Zustandsgrößen beider Systeme müssen übereinstimmen.

Fordert man, dass die Entropie eine extensive Zustandsgröße ist, folgt

$$S(\lambda Z) = \lambda S(Z) , \quad (1.93)$$

also insbesondere durch Ableiten

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\lambda} &= \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} U + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} V + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} N = S(U, V, N) \\ &= \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V - \frac{\mu}{T} N . \end{aligned} \quad (1.94)$$

Die Beziehung

$$S = \frac{1}{T} (U + pV - \mu N) \quad (1.95)$$

heißt **Homogenitätsrelation**.

## 1.8.2 Energie-Darstellung

Statt der  $S(U, V, N)$  können wir auch die innere Energie als Funktion der extensiven Größen Entropie, Volumen und Teilchenzahl darstellen  $U(S, V, N)$ . Dass dies immer möglich ist, sieht man daran, dass  $S$  bei fest gehaltenem  $V$  und  $N$  eine monoton wachsende Funktion der inneren Energie ist

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} > 0 . \quad (1.96)$$

Daher existiert eine Umkehrfunktion  $U(S, V, N)$ , welche dann ebenfalls monoton als Funktion von  $S$  wächst. Im Gegensatz zur Entropie, welche im Gleichgewicht maximal wird, gilt für die innere Energie das Gegenteil, das **Minimalprinzip der inneren Energie**:

Die innere Energie  $U(S, V, N)$  ist minimal im Vergleich zu den Summen der Einzelenergien der "gehemmten Gleichgewichtszustände" getrennter Systeme. Die innere Energie ist eine konvexe Funktion ihrer Zustandsgrößen.

Zum Beweis (Callen) nimmt man an, dass  $U$  im Gleichgewicht nicht minimal sei, die Entropie jedoch maximal. Dann kann man die innere Energie weiter verringern, indem man das System

bei konstanter Entropie Arbeit an der Umgebung verrichten lässt  $dU = -dW$ . Wandelt man diese Arbeit um und gibt diese Energie dem System als Wärme zurück  $dU = TdS$ , so erhöht sich dabei die Entropie. Dies führt auf einen Widerspruch, da die Entropie ja schon maximal war.

Aus der inneren Energie  $U(S, V, N)$  kommt man auf weitere thermodynamische Potentiale, indem man einige der extensiven Zustandsgrößen  $S, V, N$  auf intensive Zustandsgrößen wie  $p, T$  und  $\mu$  transformiert.

### 1.8.3 Thermodynamische Potentiale

Wir betrachten zunächst eine Funktion  $y(x)$  mit  $y''(x) > 0$  (konvex). Die **Legendre-Transformation** einer Funktion  $y(x)$  ist definiert über

$$\Psi(p) = y - px \quad : \quad p = y'(x). \quad (1.97)$$

In der Thermodynamik nutzt man die Legendre-Transformation, um extensive Größen durch intensive zu ersetzen. Je nachdem, welche Variablen transformiert werden, erhält man aus der inneren Energie  $U(S, V, N)$  weitere thermodynamische Potentiale wie die Enthalpie  $H$ , die Freie Energie  $F$ , oder die Gibbs-Energie  $G$ .

#### Enthalpie

Wir hatten bereits die Enthalpie definiert

$$H(S, p, N) = U + pV = U(S, V, N) - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} V. \quad (1.98)$$

Ihr Differential lautet

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN. \quad (1.99)$$

#### Freie Energie

Für die Energie-Darstellung ist problematisch, dass die Entropie schwierig direkt zu messen ist. Daher eliminiert man die Entropie durch die leichter messbare Temperatur, d.h. parametrisiert den Zustand durch  $Z = (T, V, N)$ . Die **freie Energie** wird zu

$$F(T, V, N) = U - TS = U(S, V, N) - \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} S, \quad (1.100)$$

und ihr Differential wird zu

$$dF = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN. \quad (1.101)$$

#### Gibbs-Energie

Die Gibbs-Energie erhält man aus der inneren Energie durch Eliminieren von  $S$  und  $V$  durch die intensiven Größen  $T$  und  $p$

$$G(T, p, N) = U(S, V, N) - TS + pV = U(S, V, N) - \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} S - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} V, \quad (1.102)$$

ihr Differential wird zu

$$dG = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (1.103)$$

Analog hätte man das auch aus der Transformation

$$G(T, p, N) = H(S, p, N) - TS \quad (1.104)$$

erhalten können.

### Guggenheim-Quadrat

Ein Merkschema für die Transformation zwischen den verschiedenen thermodynamischen Potentialen ist das **Guggenheim-Quadrat**. Man ordnet die Potentiale innere Energie  $U$ , Enthalpie  $H$ , Freie Energie  $F$  und Gibbs-Energie  $G$  mit den extensiven Zustandsgrößen  $S$  und  $V$  sowie den intensiven Zustandsgrößen  $p$  und  $T$  in einer Tabelle an:

$$\begin{array}{c|c|c} -S & \mathbf{U} & V \\ \hline \mathbf{H} & & \mathbf{F} \\ \hline -p & \mathbf{G} & T \end{array}, \quad (1.105)$$

wobei die Ecken der linken Spalte ein negatives Vorzeichen erhalten. Die Differentiale der Potentiale an den Kanten (fett gedruckt) kann man nun bilden, indem man die Zustandsgrößen in den gegenüberliegenden Ecken (mit Vorzeichen) multipliziert mit dem Differential der diagonal gegenüberliegenden Zustandsgrößen (ohne Vorzeichen), und dann die chemische Arbeit  $+\mu dN$  addiert. Weiterhin folgen auch die Legendre-Transformationen zwischen den Potentialen benachbarter Kanten.

### Großkanonisches Potential

Für den statistischen Zugang zur Thermodynamik ist das **Großkanonische Potential** wichtig

$$\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N, \quad (1.106)$$

wobei – im Unterschied zu den anderen Potentialen – diesmal die Teilchenzahl  $N$  durch das chemische Potential  $\mu$  ersetzt wurde. Besonders einfach ist die Homogenitätsrelation, welche zu

$$\Omega(T, V, \mu) = -pV \quad (1.107)$$

wird.

# Kapitel 2

## Statistische Thermodynamik

### 2.1 Besetzbare Mikrozustände

#### 2.1.1 Phasenraum

Aus der klassischen Mechanik ist bekannt, dass der Phasenraum durch die generalisierten Koordinaten  $q_i$  und die kanonisch konjugierten Impulse  $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$  aufgespannt wird. Für ein System mit  $f$  Freiheitsgraden hat man also  $2f$  Zahlen  $(q_1(t), \dots, q_f(t), p_1(t), \dots, p_f(t))$ , welche zusammen den Zustand des Systems komplett festlegen. Da die Hamilton-Gleichungen

$$\dot{q}_i = +\frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (2.1)$$

die Dynamik dann für alle Zeiten bestimmen, ist durch die Angabe des Anfangswertes festgelegt. Solch ein Anfangswert kann ein beliebiger **Mikrozustand**, d.h. ein beliebiger Punkt im **Phasenraum**

$$\Gamma = \{(x_1, \dots, x_f) : x_i = (q_i, p_i)\} \quad (2.2)$$

sein. Um den Informationsgehalt des Mikrozustandes zu reduzieren, kann man den Phasenraum für  $f = 1$  in gleich große Parzellen der Größe

$$h_0 = \Delta q_i \Delta p_i \quad (2.3)$$

unterteilen. Macht man dies für alle Freiheitsgrade, ergibt sich für einen  $2f$ -dimensionalen Phasenraum eine Parzelle des Volumens  $h_0^f$ . Dann kann man die Zellen des Phasenraumes durchindizieren, und – je nachdem wie klein  $h_0$  gewählt ist – sämtliche Mikrozustände im Prinzip beliebig genau abbilden.

Da die Teilchen vieler Gase in guter Näherung als nicht-wechselwirkend angenommen werden können, ist es oft zweckmäßig, statt des Phasenraumes den **Einteilchen-Zustandsraum** in  $d$  Dimensionen

$$\mu = \{(x_1, \dots, x_d) : x_i = (q_i, p_i)\}, \quad (2.4)$$

zu betrachten. Dieser kann in  $d$  Dimensionen wieder in Parzellen der Größe  $h^d$  unterteilt werden. Ein Teilchen kann nun jede beliebige Parzelle besetzen, und wenn die Teilchen nicht miteinander wechselwirken, steht allen Teilchen derselbe Einteilchen-Zustandsraum zur Verfügung. Der Mikrozustand eines Systems  $N$  nichtwechselwirkender Teilchen ist also gerade gegeben durch  $N$  Punkte im Einteilchen-Zustandsraum. Schließlich kann man bei identischen Teilchen die Information aufgeben, welches Teilchen sich gerade in welcher Zelle aufhält, man fragt dann nur noch nach der Anzahl der Teilchen, welche eine bestimmte Parzelle besetzen.

Ohne weitere äußere Einschränkungen kann ein System schon mit nur einem einzigen Teilchen unendlich viele Mikrozustände einnehmen, entsprechend gilt dies auch für  $N \gg 1$ . In der Realität sind aber nicht alle Mikrozustände erreichbar, weil z.B. die innere Gesamtenergie vorgegeben ist. Für nichtwechselwirkende Teilchen in einem Volumen  $V$  sind nur diejenigen Parzellen des Phasenraumes erreichbar, welche die Randbedingungen

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_{(i)}^2}{2m} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}, \quad \mathbf{q}_{(i)} \in V \quad (2.5)$$

erfüllen. Abhängig von den Randbedingungen sind bei endlicher Parzellengröße für ein System nur endlich viele Mikrozustände erreichbar. In der statistischen Physik möchte man die Wahrscheinlichkeit  $p_n$  berechnen, mit der der  $n$ -te Mikrozustand besetzt wird. Betrachtet man ein **Ensemble** aus  $\bar{N}$  gleichartigen  $N$ -Teilchen-Systemen, erwartet man also, dass sich von diesen gerade

$$\langle \bar{N}_n \rangle = p_n \bar{N} \quad (2.6)$$

im Mikrozustand  $n$  befinden. Im Gleichgewicht ändern sich diese Wahrscheinlichkeiten nicht mehr. Das führt – wieder axiomatisch – auf das **Grundpostulat der statistischen Physik**.

**Box 5 (Grundpostulat der statistischen Physik)** *Abgeschlossene Systeme im Gleichgewicht halten sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem der ihnen zugänglichen Mikrozustände auf.*

Statt am Mikrozustand sind wir meist am **Makrozustand** interessiert, welcher den Zustand des Systems durch nur wenige messbare physikalische Eigenschaften des gesamten Systems charakterisiert. Dieser kann von äußeren Parametern wie z.B. dem Volumen oder einem externen Magnetfeld abhängen, welche sich (im Prinzip) extern kontrollieren lassen.

Lässt man diese Einschränkungen außer Acht, gilt für ein abgeschlossenes System zumindest die Erhaltung der inneren Energie. Entsprechend führt man das **Anzahl der erreichbaren Zustände** (bei vorgegebener innerer Energie  $U$ ) ein

$$\Omega(U) = \frac{1}{h_0^f} \int \bar{\delta}(H(\{q_i\}, \{p_i\}) - U) \prod_{i=1}^f dq_i dp_i \equiv \int \bar{\delta}(H(x) - U) d\Gamma(x). \quad (2.7)$$

Hierbei stellt  $\bar{\delta}(H(x) - U)$  sicher, dass nur Zustände eingehen, welche die Randbedingung der vorgegebenen Gesamtenergie erfüllen. Für diskrete Phasenraumparzellen  $h_0$  entspricht  $\bar{\delta}(H(x) - U)$  einer charakteristischen Funktion, welche den Wert Eins annimmt für Parzellen welche die Energiebedingung erfüllen und sonst verschwindet, die genaue Abhängigkeit der charakteristischen Funktion ist aber nicht wichtig, z.B. kann  $\bar{\delta}(H(x) - U)$  als auch einheitenbehaftete Dirac-Delta Distribution aufgefasst werden. Wichtig ist, dass  $\Omega(U)$  ein Maß für die Anzahl erreichbarer Zustände darstellt. Zusammen mit dem Grundpostulat ermöglicht dies die Berechnung von Wahrscheinlichkeiten, das System in einem bestimmten Zustand zu finden, und damit die Berechnung von Erwartungswerten. Zählt man die Zustände, welche sowohl eine innere Energie  $U$  haben und den Wert einer anderen Zustandsgröße  $y$  auf den Wert  $\omega_k$  einschränken, ergibt sich damit eine geringere Zahl von erreichbaren Zuständen

$$\Omega(U; \omega_k) < \Omega(U), \quad (2.8)$$

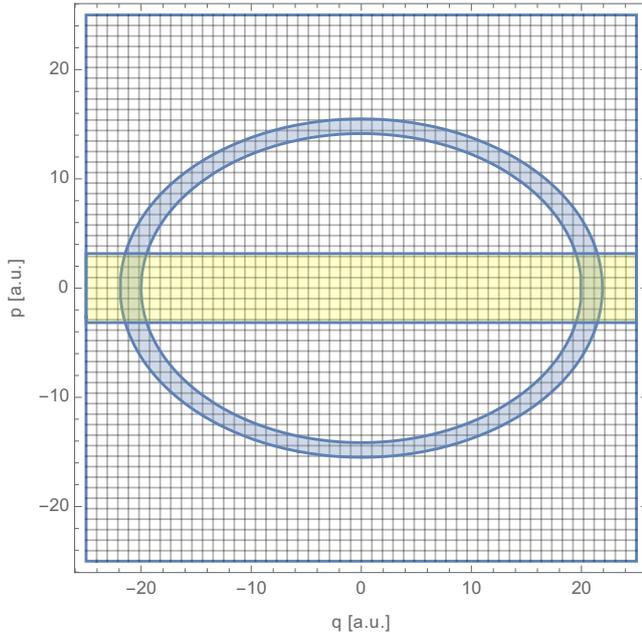


Abbildung 2.1: Diskreter Phasenraum eines ein-dimensionalen Harmonischen Oszillators  $f = 1$  mit Parzellen der Größe  $h_0$ . Die Einschränkung der Energie  $U = p^2/(2m) + 1/2m\omega^2q^2$  definiert eine Ellipse (blau) im Phasenraum, also ist  $\Omega(U)$  ein Maß für die Anzahl der Phasenraumzellen, welche die Bedingung  $U \leq H \leq U + \delta U$  erfüllen. Zusätzliche Randbedingungen (Beispiel: gelb) schränken die Anzahl erreichbarer Zustände weiter ein. Setzt man die Anzahl der Zellen, welche beide Randbedingungen erfüllen, in Beziehung zur Anzahl der Phasenraumzellen, welche nur innerhalb der Energieschale liegen, erhält man nach dem Grundpostulat die Wahrscheinlichkeit, die zusätzliche Randbedingung zu erfüllen.

Mathematica-Kommandos:  
RegionPlot, Show

und wir können vom Grundpostulat auf die Wahrscheinlichkeit schließen, mit der die Zustandsgröße  $y$  den Wert  $\omega_k$  nur bei Vorgabe von  $U$  eingenommen würde

$$p(\omega_k) = \frac{\Omega(U; \omega_k)}{\Omega(U)}. \quad (2.9)$$

Das Zählen der erreichbaren Zustände ermöglicht also die Berechnung von Wahrscheinlichkeiten. Entsprechend berechnen sich Mittelwerte bei Vorgabe der inneren Energie über

$$\langle y \rangle = \sum_k \omega_k \frac{\Omega(U; \omega_k)}{\Omega(U)} \quad (2.10)$$

für einen diskreten Phasenraum und mittels

$$\langle y \rangle = \int_{\Gamma} y(x) \frac{\bar{\delta}(H(x) - U)}{\Omega(U)} d\Gamma(x) = \int_{\Gamma} y(x) \rho(x) d\Gamma(x) \quad (2.11)$$

für einen kontinuierlichen Phasenraum. Die Größe

$$\rho(x) = \frac{\bar{\delta}(H(x) - U)}{\Omega(U)} \quad (2.12)$$

lässt sich also als Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum interpretieren, d.h.  $\rho(x)d\Gamma$  liefert die Wahrscheinlichkeit, das System im Volumen  $d\Gamma$  um den Punkt  $x$  des Phasenraumes aufzufinden. Abb. 2.1 illustriert dies am Beispiel eines harmonischen Oszillators

### 2.1.2 Das ideale Gas: Abschätzung erreichbarer Zustände

Die innere Energie eines Systems von  $N$  nichtwechselwirkenden Teilchen der Masse  $m$  besteht gerade nur aus der Summe der kinetischen Terme

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_{(i)}^2}{2m} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}. \quad (2.13)$$

Zusätzlich betrachten wir die Einschränkung, dass das Volumen  $V$  endlich sein soll

$$\int dq_1 dq_2 dq_3 = V. \quad (2.14)$$

Die Anzahl erreichbarer Zustände wird wegen der Ortsunabhängigkeit der Hamiltonfunktion damit schon einmal mit der  $N$ -ten Potenz des Volumens skalieren

$$\Omega(U) \propto V^N. \quad (2.15)$$

Um das verbleibende Integral über die Impulse abzuschätzen, betrachten wir den Phasenraum als diskret, so dass wir nur die Anzahl der Zustände abschätzen müssen, welche sich in einer Kugelschale der Dicke  $\delta U \ll U$  befinden. Bezeichnet  $\Phi(U)$  die Anzahl aller Zustände mit der Energie  $H \leq U$  (also innerhalb der Kugel gegeben durch einen maximalen Radius der mit  $U$  verträglich ist), wird dies also zu

$$\Omega(U) = \Phi(U + \delta U) - \Phi(U) \approx \frac{\partial \Phi(U)}{\partial U} \delta U. \quad (2.16)$$

Aus der inneren Energie erhalten wir die maximale Impulskomponente, welche ein einziges Teilchen haben darf, damit die Gesamtenergie gerade noch  $U$  ist

$$\frac{p_{\max}^2}{2m} = U \quad \implies p_{\max} = \sqrt{2mU}. \quad (2.17)$$

Wenn wir dies für alle Impulse zulassen, folgt damit, dass die Anzahl aller Zustände mit Maximalenergie  $U$  skaliert wie

$$\Phi(U) \propto V^N \left( \sqrt{2mU} \right)^{3N}. \quad (2.18)$$

Dies ist zwar eher die Abschätzung für einen Würfel, reicht aber zunächst aus. Es ergibt sich also für  $\Omega(U)$  die Skalierung

$$\Omega(U) \propto NV^N U^{3N/2-1} \delta U, \quad (2.19)$$

d.h. die Zustandssumme muss als Funktion der inneren Energie  $U$  und des Volumens  $V$  extrem schnell anwachsen.

Anhand dieser groben Abschätzung kann man sich überlegen, was z.B. beim **Überströmversuch von Gay-Lussac** passiert. Da das System adiabatisch abgeschlossen ist, bleibt die innere Energie konstant. Die Anzahl der erreichbaren Zustände  $\Omega(U, V_1)$  ändert sich bei diesem Versuch auf  $\Omega(U, V_2)$ , aber erst nachdem sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat. Damit sich jedoch ein neues Gleichgewicht einstellt, muss es jedoch zu einem Energie- und Impulsaustausch zwischen den Teilchen kommen, d.h. diese müssen miteinander wechselwirken. Hierin liegt ein Problem des Konzeptes des idealen Gases: Um nur durch Stöße miteinander in Beziehung zu treten, müssen die Teilchen unendlich klein (Massepunkte) sein und dürfen z.B. keine elektromagnetischen Felder erzeugen. Wenn Sie aber unendlich klein sind, ist die Wahrscheinlichkeit für einen Stoß miteinander gleich Null.

### 2.1.3 Arbeit und Wärme

Die innere Energie eines Systems ist durch die Hamilton-Funktion gegeben. Hängt diese von **äußeren Parametern** ab, ändert sich durch die zeitliche Änderung solcher Parameter (z.B. das Volumen) auch die Energie der Mikrozustände  $n$  und damit auch die innere Energie. Diese Abhängigkeit von äußeren wird benutzt, um im Rahmen der statistischen Mechanik Beiträge

zur Änderung der inneren Energie zu unterscheiden. Änderungen der inneren Energie, welche sich durch Änderung der äußeren Parameter  $a$  ergeben, werden als **Arbeit** interpretiert. Alle anderen Beiträge bezeichnen **Wärme**.

Zwischen Teilsystemen kann sowohl Arbeit als auch Wärme ausgetauscht werden um die innere Energie zu ändern. Ein einfaches Beispiel sind zwei gekoppelte Systeme  $A$  und  $B$ , welche gegenüber der Umgebung adiabatisch abgeschlossen sind

$$\Delta U_A + \Delta U_B = U_A^{\text{fin}} - U_A^{\text{ini}} + U_B^{\text{fin}} - U_B^{\text{ini}} = 0, \quad (2.20)$$

jedoch miteinander auf verschiedene Weise Energie austauschen können:

- Lässt die Art und Weise des Energie-Austausches die äußeren Parameter der Teilsysteme unverändert, handelt es sich um Wärme

$$\Delta U_A = \Delta Q_A = -\Delta Q_B = -\Delta U_B. \quad (2.21)$$

- Erfolgt hingegen der Energie-Austausch über die Änderung der äußeren Parameter der Teilsysteme so, dass die Gesamtenergie erhalten bleibt, aber die äußeren Parameter der Teilsysteme sich ändern können, handelt es sich um Arbeit

$$\Delta U_A = +\Delta_a U_A = -\Delta W_A = -\Delta W_B = +\Delta_a U_B = \Delta U_B. \quad (2.22)$$

- Im allgemeinen gibt es Energiebeiträge sowohl durch die Änderung der äußeren Parameter (Arbeit) als auch weitere Prozesse (Wärme)

$$\Delta U = \Delta_a U + \Delta Q. \quad (2.23)$$

Zusammenfassend hat man wie zuvor den **1. Hauptsatz** der Thermodynamik

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W. \quad (2.24)$$

Insbesondere gilt, wenn die Änderung der äußeren Parameter so langsam abläuft, dass Sie das System nicht aus dem Gleichgewicht treibt, und wenn kein Wärmeaustausch möglich ist, wird die Arbeit zu einem exakten Differential

$$dW = -dU = -dH(x) = -\frac{\partial H}{\partial a} da = X(x) da. \quad (2.25)$$

Man nennt die Größe  $X(x)$  die **verallgemeinerte Kraft** am Orte  $x \in \Gamma$ , deren Mittelwert sich durch

$$\langle X \rangle = - \int_{\Gamma} \frac{\partial H(x)}{\partial a} \frac{\bar{\delta}(H(x) - U)}{\Omega(U)} d\Gamma(x) \quad (2.26)$$

berechnet. Als Beispiel kann man wieder das ideale Gas betrachten. Die Hamilton-Funktion enthält implizit das Volumen durch die Zwangsbedingung, dass die generalisierten Koordinaten sich im Bereich des Behälters bewegen sollten. Dies wird realisiert durch ein Potential, welches im Behälter verschwindet und außerhalb des Behälters unendlich groß ist. Die klassische Behandlung ist daher schwierig und wird einfacher in der Quantenmechanik. Quantenmechanisch hat man für ein Teilchen in einem unendlich hohen Kastenpotential in einer Dimension die Eigenwertgleichung

$$H\Psi(x) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x) \right] \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.27)$$

zu lösen. Die Randbedingung, dass die Wellenfunktion bei  $x = 0$  und  $x = L$  verschwinden soll, erzwingt quantisierte Lösungen der Form

$$\begin{aligned} \Psi_n(x) &\propto \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & : & \quad n \in \{1, 2, 3, \dots\} \\ E_n &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Für ein dreidimensionales Kastenpotential – kubisch mit  $V = L^3$  verläuft die Rechnung ganz analog (Separationsansatz) und man erhält

$$E_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \mathbf{n}^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mV^{2/3}} \mathbf{n}^2. \quad (2.29)$$

Die Ableitung nach dem äußeren Parameter  $V$  liefert die Beziehung

$$\frac{\partial E_{\mathbf{n}}}{\partial V} = -\frac{2}{3} \frac{E_{\mathbf{n}}}{V}. \quad (2.30)$$

Für mehrere nichtwechselwirkende Teilchen haben wir  $E_{\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_N} = \sum_{i=1}^N E_{\mathbf{n}_i}$  und mit der Beziehung

$$U = \sum_{\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_N} E_{\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_N} \cdot p_{\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_N} \quad (2.31)$$

folgt ohne Rechnung für den Mittelwert der generalisierten Kraft

$$X = p = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = +\frac{2}{3} \frac{\langle H \rangle}{V} = +\frac{2}{3} \frac{U}{V}. \quad (2.32)$$

### 2.1.4 Wegfall von Zwangsbedingungen

Unter **Hemmungen** versteht man in der Thermodynamik äußere Zwangsbedingungen, welche eine oder mehrere Zustandsgrößen einschränken. Ein Beispiel ist der Überströmversuch, bei welchem die Zwangsbedingung des Volumens geändert wird, hier wird das Volumen sprunghaft von  $V_1$  auf  $V_1 + V_2 > V_1$  geändert, die innere Energie bleibt konstant. Bei  $V_2 = V_1$  ergibt sich damit eine gigantische Steigerung des Phasenraumvolumens um den Faktor  $2^N$ , vgl. Gleichung (2.19). In solchen Prozessen nimmt die Anzahl der erreichbaren Zustände zu, wie beim Wegfall oder der Abschwächung von Zwangsbedingungen zu erwarten.

Ganz analog funktioniert dies für das Beispiel von zwei mechanisch gekoppelten Gaszylindern. Entfernt man die mechanische Arretierung einer isolierenden Wand zwischen ihnen fällt eine Zwangsbedingung weg, es sind also mehr Zustände als zuvor möglich  $\Omega_{\text{fin}}(U) > \Omega_{\text{ini}}(U)$ . Die Zustandsänderung ist irreversibel. Fügt man hingegen die isolierende Wand ein nachdem sich bereits ein globales Gleichgewicht eingestellt hat, und zieht sie danach wieder heraus, ändert sich die Zahl der erreichbaren Zustände nicht, denn eine so eingefügte Wand ändert die Zahl der Zustände nicht  $\Omega_{\text{fin}}(U) = \Omega_{\text{ini}}(U)$ . Die Zustandsänderung ist reversibel. Zusammenfassend nimmt die Anzahl erreichbarer Zustände bei irreversiblen Zustandsänderungen zu und bleibt bei reversiblen Zustandsänderungen konstant

$$\Omega_{\text{fin}}(U) \geq \Omega_{\text{ini}}(U). \quad (2.33)$$

Auch umgekehrt nennen wir eine Zustandsänderung **reversibel**, wenn Sie die Anzahl der zugänglichen Mikrozustände nicht ändert und **irreversibel**, wenn sie die Anzahl der zugänglichen Mikrozustände vergrößert.

Lockert man die Hemmungen für eine Zustandsgröße  $y$ , so berechnet sich die Wahrscheinlichkeit, dass diese Zustandsgröße nach dem Wegfall der Hemmungen immer noch den Wert  $\omega_k$  annimmt, über

$$p_y(\omega_k) = \frac{\Omega(U; \omega_k)}{\Omega(U)}. \quad (2.34)$$

Es werden sich also im Gleichgewicht eines abgeschlossenen Systems diejenigen Werte  $\omega_j$  einstellen, mit denen die größtmögliche Anzahl erreichbarer Mikrozustände verträglich ist, d.h. man hat auch hier ein **Extremalprinzip** für die Anzahl erreichbarer Zustände.

### 2.1.5 Gleichgewicht und Temperatur

Wir betrachten zwei Systeme  $A$  und  $B$ , welche gegenüber ihrer Umgebung abgeschlossen sind, jedoch miteinander Energie austauschen können. Dann gilt wegen der Konstanz der inneren Gesamtenergie

$$U = U_A + U_B, \quad (2.35)$$

dass das System  $B$  unter der Randbedingung, dass System  $A$  die Energie  $U_A$  annimmt, nur diejenigen Zustände erreichen kann, welche mit  $U_B = U - U_A$  verträglich sind. Unter diesen kann man jedoch alle verträglichen Zustände der Teilsysteme miteinander kombinieren, so dass die gesamte Zustandssumme

$$\Omega(U; U_A) = \Omega_A(U_A)\Omega_B(U - U_A) \quad (2.36)$$

erfüllt. Die Funktion  $\Omega(U; U_A)$  wird also ein Maximum haben, genau da, wo auch ihr Logarithmus ein Maximum hat. (der Logarithmus eine streng monoton wachsende Funktion). Im Gleichgewicht sollte also sowohl  $\Omega(U, U_A)$  als auch  $\ln \Omega(U, U_A)$  maximal sein

$$0 = \left. \frac{\partial \ln \Omega_A(U_A)}{\partial U_A} - \frac{\partial \ln \Omega_B(U_B)}{\partial U_B} \right|_{U_B=U-U_A}. \quad (2.37)$$

Man führt daher in Analogie zur phänomenologischen Definition des Gleichgewichtes die **statistische Definition der inversen Temperatur** ein über

$$\frac{1}{k_B T} \equiv \beta(U) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U}, \quad (2.38)$$

so dass im Gleichgewicht  $\beta_A(U_A) = \beta_B(U - U_A)$  gelten muss. Für das ideale Gas erhält man aus unserer Abschätzung (2.19)

$$\beta(U) \approx \frac{f}{2} \frac{1}{U}. \quad (2.39)$$

Eine Weiterführung der Taylor-Entwicklung zeigt, dass für das ideale Gas die Breite der Verteilung extrem scharf ist, so dass

$$\frac{|U_A - \bar{U}|}{\bar{U}} = \mathcal{O} \left\{ \frac{1}{\sqrt{f}} \right\}. \quad (2.40)$$

### 2.1.6 Entropie

Ähnlich wie zum Extremalprinzip der Entropie hatten wir ein Extremalprinzip für die erreichbaren Zustände gefunden. Für  $\ln \Omega$  gilt dies natürlich auch, zusätzlich wird durch die Faktorisierung der Zustandssumme die Größe  $\ln \Omega$  auch additiv. Weiterhin möchte man die phänomenologische Definition der Temperatur (1.90) der phänomenologischen Thermodynamik reproduzieren. Es liegt also nahe, die **statistische Interpretation der Entropie** über die Anzahl der erreichbaren Zustände

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.41)$$

einzuführen. Das verbleibende Problem ist, dass  $\Omega$  vom klassisch willkürlich gewählten Volumen  $h_0$  der Phasenraumparzelle abhängt, daher ist  $S$  nur bis auf eine Konstante bestimmt. In der Quantenmechanik ergibt sich jedoch mit  $h_0 \rightarrow h$  durch das Plancksche Wirkungsquantum eine natürliche Wahl.

Man sieht gleich, dass bei Prozessen, bei welchen die äußeren Parameter konstant gelassen werden (keine Arbeit), aus der Definition der Temperatur folgt

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU = \frac{dU}{T} = \frac{dQ}{T}, \quad (2.42)$$

was gerade den ersten Hauptsatz für reversible Zustandsänderungen widerspiegelt.

Ähnlich wie in der phänomenologischen Thermodynamik gilt wieder ein **Extremalprinzip der Entropie**. Dies kann man jetzt anhand der Wahrscheinlichkeiten für einen Zustand begründen. Schränkt man einen äußeren Parameter  $a$  auf die Werte zwischen  $A$  und  $A + da$  ein, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, nach Wegfall der Zwangsbedingung von  $a$  immer noch den Wert  $A$  zu messen

$$P(A) = \frac{\Omega(U; A)}{\Omega(U)} = \frac{e^{S(U,A)/k_B}}{e^{S(U)/k_B}}. \quad (2.43)$$

Die Wahrscheinlichkeit ist also für Zustände maximal, welche  $S(U, A)$  maximieren. Im Gleichgewicht wird sich ein isoliertes System also so einstellen, dass seine Entropie maximal wird.

### 2.1.7 Entropie des idealen Gases

Wir können die Anzahl erreichbarer Zustände im idealen Gas für einen kontinuierlichen Phasenraum auch expliziter ausrechnen (z.B. Greiner). Benutzen wir wieder, dass die Hamilton-Funktion für ein ideales Gas, welches im Volumen  $V$  eingeschränkt ist, nicht explizit von den  $q_i$  abhängt, ergibt sich für die Anzahl aller Zustände mit kleinerer Energie als  $U$

$$\Phi(U, V, N) = \frac{V^N}{\sigma_0} \int \Theta \left( U - \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \right) d^{3N} p, \quad (2.44)$$

wobei die Konstante  $\sigma_0 = h_0^{3N}$  dann die Einheit vom Phasenraumvolumenelement hat  $[\sigma_0] = [q^{3N} p^{3N}]$ . Die Heaviside-Funktion  $\Theta$  erzwingt, dass das verbleibende Integral einfach nur das Volumen einer  $3N$ -dimensionalen Kugel mit Radius  $R = \sqrt{2mU}$  ergibt.

Allgemein ergibt sich für das Volumen einer  $D$ -dimensionalen Kugel mit Radius  $R$

$$V_D(R) = \frac{\pi^{D/2} R^D}{\frac{D}{2} \Gamma(\frac{D}{2})}, \quad (2.45)$$

wobei  $\Gamma(z) = \int_0^\infty x^{z-1} e^{-x} dx$  die  $\Gamma$ -Funktion meint. Mit der Rekursionsrelation  $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$  und  $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$  bzw.  $\Gamma(1) = 1$  ergeben sich die bekannten Spezialfälle

- $D = 1$ :  $V_1(R) = 2R$ ,
- $D = 2$ :  $V_2(R) = \pi R^2$ ,
- $D = 3$ :  $V_3(R) = \frac{4\pi}{3} R^3$ .

Daraus erhält man

$$\Phi(U, V, N) = \frac{V^N}{\sigma_0} \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma(3N/2)} (2mU)^{3N/2} \quad (2.46)$$

Für die Anzahl erreichbarer Zustände innerhalb einer Energieschale  $\delta U \ll U$  um  $U$  ergibt sich

$$\begin{aligned} \Omega(U, V, N) &= \frac{\partial \Phi}{\partial U} \delta U = \frac{V^N}{\sigma_0} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2m)^{3N/2} U^{3N/2-1} \delta U \\ &= \frac{V^N}{\sigma^N} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2m)^{3N/2} U^{3N/2}, \end{aligned} \quad (2.47)$$

wobei  $(U/\delta U)\sigma_0 \equiv \sigma^N$ . Für große  $n = 3N/2$  folgt aus der Stirling-Formel die Relation  $\ln \Gamma(n) = \ln(n-1)! \approx (n-1) \ln(n-1) - (n-1) \approx n \ln n - n$ , so dass sich für die Entropie des idealen Gases (für unterscheidbare Teilchen) der Ausdruck

$$\tilde{S}(U, V, N) \approx Nk_B \left[ \frac{3}{2} + \ln \frac{V}{\sigma} \left( \frac{4\pi m U}{3N} \right)^{3/2} \right] \quad (2.48)$$

ergibt, wobei für große  $N$  die Konstante  $\ln \sigma$  als unabhängig von  $U$  und  $N$  betrachtet werden kann. Man kann zeigen, dass die bisher bekannten Beziehungen damit konsistent sind. Insbesondere folgt die **innere Energie des idealen Gases**

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T. \quad (2.49)$$

Jeder Freiheitsgrad nimmt im Mittel die kinetische Energie  $\frac{1}{2} k_B T$  an, was eine andere Sichtweise der Temperatur ermöglicht. Dies wird uns später nochmal als **Gleichverteilungssatz** begegnen. Hieraus folgt z.B. auch die Wärmekapazität des idealen Gases bei konstantem Volumen

$$C_V = n c_V^{\text{mol}} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk_B = \frac{3}{2} nR. \quad (2.50)$$

Man erhält also mit der Relation  $c_p^{\text{mol}} - c_V^{\text{mol}} = R$  die spezifischen molaren Wärmekapazitäten und den Adiabatenexponenten des idealen Gases

$$c_V^{\text{mol}} = \frac{3}{2} R, \quad c_p^{\text{mol}} = \frac{5}{2} R, \quad \gamma = \frac{5}{3}. \quad (2.51)$$

Trotz dieser Konsistenz ist diese Formel für die Entropie nicht ganz korrekt. Zum einen ist  $\tilde{S}(U, V, N)$  noch keine extensive Größe. Das hat zur Folge, dass z.B. die Homogenitätsrelation (1.95) nicht reproduziert werden kann. Weiterhin tritt auch bei ihr bei der Mischung von zwei identischen Gasen im Gleichgewicht ein Entropiezuwachs, also das Gibbs'sche Paradoxon auf, vgl. Abschnitt 1.7.2. Um die Entropie als Funktion von  $T$ ,  $V$ , und  $N$  darzustellen, eliminieren wir die innere Energie  $U = 3/2 Nk_B T$

$$\tilde{S}(T, V, N) = Nk_B \left[ \frac{3}{2} + \ln \left( \frac{V}{\sigma} (2mk_B T)^{3/2} \right) \right]. \quad (2.52)$$

Vergleicht man jetzt den Entropie-Unterschied zwischen zwei Zuständen mit gleicher Teilchenzahl, führt dies direkt auf das phänomenologisch bereits bekannte Resultat

$$\tilde{S}(T, V, N) - \tilde{S}(T_0, V_0, N) = Nk_B \ln \frac{V}{V_0} + Nk_B \frac{3}{2} \frac{T}{T_0}, \quad (2.53)$$

vgl. (1.56). Die Entropiedifferenzen hängen also nicht von der Wahl der Konstante  $\sigma$  ab! Für die irreversible Mischung zweier verschiedener Gase führte dies auf den Entropiezuwachs

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{S} &= \tilde{S}(T, V_1 + V_2, N_1 + N_2) - \tilde{S}(T, V_1, N_1) - \tilde{S}(T, V_2, N_2) \\ &= N_1 k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \geq 0, \end{aligned} \quad (2.54)$$

vgl. (1.77). Nur leider erhält man dies auch für identische Gase, wo der Prozess jedoch reversibel sein sollte.

Die Auflösung des Paradoxons folgt aus der Erkenntnis, dass für prinzipiell ununterscheidbare Teilchen die Zustandssumme falsch berechnet wurde: Zustände, bei denen z.B. zwei identische Teilchen vertauscht werden, sind prinzipiell nicht unterscheidbar. Daher müssen wir die Zustandssumme durch die Zahl aller möglichen Anordnungen von  $N$  Teilchen teilen

$$\Omega \rightarrow \frac{\Omega}{N!} \quad \Longrightarrow \quad S \rightarrow \tilde{S} - k_B \ln N!, \quad (2.55)$$

so dass sich für die Entropie mit Hilfe der Stirling-Formel ein etwas anderer Wert für die **Entropie des idealen Gases** ergibt

$$S(U, V, N) = Nk_B \left[ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{V}{N\sigma} \left( \frac{4\pi mU}{3N} \right)^{3/2} \right) \right]. \quad (2.56)$$

Diese Entropie reproduziert auch die innere Energie des idealen Gases und die ideale Gasgleichung. Zusätzlich ist sie extensiv, d.h. sie reproduziert die Homogenitätsrelation (1.95). Bei gegebener Temperatur schreibt sich dies also als

$$S(T, V, N) = Nk_B \left[ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{V}{N\sigma} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right) \right]. \quad (2.57)$$

Dies ist genauso konsistent mit der phänomenologisch bekannten Entropiedifferenz (1.56). Betrachtet man verschiedene Gase, ergibt sich dieselbe positive Mischungsentropie wie zuvor

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(T, V_1 + V_2, N_1) + S(T, V_1 + V_2, N_2) - S(T, V_1, N_1) - S(T, V_2, N_2) \\ &= N_1 k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \geq 0. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Bei einem Gas aus identischen Teilchen verschwindet diese jedoch

$$\Delta S = S(T, V_1 + V_2, N_1 + N_2) - S(T, V_1, N_1) - S(T, V_2, N_2) = 0, \quad (2.59)$$

wofür man nur ausnutzen muss, dass im thermischen und mechanischen Gleichgewicht

$$\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = \frac{k_B T}{p} = \frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} \quad (2.60)$$

gilt. Bei prinzipiell ununterscheidbaren Teilchen muss also zur Berechnung der Anzahl der erreichbaren Zustände der **Gibbs'sche Korrekturfaktor**  $1/N!$  mit einbezogen werden.

## 2.2 Ensembles

Wenn wir bei einem System im Gleichgewicht den Begriff **Wahrscheinlichkeit** verwenden, sind hierbei verschiedene Interpretationen möglich. Eine ist, dass das System im Gleichgewicht verschiedene Mikrozustände zeitlich durchläuft. Könnte man den Mikrozustand des Systems messen und würde man diese Messung viele Male  $N$  wiederholen, würde man nach dem Grundpostulat für einen Mikrozustand mit der Wahrscheinlichkeit  $p_n$  gerade die relative Häufigkeit  $N_n = p_n N$  erwarten. Eine andere Interpretation der Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes ist, mehrere gleichartige Systeme, ein sogenanntes **Ensemble**, zu präparieren. Jedem dieser gleichartigen Systeme muss derselbe Bereich des Phasenraumes zugänglich sein, und alle makroskopischen Zustandsgrößen müssen gleich sein. Greift man aus diesem Ensemble zu einem bestimmten Zeitpunkt  $N$  Systeme heraus und misst ihren Mikrozustand, so würde man wieder  $N_n = p_n N$  für den  $n$ -ten Mikrozustand erwarten. Wenn wir von Wahrscheinlichkeiten sprechen, meinen wir Grenzwerte dieser relativen Häufigkeiten  $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_n}{N}$ . Die üblichen Ensembles sind

- das **mikrokanonische Ensemble**, bei welchem keine Kopplung an eine Umgebung möglich ist und somit innere Energie  $U$  und Teilchenzahl  $N$  konstant sind,
- das **kanonische Ensemble**, bei welchem die Systeme im Gleichgewicht mit einer Umgebung sind, mit welcher Sie Energie austauschen können, die Temperatur ist also durch die Umgebung vorgegeben,
- das **großkanonische Ensemble**, bei welchem die Systeme im Gleichgewicht mit einer Umgebung sind, mit welcher sie sowohl Energie als auch Teilchen austauschen können, hier sind Temperatur und chemisches Potential durch die Umgebung vorgegeben.

### 2.2.1 Das mikrokanonische Ensemble

Bisher haben wir immer mit dem mikrokanonischen Ensemble gerechnet, da wir für die Berechnung der erreichbaren Zustände ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht betrachtet haben. Abgeschlossen bedeutet hier, dass weder Energie- noch Teilchenaustausch mit der Umgebung möglich sind, die innere Energie  $U$  und Teilchenzahl  $N$  sind also fest vorgegeben.

**Box 6 (Mikrokanonische Zustandssumme für unterscheidbare Teilchen)** Die Zustandssumme  $\Omega(U, V, N)$  mit kontinuierlichen Phasenraum innerhalb einer Energieschale der Dicke  $\delta U$  um die Energie  $U$  kann mit der Konstruktion

$$\Phi(U, V, N) = \int \Theta(U - H(x)) d\Gamma(x), \quad d\Gamma(x) = \prod_{i=1}^f \frac{dq_i dp_i}{h},$$

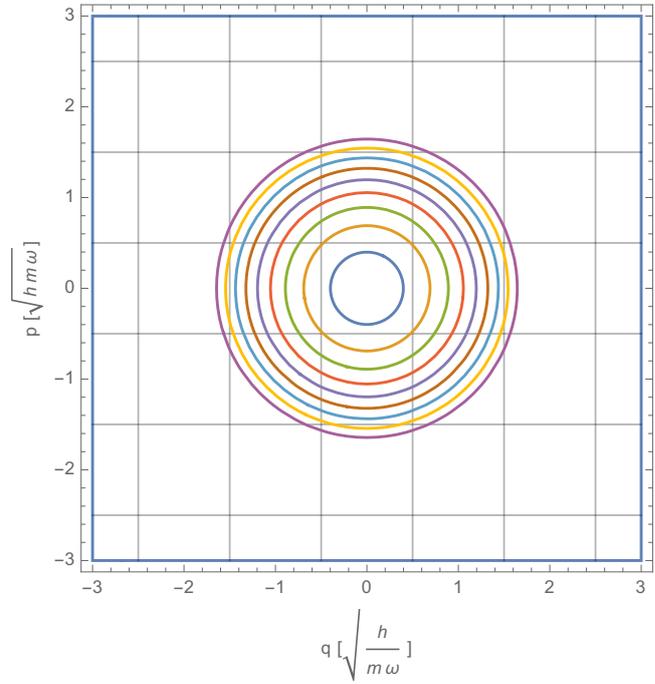
$$\Omega(U, V, N) = \frac{\partial \Phi}{\partial U} \delta U \quad (2.61)$$

berechnet werden. Für einen diskreten Phasenraum berechnet sie sich über

$$\Omega(U, V, N) = \sum_{n: U \leq H(\{q_i^{(n)}\}, \{p_i^{(n)}\}) \leq U + \delta U} 1. \quad (2.62)$$

Für ununterscheidbare Teilchen muss jeweils der Gibbssche Korrekturfaktor  $\Omega \rightarrow \Omega/N!$  hinzugefügt werden, um die Überzählung von ununterscheidbaren Zuständen zu korrigieren.

Abbildung 2.2: Diskretisierung des Phasenraumes eines harmonischen Oszillators ( $f = 1$ ), so dass eine Parzelle genau das Volumen  $\Delta p \Delta q = h$  hat. Durch die Reskalierung von  $p$  und  $q$  (Achsen) erscheinen die Ellipsen der quantisierten Zustände des harmonischen Oszillators  $U = \hbar\omega(n + 1/2)$  wie Kreise (hier  $n \in \{0, 1, \dots, 8\}$ ). Nur wenn  $h_0 = h$  gilt, kommt mit jeder neuen Ellipse gerade die Fläche  $h$ , also eine Parzelle (ein erlaubter Zustand  $\Delta\Phi = 1$ ) hinzu: Durch die Grundzustandsenergie hat der innerste Kreis die Fläche  $h/2$ , der nächste  $3h/2$ , usw., der äußerste  $17h/2$ .



Dass jetzt das Phasenraumvolumen durch die Planck-Konstante ersetzt wurde, kann man sich anhand einfacher Beispiele wie z.B. dem harmonischen Oszillator klarmachen, vgl. Abb. 2.2. Die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Mikrozustand  $x_n$  ist dann nach dem Grundpostulat für ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht einfach gleich für alle Zustände

$$p(x_n) = \frac{1}{\Omega}, \quad (2.63)$$

und die Entropie im Gleichgewicht berechnet sich zu

$$S(U, V, N) = k_B \ln \Omega(U, V, N), \quad (2.64)$$

was sich auch als  $S = -k_B \sum_n p(x_n) \ln p(x_n)$  schreiben lässt. Daraus können sämtliche Größen der phänomenologischen Thermodynamik berechnet werden.

Wir hatten in der phänomenologischen Thermodynamik das Maximalprinzip der Entropie behandelt. Die Entropie  $S = k_B \ln \Omega$  sollte also einen Maximalwert darstellen, welchen eine Wahrscheinlichkeitsverteilung annehmen darf. Allgemein kann man für eine diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung mit  $N_Z$  erlaubten Werten

$$0 \leq p_i \leq 1 \quad : \quad \sum_{i=1}^{N_Z} p_i = 1 \quad (2.65)$$

die **Shannon-Entropie** definieren

$$S_{\text{Sh}} = - \sum_{i=1}^{N_Z} p_i \log_2 p_i. \quad (2.66)$$

Die Shannon-Entropie ist im Gegensatz zur thermodynamischen Entropie  $S = k_B \ln \Omega$  dimensionslos. Mit  $\log_2 p_i = \frac{\ln p_i}{\ln 2}$  betrachten wir stattdessen die Entropie

$$S = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i = k_B \ln 2 S_{\text{Sh}}. \quad (2.67)$$

Sie entspricht also bis auf eine Konstante  $k_B \ln 2$  der informationstheoretischen Shannon-Entropie, nimmt aber für abgeschlossene Systeme im Gleichgewicht gerade den Wert der statistischen Entropie an ( $p_i \rightarrow 1/\Omega$ ,  $N_Z \rightarrow \Omega$ ),

Fragt man sich, für welche Wahrscheinlichkeitsverteilungen die Shannon-Entropie maximal wird, ist zu beachten, dass das Maximum  $S_{\text{Sh}}(\{p_n\})$  unter einer Nebenbedingung an die  $p_n$ , ihre Normierung, gefunden werden soll. Dieses Problem kann mit Hilfe der Methode der Lagrange-Multiplikatoren gelöst werden: Man definiert die Hilfsfunktion (die Konstante  $k_B$  ist unerheblich für die Position des Maximums)

$$\tilde{S}(\{p_n\}, \lambda) = - \sum_n p_n \ln p_n + \lambda \left( \sum_n p_n - 1 \right), \quad (2.68)$$

welche sich ja in der Mannigfaltigkeit, in welcher die Normierungsbedingung respektiert wird, überhaupt nicht von  $S_{\text{Sh}}(\{p_n\})$  unterscheidet. Die Idee besteht jetzt darin, den Extremwert von  $\tilde{S}$  bezüglich  $\{p_n\}$  und dem **Lagrange-Multiplikator**  $\lambda$  zu finden. Da  $\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \lambda} = 0$  gerade die Normierungsbedingung erzwingt, liefert dies das gesuchte Maximum unter der Randbedingung. Dies liefert die Lösung

$$p_n^* = \frac{1}{N}, \quad S_{\text{Sh}}(\{p_n^*\}) = \ln N. \quad (2.69)$$

Die thermodynamische Entropie hat im Vergleich zur Shannon-Entropie nur den Vorfaktor  $k_B$ , die Zustandssumme wird  $N \rightarrow \Omega$ , und die Entropie wird dann maximal, wenn alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind  $p_n = \frac{1}{\Omega}$

$$S = -k_B \sum_{n=1}^{\Omega} p_n \ln p_n = +k_B \ln \Omega. \quad (2.70)$$

Man kann sich jetzt auch fragen, wann die Entropie im Gleichgewicht verschwindet. An der Zustandssumme sieht man, dass dies genau dann der Fall sein wird, wenn dem System nur noch ein Zustand zur Verfügung steht:  $\Omega = 1$ . Das ist in der Regel bei sehr niedrigen inneren Energien der Fall. Hier kann nur noch ein Zustand – der quantenmechanische Grundzustand – besetzt werden und damit verschwindet die Entropie. Man formuliert dies als **Nernst'sches Wärmetheorem** oder auch als **dritter Hauptsatz der Thermodynamik**

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, N) = 0. \quad (2.71)$$

Allerdings steht unsere berechnete absolute Entropie des idealen Gases (2.52) bzw. (2.57) dazu im Widerspruch. Der Grund hierfür ist, dass ein kontinuierlicher Phasenraum, welcher bei der Berechnung zugrunde gelegt wurde, keine Quantisierung kennt und somit auch keine untere Schranke für die Zahl erreichbarer Zustände kennt. Für die meisten praktischen Berechnungen sind jedoch nur Entropiedifferenzen relevant.

### 2.2.2 Das kanonische Ensemble

Nur sehr wenige Systeme können als komplett abgeschlossen betrachtet werden. Für das kanonische Ensemble betrachtet man nur einen kleinen geschlossenen Teil  $A$  eines abgeschlossenen mikrokanonischen Ensembles. Der Einfachheit halber betrachten wir nur Teilsysteme  $A$ , welche endlich viele Mikrozustände haben. Dieser kleine Teilbereich kann mit dem Rest  $B$ , welches hier als Reservoir oder Bad betrachtet wird, nur Energie, aber keine Teilchen austauschen, und es befinde sich im thermischen Gleichgewicht mit dem Reservoir. Da die Gesamtenergie

$E = E_A + E_B$  erhalten ist, ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich der Teilbereich  $A$  im Mikrozustand  $n$  zu befindet, gegeben durch

$$p_n = \frac{\Omega_B(E - E_n)}{\Omega_{AB}(E)} = C\Omega_B(E - E_n), \quad (2.72)$$

wobei sich die Konstante  $C$  durch Normierung ergibt. Weil  $A$  viel kleiner ist als System  $B$  (Bad), folgt auch dass die Energien der erreichbaren Mikrozustände viel kleiner sind als die Gesamtenergie

$$E_n \ll E, \quad (2.73)$$

so dass sich eine Taylor-Entwicklung anbietet

$$\begin{aligned} \ln \Omega_B(E - E_n) &\approx \ln \Omega_B(E) - \left. \frac{\partial \ln \Omega_B(E')}{\partial E'} \right|_{E'=E} E_n + \dots \\ &= \ln \Omega_B(E) - \beta E_n + \dots, \end{aligned} \quad (2.74)$$

wobei wir nur die statistische Definition der Temperatur (2.38) eingesetzt haben. Exponentieren liefert  $\Omega_A(E - E_n) = \Omega_A(E)e^{-\beta E_n}$ , und Normieren liefert dann für die Wahrscheinlichkeiten die **Boltzmann-Verteilung**

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_m e^{-\beta E_m}}. \quad (2.75)$$

In Analogie zur kanonischen Verteilung die **kanonische Zustandssumme** eingeführt.

**Box 7 (kanonische Zustandssumme)** *Im kanonischen Ensemble mit  $N_Z$  unterscheidbaren Zuständen der diskreten Energien  $E_n$  ist die kanonische Zustandssumme gegeben durch*

$$Z_c = \sum_{n=1}^{N_Z} e^{-\beta E_n}. \quad (2.76)$$

*Für einen kontinuierlichen Phasenraum mit der Hamilton-Funktion  $H(x)$  und  $N$  ununterscheidbaren Teilchen betrachtet man stattdessen*

$$Z_c = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta H(x)} d\Gamma(x). \quad (2.77)$$

Warum es vorteilhaft sein kann, mit Zustandssummen zu rechnen, offenbart sich an der inneren Energie, welche jetzt für ein System die diskreten Werte  $E_n$  annehmen kann, aber im Mittel eben den Wert

$$U = \sum_n E_n p_n = \sum_n E_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_c} = -\frac{\partial_\beta Z_c}{Z_c} = -\partial_\beta \ln Z_c \quad (2.78)$$

annehmen wird. Hat man die kanonische Zustandssumme berechnet, kann man also durch simples Ableiten nach der inversen Temperatur  $\beta$  z.B. die innere Energie erhalten. Ähnlich einfach berechnet sich die Entropie der kanonischen Verteilung

$$S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n = k_B \beta U + k_B \ln Z_c. \quad (2.79)$$

Damit kommt man darauf, dass die **freie Energie** durch die kanonische Zustandssumme ausgedrückt werden kann

$$F = U - TS = -k_B T \ln Z_c. \quad (2.80)$$

Ein alternativer Zugang zur kanonischen Verteilung ist die Vorgabe eines Mittelwertes für die innere Energie. Wir wollen herausfinden, für welche Verteilung die Shannon-Entropie unter den Nebenbedingungen der Normierung und der konstanten mittleren Energie  $U$  extremal wird (für die Rechnung lassen wir wieder die Konstante  $k_B$  weg)

$$\tilde{S} = - \sum_n p_n \ln p_n + \lambda \left( \sum_n p_n - 1 \right) + \sigma \left( \sum_n E_n p_n - U \right), \quad (2.81)$$

wobei  $\lambda$  und  $\sigma$  zwei zunächst unbekannte Lagrange-Multiplikatoren sind. Dies führt schnell auf die Gleichung  $p_n = e^{\lambda-1+\sigma E_n}$  und Normieren eliminiert  $\lambda$ , so dass wir die Wahrscheinlichkeiten schreiben können als

$$p_n = \frac{e^{\sigma E_n}}{\sum_n e^{\sigma E_n}}. \quad (2.82)$$

Das sieht schon genau wie die kanonische Verteilung aus. Allerdings ist der Parameter  $\sigma$  eine Funktion der vorgegebenen mittleren inneren Energie  $U$ . Es muss also noch gezeigt werden, dass der Lagrange-Parameter  $\sigma$  auf die Gleichgewichtstemperatur zurück geführt werden kann. Hierfür berechnen wir über die Entropie (jetzt die thermodynamische) die inverse Temperatur

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U} = - \frac{\partial}{\partial U} \sum_n p_n \ln p_n = - \frac{\partial}{\partial U} \left[ \sigma(U) U - \ln \sum_n e^{+\sigma(U) E_n} \right] = -\sigma, \quad (2.83)$$

da sich die Terme mit  $\sigma'(U)$  herausheben. Die Vorgabe einer mittleren Energie führt also ebenfalls auf die kanonische Verteilung und Zustandssumme.

### 2.2.3 Das großkanonische Ensemble

Im großkanonischen Ensemble stellt man sich jedes der Systeme gekoppelt mit einem Reservoir vor, mit dem es sowohl Energie als auch Teilchen austauschen kann. Das Teilsystem  $A$  sei also wieder im Kontakt mit einem viel größeren Reservoir  $B$ , mit dem es sowohl im thermischen als auch im chemischen Gleichgewicht ist. Nur die Gesamtenergie  $E = E_A + E_B$  und Gesamtteilchenzahl  $N = N_A + N_B$  seien konstant vorgegeben (mikrokanonisch für das Gesamtsystem beschreibbar). Betrachten wir wieder endlich viele zugängliche Zustände mit den diskreten Energien  $E_n$  und Teilchenzahlen  $N_n$  des Teilsystems  $A$ , berechnen sich die Wahrscheinlichkeiten über

$$p_n = C \Omega_B(E - E_n, N - N_n), \quad (2.84)$$

und die Konstante  $C$  folgt wieder aus der Normierung. Man entwickelt analog für  $E_n \ll E$  und  $N_n \ll N$

$$\ln \Omega_B(E - E_n, N - N_n) = \ln \Omega_B(E, N) - \beta E_n - \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial N} N_n + \dots \quad (2.85)$$

Anschluss an die phänomenologische Thermodynamik erfordert

$$-\frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}, \quad (2.86)$$

so dass sich daraus ergibt

$$\ln \Omega_B(E - E_n, N - N_n) = \ln \Omega_B(E, N) - \beta E_n + \beta \mu N_n + \dots \quad (2.87)$$

Exponentieren und Ausnutzen der Normierung führt dann direkt auf die **großkanonische Verteilung**

$$p_n = \frac{e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{\sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}. \quad (2.88)$$

**Box 8 (Großkanonische Zustandssumme)** Für ein diskretes System mit durch Energien  $E_n$  und Teilchenzahlen  $N_n$  gekennzeichneten unterscheidbaren Mikrozuständen  $1 \leq n \leq N_Z$  ist die großkanonische Zustandssumme gegeben durch

$$Z_{\text{gc}} = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}. \quad (2.89)$$

Sind die Energien kontinuierlich, wird dies für einen kontinuierlichen Phasenraum mit  $N$  ununterscheidbaren Teilchen zu

$$Z_{\text{gc}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int e^{-\beta[H_N(x) - \mu N]} d\Gamma(x), \quad (2.90)$$

wobei  $H_N(x)$  die Hamilton-Funktion für  $N$  Teilchen ist.

Analog kann man wieder die mittlere Energie und die mittlere Teilchenzahl aus der Zustandssumme bestimmen

$$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = -\frac{\partial \ln Z_{\text{gc}}}{\partial \beta}, \quad \langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{\text{gc}}}{\partial \mu}. \quad (2.91)$$

Weiterhin findet man auch leicht, dass sich das **großkanonische Potential** (1.106) durch die großkanonische Zustandssumme ausdrücken lässt  $\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_{\text{gc}}$ .

Auch hier können wir alternativ die großkanonische Verteilung ableiten, indem wir die Entropie unter den Nebenbedingungen der Normierung, der vorgegebenen mittleren Energie und der vorgegebenen mittleren Teilchenzahl maximieren

$$\tilde{S} = -\sum_n p_n \ln p_n + \lambda \left( \sum_n p_n - 1 \right) + \sigma \left( \sum_n E_n p_n - U \right) + \delta \left( \sum_n N_n p_n - N \right). \quad (2.92)$$

Hier sind  $\lambda$ ,  $\sigma$ , und  $\delta$  die unbekanntenen Lagrange-Multiplikatoren. Ableitung nach  $p_n$  führt dann auf  $0 = -\ln p_n - 1 + \lambda + \sigma E_n + \delta N_n$ , Exponentieren und Normieren damit auf die Verteilung

$$p_n = \frac{e^{\sigma E_n + \delta N_n}}{\sum_n e^{\sigma E_n + \delta N_n}}. \quad (2.93)$$

Um die Bedeutung der Parameter  $\sigma(U, N)$  und  $\delta(U, N)$  zu klären, berechnet man wieder die Entropie

$$S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n = -k_B \sigma U - k_B \delta N + k_B \ln \sum_n e^{\sigma E_n + \delta N_n}. \quad (2.94)$$

Die Forderungen  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$  und  $-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}$  fixieren dann wieder die Lagrange-Multiplikatoren zu  $\sigma = -\beta$  und  $\delta = \beta \mu$ .

### 2.2.4 Nutzung von Zustandssummen

Die verschiedenen Ensembles sind an verschiedene Konfigurationen angepasst. Dennoch kann man oft Situationen, welche z.B. einer mikrokanonischen Beschreibung bedürfen, oft kanonisch behandeln (was meist einfacher ist).

Mit einer mikrokanonischen Beschreibung geben wir die innere Energie und die Teilchenzahl fest vor, d.h. die Fluktuationen der inneren Energie und Teilchenzahl verschwinden. Aus der mikrokanonischen Zustandssumme ließen sich somit z.B. über  $S = k_B \ln \Omega$  dann z.B. für das ideale Gas sämtliche Relationen ableiten, z.B. für die innere Energie

$$U = \frac{3N}{2} k_B T. \quad (2.95)$$

Wir betrachten jetzt eine kanonische Beschreibung  $Z_c = \sum_n e^{-\beta E_n}$ , für die sämtliche Fluktuationen der Teilchenzahl verschwinden, aber die Fluktuationen der Energie endlich bleiben können. Konkret gilt für die kanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} U &= \langle E \rangle = -\partial_\beta \ln Z_c, \\ \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 &= \partial_\beta^2 \ln Z_c. \end{aligned} \quad (2.96)$$

Also gilt für das relative Schwankungsquadrat

$$\frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2} = -\partial_\beta \frac{1}{\partial_\beta \ln Z_c} = +\partial_\beta \frac{1}{\langle E \rangle}. \quad (2.97)$$

Für sehr große Systeme gilt aber  $\langle E \rangle \rightarrow \infty$ , so dass das relative Schwankungsquadrat verschwindet, wie man z.B. leicht am Beispiel des idealen Gases nachprüfen kann. Also gilt für das Verhältnis von Breite zu Mittelwert der Energie im kanonischen Ensemble

$$\frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} \xrightarrow{N, V \rightarrow \infty} 0. \quad (2.98)$$

Die Resultate aus mikrokanonischer und kanonischer Beschreibung werden also für sehr große Systeme identisch sein. Wir prüfen dies noch nach für das ideale Gas aus  $N$  ununterscheidbaren Teilchen (kontinuierlicher Phasenraum)

$$Z_c = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta H(x)} d\Gamma(x) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2}. \quad (2.99)$$

Auch hier ergibt sich der bekannte Mittelwert des idealen Gases

$$U = -\partial_\beta \ln Z_c = \frac{3N}{2} k_B T. \quad (2.100)$$

Analoges gilt für das großkanonische Ensemble  $Z_{gc} = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$ . Jetzt gilt

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{1}{\beta} \partial_\mu \ln Z_{gc}, & \langle E \rangle &= \left( -\partial_\beta + \frac{\mu}{\beta} \partial_\mu \right) \ln Z_{gc}, \\ \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 &= \left( \frac{1}{\beta} \partial_\mu \right)^2 \ln Z_{gc}, & \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 &= \left( -\partial_\beta + \frac{\mu}{\beta} \partial_\mu \right)^2 \ln Z_{gc}. \end{aligned} \quad (2.101)$$

Entsprechend gilt wieder

$$\begin{aligned}\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2} &= \frac{\partial_\mu^2 \ln Z_{gc}}{(\partial_\mu \ln Z_{gc})^2} = -\partial_\mu \frac{1}{\partial_\mu \ln Z_{gc}}, \\ \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2} &= \left( -\partial_\beta + \frac{\mu}{\beta} \partial_\mu \right) \frac{-1}{\left( -\partial_\beta + \frac{\mu}{\beta} \partial_\mu \right) Z_{gc}}.\end{aligned}\quad (2.102)$$

Die Nenner liefern aber wieder die Teilchenzahl bzw. die innere Energie, welche im thermodynamischen Limes divergieren. Damit verschwinden die relativen Fluktuationen in ebendiesem Limes. Für das ideale Gas ergibt sich die großkanonische Zustandssumme über

$$Z_{gc} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int e^{-\beta[H(x) - \mu N]} d\Gamma(x) = \exp \left\{ e^{\beta\mu} \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right\}.\quad (2.103)$$

Wir erhalten die Teilchenzahl

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_\mu \ln Z_{gc} = e^{\beta\mu} \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}\quad (2.104)$$

und darauf aufbauend die mittlere Energie

$$U = \langle E \rangle = \left( -\partial_\beta + \frac{\mu}{\beta} \partial_\mu \right) \ln Z_{gc} = \frac{3N}{2} k_B T.\quad (2.105)$$

Im **thermodynamischen Limes**

$$N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty \quad : \quad \frac{N}{V} = \text{const}\quad (2.106)$$

liefern die verschiedenen Beschreibungen (mikrokanonisch, kanonisch, großkanonisch) dieselben Resultate.

Der Trick, mittels Berechnung der Zustandssumme über Ableiten nach  $\beta$  oder  $\mu$  an thermodynamische Größen zu kommen, funktioniert auch für **äußere Parameter**  $a$ . Definiert man die dazugehörige Kraft wieder über

$$\langle X \rangle = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial a} = -\frac{1}{\Omega} \int \bar{\delta}(H(x) - U) \frac{\partial H}{\partial a} d\Gamma(x),\quad (2.107)$$

vgl. (2.26), ergibt sich z.B. für das ideale Gas gerade mit  $a \rightarrow V$  und  $X \rightarrow p$  die ideale Gasgleichung  $pV = Nk_B T$ . Die Abhängigkeit der Hamilton-Funktion von äußeren Parametern überträgt sich auf die Energien der Mikrozustände, so dass sich die verallgemeinerte Kraft sowohl im kanonischen als auch im großkanonischen Ensemble berechnet über

$$\langle X \rangle = -\sum_n \frac{\partial E_n}{\partial a} p_n = \frac{1}{\beta} \partial_a \ln Z_{g/gc}.\quad (2.108)$$

Speziell für das ideale Gas kann man nachprüfen, dass dies wieder die ideale Gasgleichung reproduziert.

## 2.3 Anwendungen und Phänomene

### 2.3.1 Der Gleichverteilungssatz

Wir betrachten eine Hamilton-Funktion mit insgesamt  $f$  Freiheitsgraden, von welchen sich der kinetische Term eines Freiheitsgrades quadratisch sei und sich additiv abspalten lasse

$$H(x) = \frac{p_i^2}{2m_i} + H_{\text{Rest}}(\{q_j\}, \{p_j \neq p_i\}). \quad (2.109)$$

Dann ergibt sich für den Erwartungswert von  $p_i^2$  im kanonischen Ensemble

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{\int \frac{p_i^2}{2m_i} e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m_i}} dp_i}{\int e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m_i}} dp_i} = \frac{-\partial_\beta \sqrt{\frac{2\pi m_i}{\beta}}}{\sqrt{\frac{2\pi m_i}{\beta}}} = \frac{1}{2\beta}, \quad (2.110)$$

denn die anderen Integrale heben sich durch die Normierung einfach heraus. Für die kinetische Energie des  $i$ -ten Freiheitsgrades ergibt sich also gerade das sehr allgemeine Resultat

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (2.111)$$

Dies ist der **Gleichverteilungssatz** für die generalisierten Impulse.

### 2.3.2 Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Möchte man die Geschwindigkeit der Teilchen in einem idealen Gas im Gleichgewicht bestimmen, wäre die statistische Antwort darauf die Ableitung einer Wahrscheinlichkeitsverteilung  $f(v_x, v_y, v_z)$ , so dass  $f(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z$  gerade die Wahrscheinlichkeit angibt, ein Teilchen mit einer Geschwindigkeit im Würfel  $dv_x dv_y dv_z$  um den Punkt  $\mathbf{v}$  anzutreffen. Aus Symmetrie-Argumenten folgt

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2). \quad (2.112)$$

Die einzige Möglichkeit, die dies erfüllt, ist die Gaussverteilung

$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{(2\pi\sigma)^{3/2}} e^{-\frac{\mathbf{v}^2}{2\sigma^2}}. \quad (2.113)$$

Die mittlere Geschwindigkeit verschwindet also in jede Richtung  $\langle v_i \rangle = \int v_i f(v_x, v_y, v_z) d^3v = 0$ . Die zweite Kumulante, das Schwankungsquadrat, bleibt aber endlich

$$\langle v_i^2 \rangle - \langle v_i \rangle^2 = \int v_i^2 f(v_x, v_y, v_z) d^3v = \sigma^2. \quad (2.114)$$

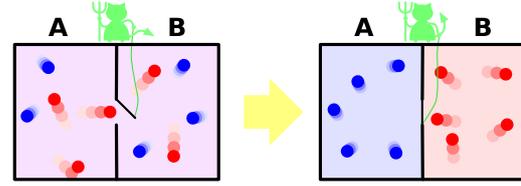
Addieren wir diesen Wert für  $N$  Teilchen auf, ergibt sich gerade die innere Energie des idealen Gases

$$N \frac{3}{2} m \langle v_i^2 \rangle = N \frac{3}{2} m \sigma^2 = U. \quad (2.115)$$

Mit (2.32) und mit der idealen Gasgleichung wird das Schwankungsquadrat bestimmt und wir erhalten die **Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung**

$$f(\mathbf{v}^2) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T} \right). \quad (2.116)$$

Abbildung 2.3: Maxwell'scher Dämon bei der Arbeit: Basierend auf der Geschwindigkeit der Teilchen öffnet oder schließt der Dämon die Tür, so dass schnelle Teilchen (rot) nach rechts und langsame Teilchen (blau) nach links sortiert werden. Nach der Sortierung stellen sich in den beiden Abschnitten lokale Gleichgewichte ein, die lokale Entropie des Gases verringert sich, und aus der Temperaturdifferenz könnte Arbeit extrahiert werden. Quelle: Wikipedia.



Alternativ hätten wir dies auch ableiten können über die Dichte im Phasenraum (kanonisches Ensemble)

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_c} \rightarrow \frac{e^{-\beta H(x)}}{\int e^{-\beta H(x)} d\Gamma(x)} = \rho(x). \quad (2.117)$$

Integriert man die über die  $3N$  generalisierten Koordinaten für  $N$  Teilchen und  $3N - 3$  generalisierte Impulse, ergibt sich eine reduzierte Wahrscheinlichkeitsverteilung für die verbliebenen drei Impulse  $p_i = mv_i$  eines Teilchens, denn sämtliche Integrale faktorisieren. Mit  $H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} mv_i^2$  wird auch die Form der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung unmittelbar klar, und der Vorfaktor ergibt sich aus der Normierung.

Aus der Maxwell-Verteilung kann man auch die Verteilung für den Betrag der Geschwindigkeiten durch Übergang zu Kugelkoordinaten ableiten. Mit  $dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi$  und Integration über die Winkel ergibt sich

$$p(|v|) = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right), \quad (2.118)$$

der mittlere Betrag der Geschwindigkeit ergibt sich dann z.B. zu

$$\langle |v| \rangle = \int_0^\infty p(v) v dv = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}. \quad (2.119)$$

Das gesamte Integral über die kinetische Energie liefert dann wieder die aus dem Gleichverteilungssatz folgende Relation

$$\int_0^\infty \frac{1}{2} mv^2 p(|v|) dv = \frac{3}{2} k_B T. \quad (2.120)$$

Da die Verteilung  $p(|v|)$  asymmetrisch ist, fallen Mittelwert und Median nicht zusammen. Möchte man z.B. die Grenzggeschwindigkeit ermitteln, bei der gerade die Hälfte der kinetischen Gesamtenergie von den langsameren Teilchen getragen wird und entsprechend die andere Hälfte von den schnelleren, wird dies im allgemeinen numerisch zu lösen sein

$$\int_0^{v_g} \frac{1}{2} mv^2 p(|v|) dv = \frac{3}{4} k_B T. \quad (2.121)$$

Ein wichtiges daraus folgendes Paradoxon ist der **Maxwell'sche Dämon**, welcher von Maxwell erdacht wurde um zu erklären, dass die Thermodynamik eine makroskopische Theorie ist. Ein Behälter, welcher aus zwei Abschnitten besteht, die durch eine Tür miteinander verbunden sind, sei mit einem Gas gefüllt, vgl. Abb. 2.3. Anfangs sei das System z.B. durch eine geöffnete Tür im Gleichgewicht, die Geschwindigkeiten der Teilchen werden also durch

die Maxwell-Verteilung beschrieben. Der Dämon sortiert nun die Teilchen nach einer einfachen Methode: Nähert sich ein langsames Teilchen der Tür von links oder ein schnelles Teilchen der Tür von rechts, bleibt die Tür geschlossen. Nähert sich hingegen ein schnelles Teilchen der Tür von links oder ein langsames Teilchen der Tür von rechts, wird sie geöffnet, und das Teilchen wechselt in den anderen Teilbehälter. Nach einiger Zeit sind alle schnelleren Teilchen rechts und die langsamen links, und in den Teilbehältern wird sich ein neues lokales Gleichgewicht einstellen, mit höherer Temperatur rechts und niedriger Temperatur links. Dieser Zustand hat eine geringere Entropie als der Anfangszustand, so dass sich eine scheinbare Verletzung des zweiten Hauptsatzes ergibt. Intuitiv ist diese Verringerung der Entropie klar, weil durch die Sortierung die Anzahl der möglichen Zustände  $\Omega$  für das Gesamtsystem eingeschränkt wird, damit verringert sich auch die Entropie. Wir können dies aber auch formal unter Ausnutzung von der Konstanz der Teilchenzahlen, der Volumina und der inneren Energie

$$N = N_1 + N_2, \quad V = V_1 + V_2, \quad \frac{N}{\beta} = \frac{N_1}{\beta_1} + \frac{N_2}{\beta_2} \quad (2.122)$$

anhand der Entropie des idealen Gases berechnen

$$\begin{aligned} \Delta S &= N_1 k_B \left[ \frac{5}{2} + \ln \frac{V_1}{N_1 h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta_1} \right)^{3/2} \right] + N_2 k_B \left[ \frac{5}{2} + \ln \frac{V_2}{N_2 h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta_2} \right)^{3/2} \right] \\ &\quad - N k_B \left[ \frac{5}{2} + \ln \frac{V}{N h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right] \\ &= N_1 k_B \ln \left[ \frac{V_1}{V} \frac{N}{N_1} \left( \frac{\beta}{\beta_1} \right)^{3/2} \right] + N_2 k_B \ln \left[ \frac{V_2}{V} \frac{N}{N_2} \left( \frac{\beta}{\beta_2} \right)^{3/2} \right] \\ &= N_1 k_B \ln \left[ \frac{V_1}{V} \frac{N}{N_1} \right] + N_2 k_B \ln \left[ \frac{V_2}{V} \frac{N}{N_2} \right] + \frac{3}{2} N_1 k_B \ln \left[ \frac{\beta}{\beta_1} \right] + \frac{3}{2} N_2 k_B \ln \left[ \frac{\beta}{\beta_2} \right] \\ &\leq N k_B \ln \left[ \frac{V_1}{V} + \frac{V_2}{V} \right] + \frac{3}{2} N k_B \ln \left[ \frac{N_1}{N} \frac{\beta}{\beta_1} + \frac{N_2}{N} \frac{\beta}{\beta_2} \right] = 0, \end{aligned} \quad (2.123)$$

wobei wir bei der Ungleichung die Konkavität des Logarithmus benutzt haben.

Das Paradoxon entsteht, da der Prozess als Ganzes im Idealfall keinerlei Energie von außen benötigt, wenn das Öffnen und Schließen der Tür reversibel erfolgt. Aus der Temperaturdifferenz könnte am Ende z.B. mit einem Carnot-Prozess Arbeit extrahiert werden, wenn diese Konstruktion so funktionieren würde. Der kritische Punkt ist der vom Dämon vorgenommene Sortiervorgang. Der heute allgemein akzeptierte Exorzismus des Maxwell'schen Dämons geht auf Bennett (1982) zurück: Ein Dämon, welcher zyklisch arbeitet, muss seinen Arbeitsspeicher, in welchem die Information über die Teilchengeschwindigkeiten abgelegt wird, genauso zyklisch wieder löschen. Bei diesem Löschvorgang wird Entropie erzeugt, was mit der Dissipation von Wärme in die Umgebung einhergeht. Die gesamte Entropieproduktion von Dämon und Gas ist bei diesem Prozess positiv, im Einklang mit dem zweiten Hauptsatz.

Es gibt viele Varianten eines Maxwell-Dämons. Allgemein kann eine Apparatur als Maxwell-Dämon bezeichnet werden, wenn sie lokal den ersten Hauptsatz respektiert und lokal den zweiten Hauptsatz verletzt. Global gesehen – also unter Einbeziehung der Entropieproduktion und ggf. Energiebilanz des Dämons – gibt es keine Verletzung der Hauptsätze und somit auch keinen Widerspruch zur Thermodynamik.

### 2.3.3 Kanonische Zustandssumme des harmonischen Oszillators

Da viele Potentiale harmonisch genähert werden, betrachten wir als einfaches Beispiel den harmonischen Oszillator mit einem Freiheitsgrad  $f = 1$  und der Hamilton-Funktion

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2. \quad (2.124)$$

Zunächst behandeln wir die kanonische Zustandssumme klassisch, d.h. mit einem kontinuierlichen Phasenraum

$$Z_c^{\text{cont}} = \frac{1}{h} \int e^{-\beta H} dpdq = \frac{1}{\beta \hbar \omega}. \quad (2.125)$$

Daraus folgt für die innere Energie

$$U^{\text{cont}} = -\partial_\beta \ln Z_c = \frac{1}{\beta} = k_B T. \quad (2.126)$$

Das ist gerade das Doppelte dessen, was wir aus dem Gleichverteilungssatz erwarten würden. Dieser liefert uns allerdings nur die kinetische Energie

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (2.127)$$

Über die potentielle Energie macht er keine Aussage, diese müsste über das Virialtheorem erschlossen werden. Für ein harmonisches Potential gelten die Ableitungen des Gleichverteilungssatzes allerdings genausogut für die potentielle Energie

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (2.128)$$

so dass sich in der Summe  $U^{\text{cont}} = \langle E_{\text{kin}} \rangle + \langle E_{\text{pot}} \rangle$  ergibt. Man sieht weiterhin, dass die innere Energie bei tiefen Temperaturen verschwindet ohne Berücksichtigung der quantenmechanischen Nullpunktsenergie. Für die Entropie folgt

$$S^{\text{cont}} = \beta k_B U + k_B \ln Z_c = k_B [-\beta \partial_\beta \ln Z_c + \ln Z_c] = k_B [1 - \ln \beta \hbar \omega]. \quad (2.129)$$

Für tiefe Temperaturen  $\beta \hbar \omega \gg 1$  wird dies negativ und überdies logarithmisch divergieren, im klaren Widerspruch zum Nernst'schen Wärmetheorem. Dies liegt daran, dass eine kontinuierliche Behandlung des Phasenraumes die Zustandssumme bei tiefen Temperaturen falsch berechnet, vgl. Abb. 2.2.

Behandeln wir die Zustandssumme hingegen diskret und nutzen die quantenmechanischen Eigenwerte des harmonischen Oszillators (vgl. VL Quantenmechanik), ergibt sich

$$Z_c = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} = \frac{1}{e^{+\beta \hbar \omega / 2} - e^{-\beta \hbar \omega / 2}}. \quad (2.130)$$

Die innere Energie wird zu

$$U = -\partial_\beta \ln Z_c = \frac{\hbar \omega}{2} \coth \left( \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right), \quad (2.131)$$

was für niedrige Temperaturen gegen die Grundzustandsenergie strebt. Entsprechend kann man auch wieder die Entropie auswerten

$$S = k_B [-\beta \partial_\beta \ln Z_c + \ln Z_c]. \quad (2.132)$$

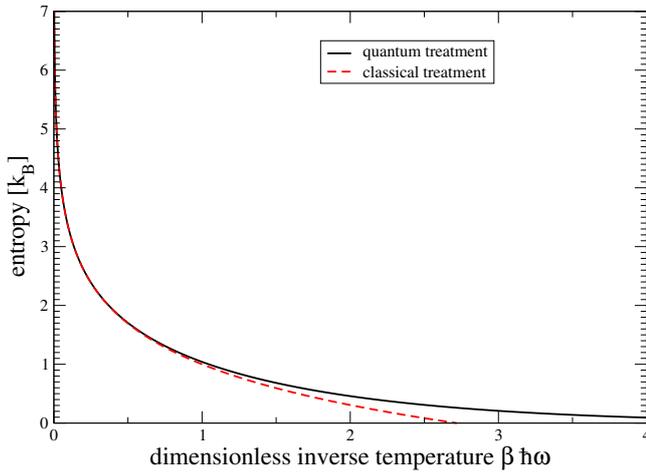


Abbildung 2.4: Entropie eines 1d harmonischen Oszillators versus inverser Temperatur. Für hohe Temperaturen (links) stimmen quantenmechanisch-diskrete und klassisch-kontinuierliche Berechnung der Entropie über die jeweiligen Zustandssummen überein. Für sehr tiefe Temperaturen (rechts) ist hingegen die quantenmechanisch-diskrete Rechnung korrekt, da die klassisch-kontinuierliche Rechnung die Zustandssumme falsch berechnet und entsprechend eine negative Entropie anzeigt.

Diese geht für tiefe Temperaturen  $\beta\hbar\omega \gg 1$  in der Tat gegen Null, im Einklang mit dem Nernst-schen Wärmetheorem. Für hohe Temperaturen verhalten sich die Resultate aus klassischer und quantenmechanischer Beschreibung hingegen ähnlich, vgl. Abb. 2.4.

Man sieht daraus, dass eine kontinuierliche Behandlung des Phasenraumes für Energien scheitern muss, wenn nur noch wenige Zustände besetzt werden können. Für den harmonischen Oszillator sind Freiheitsgrade mit  $\beta\hbar\omega \gg 1$  praktisch nicht anregbar, sie sind nicht für thermodynamische Übergänge verfügbar und somit praktisch eingefroren.

### 2.3.4 Wärmekapazität von Festkörpern

In einem Festkörper sind die Atome durch Wechselwirkungen mit ihren Nachbarn fest an ihre Ruhelage gebunden. Formal schreiben wir dies für identische Atome der Masse  $m$  in harmonischer Näherung als eine quadratische Form der generalisierten Koordinaten

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^T \cdot \mathbf{p} + \frac{1}{2} m \omega^2 \mathbf{q}^T V \mathbf{q}, \quad (2.133)$$

wobei  $V$  eine  $3N \times 3N$  reell-symmetrische und positiv definite Matrix und  $\mathbf{p}$  sowie  $\mathbf{q}$  insgesamt  $3N$ -dimensionale Vektoren mit generalisierten Impulsen bzw. Koordinaten sind. Die Matrix  $V$  enthält die Wechselwirkungen im Festkörper in harmonischer Näherung. Zum Beispiel hätte man für die potentielle Energie einer 1d Kette mit generalisierten Koordinaten  $q_i$ , welche nur longitudinal schwingen darf und an den Rändern befestigt ist, gerade die potentielle Energie

$$U_{\text{pot}} = \frac{K}{2} \left[ q_1^2 + \sum_{i=1}^{N-1} (q_i - q_{i+1})^2 + q_N^2 \right], \quad (2.134)$$

was sich auch als quadratische Form schreiben lässt. Diagonalisiert man die Wechselwirkungsmatrix  $V$  mittels einer orthogonalen Matrix  $O$

$$\mathbf{q} = O\mathbf{Q}, \quad \mathbf{p} = O\mathbf{P}, \quad O^T V O = V_D, \quad O^T O = \mathbf{1}, \quad (2.135)$$

so hat die Hamilton-Funktion nach dieser Normalmoden-Transformation die Form

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \mathbf{P}^T \cdot \mathbf{P} + \frac{1}{2} m \omega^2 \mathbf{Q}^T V_D \mathbf{Q} \\ &= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} P_i^2 + \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{3N} \Omega_i^2 Q_i^2, \end{aligned} \quad (2.136)$$

d.h. durch Diagonalisierung der Matrix  $V$  ergeben sich lauter entkoppelte harmonische Oszillatoren! Allerdings haben die verschiedenen Normalmoden (vgl. VL Mechanik) gerade verschiedene Frequenzen  $\Omega_i^2 = \omega^2 v_i$ , bestimmt durch die Eigenwerte  $v_i$  der Matrix  $V$ . Da die Oszillatoren entkoppeln, faktorisiert die Zustandssumme

$$Z_c = \prod_{i=1}^{3N} Z_i, \quad (2.137)$$

und entsprechend brauchen wir nur die Zustandssumme für einen harmonischen Oszillator

$$Z_i^{\text{cont}} = \frac{1}{\beta \hbar \Omega_i}. \quad (2.138)$$

Die innere Energie wird

$$U^{\text{cont}} = -\partial_\beta \ln Z_c = \sum_{i=1}^{3N} \partial_\beta \ln \beta \hbar \Omega_i = 3N k_B T, \quad (2.139)$$

was wir auch aus dem Gleichverteilungssatz hätten ableiten können – mit entsprechender Berücksichtigung der potentiellen Energie. Dass die daraus folgende Wärmekapazität

$$c_V^{\text{mol,cont}} = 3R \quad (2.140)$$

gerade das Dreifache der Gaskonstante ergibt, wird als das **Gesetz von Dulong-Petit** bezeichnet und ist für genügend hohe Temperaturen gut erfüllt.

Für tiefe Temperaturen muss man berücksichtigen, welche der Oszillatoren effektiv anregbar sind (also  $\beta \hbar \Omega_i \ll 1$ ), und welche im Grundzustand verharren (also  $\beta \hbar \Omega_i \gg 1$ ). Die Zustandssumme faktorisiert immer noch, da die Oszillatoren unabhängig voneinander sind  $Z_c = \prod_i Z_i$ . Die innere Energie wird also zu

$$U = -\partial_\beta \ln Z_c = -\sum_i \partial_\beta \ln Z_i = \sum_i \frac{\hbar \Omega_i}{2} \coth \left( \frac{\beta \hbar \Omega_i}{2} \right), \quad (2.141)$$

und Ableitung nach der Temperatur liefert

$$C_V = n c_V^{\text{mol}} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B \sum_{i=1}^f \frac{(\beta \hbar \Omega_i)^2}{(e^{+\beta \hbar \Omega_i/2} - e^{-\beta \hbar \Omega_i/2})^2} = \sum_{i=1}^f c_V^i. \quad (2.142)$$

Schaut man sich den Beitrag eines einzelnen Oszillators zur Wärmekapazität an, wird deutlich, dass dieser stark vom Verhältnis zwischen Temperatur und Oszillatorfrequenz abhängt, vgl. Abb. 2.5.

Für die Wärmekapazität bei tieferen Temperaturen ist also wichtig, wie sich die Oszillatormoden des entkoppelten Systems auf die einzelnen Energien verteilen. Dies führt im Rahmen der Festkörperphysik auf sog. akustische und optische Phononen (vgl. VL Festkörperphysik). Für tiefe Temperaturen trägt nur ein Teil der akustischen Phononen bei, und die resultierende Wärmekapazität ist deutlich kleiner als  $3N k_B$  und insbesondere temperaturabhängig. Man findet  $c_V \propto T^3$  für den Beitrag der Gitterschwingungen. Zusätzlich müsste noch der Beitrag freier Elektronen berücksichtigt werden  $c_V \propto T$ , was experimentell gut bestätigt ist.

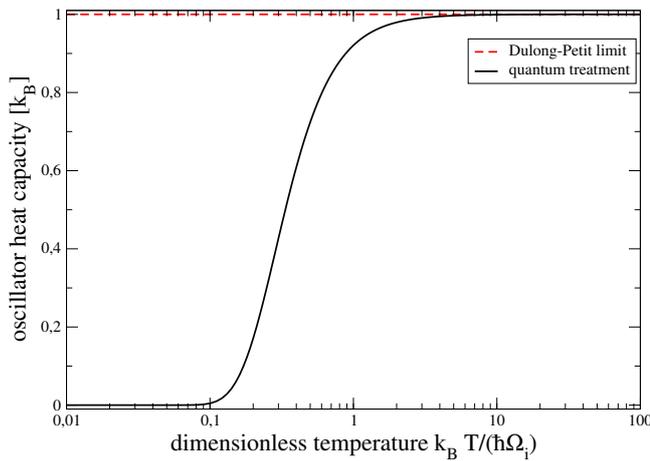


Abbildung 2.5: Wärmekapazität eines einzelnen harmonischen Oszillators der Frequenz  $\Omega_i$  versus Temperatur. Bei tiefen Temperaturen  $\beta\hbar\Omega_i \gg 1$  verschwindet sie, der Freiheitsgrad ist eingefroren. Bei hohen Temperaturen  $\beta\hbar\Omega_i \ll 1$  erreicht sie den Wert  $k_B$ , was bei  $f = 3N$  Oszillatoren gerade auf das Dulong-Petit Gesetz führt  $C_V = nc_V^{\text{mol}} = 3Nk_B = 3nR$ .

### 2.3.5 Wärmekapazität mehratomiger idealer Gase

Aus dem bisher Diskutierten können wir eigentlich sofort schlussfolgern, wie sich die Wärmekapazität mehratomiger idealer Gase verhält. Der Begriff ideal bedeutet hier, dass die verschiedenen Moleküle trotz ihrer Substruktur als punktförmig angenommen werden können und dass weiterhin keine inter-molekularen Wechselwirkungen auftreten. Weiterhin nehmen wir an, dass die Wechselwirkungen innerhalb der Moleküle, also zwischen den Atomen eines Moleküls, gut harmonisch genähert werden können. Dann liefert nach dem Gleichverteilungssatz für genügend hohe Temperaturen jeder einzelne Freiheitsgrad den Beitrag  $k_B T/2$  zur inneren Energie. Zusätzlich gilt natürlich die Aussage des Gleichverteilungssatzes wie eben diskutiert auch für harmonische Potentiale, d.h. Schwingungsfreiheitsgrade zählen doppelt, da die potentielle Energie nochmal dasselbe zur inneren Energie beiträgt. Wir müssen also zur Bestimmung der inneren Energie nur die Freiheitsgrade zählen und entsprechend wichten, so dass für genügend hohe Temperaturen gilt

$$U = f_{\text{Schw.}} k_B T + \frac{f_{\text{Rest}}}{2} k_B T. \quad (2.143)$$

Zum Beispiel haben wir für ein zweiatomiges Molekül drei Freiheitsgrade für die Bewegung des Schwerpunktes

$$H_{\text{trans}}^i = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}. \quad (2.144)$$

Diese Freiheitsgrade sind auch quantisiert, z.B. für ein unendlich hohes Kastenpotential der Breite  $L$  (vgl. VL Quantenmechanik)

$$E_{\mathbf{n}}^{\text{trans}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad n_i \in \{1, 2, \dots\}. \quad (2.145)$$

Für genügend große Volumina  $V = L^3$ , in denen sich das Gas befindet, ist die Quantisierung dieser Freiheitsgrade jedoch zu vernachlässigen, so dass eine kontinuierlich-klassische Beschreibung passt. Weiterhin gibt es die beiden Rotationsfreiheitsgrade für Drehungen um Achsen senkrecht zur Verbindungslinie der Atome (oBdA in  $z$ -Richtung)

$$H_{\text{rot}} = \frac{L_x^2 + L_y^2}{2\Theta}, \quad (2.146)$$

denn für punktförmige Atome gibt es keinen Beitrag der  $z$ -Komponente, und  $\Theta$  wäre das Trägheitsmoment (vgl. VL Mechanik), welches vom Gleichgewichtsabstand der Atome im Molekül und deren Masse abhängt. Auch diese sind quantisiert

$$E_{\ell}^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\Theta} \quad : \quad \ell \in \{0, 1, 2, \dots\}, \quad (2.147)$$

im Unterschied zu den translatorischen Freiheitsgraden hängt aber ihre Quantisierungsbedingung nicht vom makroskopischen Volumen sondern von den Moleküleigenschaften  $\Theta$  ab, so dass diese erst ab einer gewissen Temperatur anzuregen sind (analog zur Rechnung mit dem harmonischen Oszillator). Letztlich kommt noch ein Schwingungsfreiheitsgrad hinzu (Abseparation der Schwerpunktsbewegung)

$$H_{\text{vib}} = \frac{\tilde{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\tilde{q}^2, \quad (2.148)$$

wobei  $\tilde{p}$  und  $\tilde{q}$  die relativen Schwingungen der Atome im Molekül zueinander beschreiben und  $\omega$  die Bindungssteifigkeit. Auch hier sind die Energien quantisiert  $E_n^{\text{vib}} = \hbar\omega(n + 1/2)$  mit  $n \in \{0, 1, 2, \dots\}$ . Entsprechend ist zu beachten, dass die Temperaturen hoch genug sein müssen, damit die Freiheitsgrade zur Wärmekapazität beitragen: Freiheitsgrade, deren Anregungsenergie viel größer ist als die Temperatur  $\Delta E \gg k_B T$  werden einfach im jeweiligen Grundzustand verharren und tragen nichts zur Zustandssumme bei. Bei sehr niedrigen Temperaturen sind die Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade noch eingefroren, so dass die molare spezifische Wärmekapazität in Stufen von  $3/2R$  (nur Translation) über  $5/2R$  (Translation und Rotation) zu  $7/2R$  (Translation, Rotation und Vibration) ansteigt. Bei sehr hohen Temperaturen dürfen alle Freiheitsgrade mitgezählt werden für die Wärmekapazität eines zweiatomigen idealen Gases mit  $N$  Molekülen ergibt sich bei genügend hohen Temperaturen

$$nc_V^{\text{mol},2} = \frac{3N + 2N + 2N}{2}k_B = \frac{7}{2}nR \quad \implies \quad c_V^{\text{mol},2} = \frac{7}{2}R. \quad (2.149)$$

Für das ideale zweiatomige Gas folgt dann auch wegen  $c_p^{\text{mol}} = c_V^{\text{mol}} + R$

$$c_p^{\text{mol},2} = \frac{9}{2}R, \quad \gamma^{(2)} = \frac{9}{7}. \quad (2.150)$$

Im Vergleich zum einatomaren Gas mit der doppelten Menge an Atomen  $2N$  nimmt die Wärmekapazität also zu, was an der potentiellen Energie liegt, welche jetzt im Molekül gespeichert werden kann.

### 2.3.6 Die Virialentwicklung

Wir lösen uns jetzt vom Beispiel des idealen Gases und betrachten  $N$  identische Teilchen der Masse  $m$  in einem Behälter mit Volumen  $V$ , die jedoch im Gegensatz zum idealen Gas miteinander wechselwirken dürfen. Weiterhin nehmen wir an, dass die Temperatur genügend groß ist (kontinuierlicher Phasenraum verfügbar) und dass die Dichte  $n = N/V$  genügend klein ist (Störungsentwicklung). Um die Rechnung einfach zu halten, gehen wir nur bis zur niedrigsten nichttrivialen Ordnung.

Dann berechnet sich die kanonische Zustandssumme über

$$Z_c = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta H(x)} d\Gamma(x). \quad (2.151)$$

Die Hamiltonfunktion zerlege sich in kinetische und potentielle Anteile, wobei letztere sich in eine Summe von Paar-Wechselwirkungen zerlegen lassen

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U_{\text{pot}} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1:i \neq j}^N U_{\text{pot}}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j). \quad (2.152)$$

Offensichtlich können wir die Impulsanteile wie für das ideale Gas integrieren

$$Z_c = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} Z_U, \quad (2.153)$$

wobei der räumliche Anteil gegeben ist durch

$$Z_U = \int e^{-\beta U_{\text{pot}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)} d^3 q_1 \dots d^3 q_N, \quad (2.154)$$

und die Koordinaten zusätzlich auf das erlaubte Volumen eingeschränkt sind. Daher gilt im Limes sehr hoher Temperaturen, dass sich die Zustandssumme dem Verhalten des idealen Gases annähert

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} Z_U = V^N. \quad (2.155)$$

Für endliche Temperaturen ist jedoch die exakte Auswertung des Integrals schwierig, so dass wir es nur näherungsweise bestimmen können. Die mittlere potentielle Energie kann wieder durch Ableitung von  $\ln Z_U$  gewonnen werden

$$\langle U_{\text{pot}} \rangle = \frac{\int U_{\text{pot}} e^{-\beta U} d^3 q_1 \dots d^3 q_N}{\int e^{-\beta U_{\text{pot}}} d^3 q_1 \dots d^3 q_N} = -\partial_\beta \ln Z_U. \quad (2.156)$$

Also liefert Integrieren dieser Gleichung

$$\ln Z_U(\beta) - \ln Z_U(0) = \ln Z_U(\beta) - N \ln V = -\int_0^\beta \langle U_{\text{pot}}(\beta') \rangle d\beta'. \quad (2.157)$$

Um  $Z_U(\beta)$  zu berechnen, müsste man also  $\langle U_{\text{pot}}(\beta) \rangle$  kennen. Dies kann man für große  $N$  jedoch annähern durch die mittlere Energie pro Teilchenpaar

$$\langle U_{\text{pot}} \rangle = \frac{N}{2}(N-1) \langle u \rangle \approx \frac{N^2}{2} \langle u \rangle. \quad (2.158)$$

Für kleine Dichten  $N/V \ll 1$  betrachtet man die Molekülpaare jetzt als unabhängig voneinander, so dass die potentielle Energie pro Molekülpaar berechnet werden kann über

$$\langle u \rangle \approx \frac{\int_V u e^{-\beta u} d^3 q}{\int_V e^{-\beta u} d^3 q} = -\partial_\beta \ln \int_V e^{-\beta u} d^3 q. \quad (2.159)$$

Hier haben wir angenommen, dass  $u(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = u(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)$  gilt, so dass nur über die Differenz der Koordinaten integriert werden muss (analog könnte man ein Molekül als fix betrachten). Es ergibt sich

$$\int e^{-\beta u} d^3 q = \int [1 + (e^{-\beta u} - 1)] d^3 q = V \left[ 1 + \frac{I(\beta)}{V} \right]. \quad (2.160)$$

Unter der Annahme, dass die Paarwechselwirkung nur vom Abstand  $r$  der Moleküle abhängt (und nicht etwa von deren Orientierung) und für Abstände  $d \geq V^{1/3}$  vernachlässigbar ist, kann man Kugelkoordinaten benutzen und das verbleibende Integral auf den gesamten Raum ausdehnen

$$I(\beta) = \int_V (e^{-\beta U} - 1) d^3 q \approx \int_0^\infty (e^{-\beta u(r)} - 1) 4\pi r^2 dr. \quad (2.161)$$

Automatisch folgt natürlich immer noch  $I(0) = 0$ . Wegen der geringen Dichte gilt, dass die Korrektur klein ist  $I \ll V$ , so dass die mittlere Energie der Paarwechselwirkung sich berechnet über

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= -\partial_\beta \ln V \left[ 1 + \frac{I(\beta)}{V} \right] = -\partial_\beta \ln \left[ 1 + \frac{I(\beta)}{V} \right] \\ &= -\partial_\beta \left[ \left( \frac{I(\beta)}{V} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{I(\beta)}{V} \right)^2 + \frac{1}{3} \left( \frac{I(\beta)}{V} \right)^3 + \dots \right] \approx -\frac{1}{V} \frac{\partial I(\beta)}{\partial \beta}. \end{aligned} \quad (2.162)$$

Hier könnte man allerdings systematisch zu höheren Ordnungen entwickeln. Also berechnet sich mit  $I(0) = 0$  der Korrekturfaktor der Zustandssumme (2.157) zu

$$\ln Z_U(\beta) \approx N \ln V + \frac{N^2}{2} \frac{1}{V} I(\beta). \quad (2.163)$$

Die Zustandsgleichung erhalten wir über

$$\beta p = \beta \frac{1}{\beta} \partial_V \ln Z_c = \partial_V \ln Z_U \approx \frac{N}{V} - \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} I(\beta) = c_1(T) \frac{N}{V} + c_2(T) \frac{N^2}{V^2} + \dots, \quad (2.164)$$

so dass wir wieder die **Virialkoeffizienten** aus (1.11) eingeführt haben. Für das ideale Gas haben wir  $c_1 = 1$  und  $c_{i \geq 1} = 0$ . Für reale Gase berücksichtigen wir die ersten beiden Virialkoeffizienten

$$c_1 = 1, \quad c_2 = -\frac{1}{2} \int_0^\infty 4\pi r^2 (e^{-\beta u(r)} - 1) dr. \quad (2.165)$$

Darüber hinaus können wir aber auch die innere Energie des Gases bestimmen

$$U = -\partial_\beta \ln Z_c = \frac{3N}{2} k_B T - \frac{N^2}{2} \frac{1}{V} \partial_\beta I(\beta) = \frac{3N}{2} k_B T + \frac{N^2}{2} \langle u \rangle. \quad (2.166)$$

Sie wird also um die potentielle Energie der Paarbindungen variiert. Dass die innere Energie realer Gase eben doch nicht nur von der Temperatur abhängt, wurde 1852 mit einer verbesserten Variante des Gay-Lussac'schen Überströmversuchs von Joule und Thomson (Lord Kelvin) nachgewiesen.

### 2.3.7 Die van-der-Waals Gleichung

Für die Ableitung der van-der-Waals Gleichung kann man z.B. ein Potential für harte Kugeln mit Radius  $R_0$ , welche auf lange Distanzen attraktiv wechselwirken, betrachten

$$u(r) = \begin{cases} \infty & : r < R_0 \\ -u_0 \left(\frac{R_0}{r}\right)^6 & \end{cases}. \quad (2.167)$$

Hier bezeichnet  $u_0$  die Stärke der attraktiven Wechselwirkung. Die Berechnung des Virialkoeffizienten liefert für genügend hohe Temperaturen  $\beta u_0 \ll 1$

$$c_2 = \frac{2\pi}{3} R_0^3 - \frac{1}{2} \int_{R_0}^\infty (e^{-\beta u(r)} - 1) 4\pi r^2 dr \approx \frac{2\pi}{3} R_0^3 + \int_{R_0}^\infty 2\pi r^2 \beta u(r) dr = \frac{2\pi}{3} R_0^3 [1 - \beta u_0]. \quad (2.168)$$

Die Zustandsgleichung wird damit zu

$$\beta p = \frac{N}{V} + \frac{2\pi}{3} R_0^3 [1 - \beta u_0] \frac{N^2}{V^2} + \dots \quad (2.169)$$

Nehmen wir weiterhin an, dass  $NR_0^3 \ll V$  (das von den Kugeln besetzte Volumen ist relativ klein), lässt sich dies weiter umschreiben zu

$$\beta \left( p + \frac{2\pi}{3} R_0^3 u_0 \frac{N^2}{V^2} \right) = \frac{N}{V} \left[ 1 + \frac{2\pi}{3} R_0^3 \frac{N}{V} \right] \approx \frac{N}{V \left( 1 - \frac{2\pi}{3} R_0^3 \frac{N}{V} \right)}. \quad (2.170)$$

Umstellen liefert jetzt

$$\left( p + \frac{2\pi}{3} R_0^3 u_0 \frac{N^2}{V^2} \right) \left( V - N \frac{2\pi}{3} R_0^3 \right) = N k_B T, \quad (2.171)$$

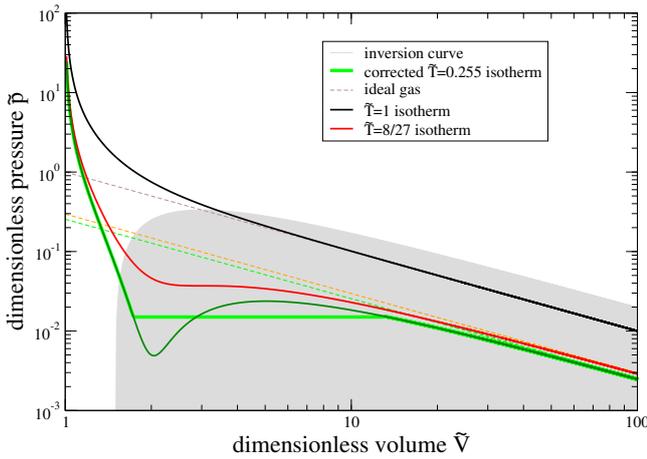


Abbildung 2.6: Isothermen für die van-der-Waals Gleichung (durchgezogene Kurven) und für die ideale Gasgleichung (gestrichelt). Für Temperaturen kleiner als die kritische Temperatur  $\tilde{T}_{\text{crit}} = 8/27$  wird das Verhalten des Mediums instabil. Das entstehende Minimum wird vom Gas nicht durchlaufen, sondern als flüssig-gasförmig-Phasenübergang interpretiert. Der Kurvenverlauf wird durch die dick eingezeichnete Isobare korrigiert mit genau derselben Fläche unter der Kurve (Maxwell-Konstruktion). Im grau schattierten Bereich ist eine Abkühlung im Joule-Thomson-Prozess möglich.

was genau die Form der van-der-Waals Gleichung (1.12) annimmt mit dem **Kovolumen**  $b = \frac{2\pi}{3}R_0^3$  und dem **Kohäsionsdruck**  $a = bu_0$ . Die mikroskopische Ableitung ermöglicht es auch für allgemeinere Wechselwirkungen die Parameter  $a$  und  $b$  in der van-der-Waals Gleichung mikroskopisch abzuschätzen. Die Allgemeinheit der Näherungen (geringe Dichten, geringes Kovolumen im Vergleich zu  $V$ , genügend hohe Temperaturen) zeigt auf, warum die van-der-Waals Gleichung bei der phänomenologischen Beschreibung vieler realer Gase so erfolgreich war.

### Kritisches Verhalten

Mit Hilfe der Transformation  $\tilde{p} = p \frac{b^2}{a}$ ,  $\tilde{V} = \frac{V}{Nb} > 1$  und  $\tilde{T} = \frac{b}{a}k_B T$  führt man dimensionslose Größen ein, in welchen die van-der-Waals Gleichung und die ideale Gasgleichung die einfachen Formen

$$\left(\tilde{p} + \frac{1}{\tilde{V}^2}\right)(\tilde{V} - 1) = \tilde{T}, \quad \tilde{p}\tilde{V} = \tilde{T} \quad (2.172)$$

annehmen. Für tiefe Temperaturen unterscheidet sich das Verhalten beider Gleichungen grundsätzlich, vgl. Abb. 2.6. Abhängig von der Temperatur kann man jetzt verschiedenes Verhalten der van-der-Waals Gleichung feststellen. Für Temperaturen größer als die kritische Temperatur sehen Isothermen des van-der-Waals Gases ähnlich aus wie isothermen des idealen Gases. Für sehr tiefe Temperaturen  $\tilde{T}_{\text{crit}} < 1/4$  sind formal sogar negative Drücke möglich, welche jedoch unphysikalisch sind. Im Fenster

$$0.25 = \frac{1}{4} \leq \tilde{T} \leq \frac{8}{27} = 0.2963 \quad (2.173)$$

jedoch zeigt sich ein interessantes Verhalten. Die van-der-Waals Gleichung kann nach  $\tilde{p}$  aufgelöst werden und durch Ableitung kann man die Position des kritischen Punktes bestimmen über die Lösung der Gleichungen

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0. \quad (2.174)$$

Dies führt nach Einsetzen auf

$$\tilde{T}_c = \frac{8}{27}, \quad \tilde{V}_c = 3, \quad \tilde{p}_c = \frac{1}{27}. \quad (2.175)$$

Oft schreibt man auch durch  $\bar{T} = \frac{\tilde{T}}{\tilde{T}_c}$ ,  $\bar{p} = \frac{\tilde{p}}{\tilde{p}_c}$  und  $\bar{V} = \frac{\tilde{V}}{\tilde{V}_c}$  die van-der-Waals Gleichung in etwas anderer Form

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{V}^2}\right)(3\bar{V} - 1) = 8\bar{T}, \quad (2.176)$$

so dass hier der kritische Punkt bei  $\bar{V} = \bar{p} = \bar{T} = 1$  liegt. Für Temperaturen innerhalb des Fensters (2.173) ergeben sich ein Minimum und ein Maximum im  $pV$ -Diagramm, welche jedoch thermodynamisch nicht stabil sind: Zwischen ihnen steigt der Druck mit steigendem Volumen an, was im Widerspruch zur Beobachtung ist, die **isotherme Kompressibilität**

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{N,T} \quad (2.177)$$

wäre in diesem Bereich negativ. Dieses Artefakt der van-der-Waals Gleichung wird mittels einer Isobare korrigiert, entlang der Isobare befinden sich gasförmige und flüssige Phase in Koexistenz im mechanischen Gleichgewicht. Die Höhe der Isobare (Dampfdruck) wird so gewählt, dass sich die beiden Flächen zwischen der Isotherme und der Isobare oberhalb und unterhalb der Isobare gerade aufheben. Mit dieser sog. **Maxwell-Konstruktion** erhält man eine korrigierte Isotherme (vgl. dicke hellgrüne Kurve in Abb. 2.6), welche phänomenologisch einen Phasenübergang bei gegebener Temperatur  $\tilde{T}$  von flüssig (kleine Volumina) über Koexistenz (isotherm und isobar) hin zu gasförmig (große Volumina) beschreibt. Physikalisch entspricht dies einfach einer Flüssigkeit, welche sich in einem dichten Zylinder befindet. Vergrößert man das Volumen, verdampft ein Teil der Flüssigkeit und im Zylinder befinden sich sowohl Flüssigkeit als auch Gas in variablen Anteilen gleichzeitig. Hierbei bleibt der Druck konstant. Oberhalb eines gewissen Volumens ist sämtliche Flüssigkeit verdampft, und es existiert nur noch die Gasphase, der Druck fällt dann weiter ab bei isothermer Volumenerhöhung.

## Energie und Entropie

Mit der Relation  $C_2(\beta) = -\frac{1}{2}I(\beta)$  aus der Virialentwicklung hätten wir auch für unser spezielles Modell (2.167) die innere Energie des Gases berechnen können

$$U_{\text{model}} = \frac{3N}{2}k_B T - \frac{N^2}{V} \frac{2\pi}{3} R_0^3 u_0. \quad (2.178)$$

Für dieses Modell wird also die innere Energie durch die Wechselwirkungen immer abgesenkt, da die anziehenden Anteile der Wechselwirkungen überwiegen. In der Praxis werden jedoch die Koeffizienten  $a$  und  $b$  der van-der-Waals Zustandsgleichung

$$\left(p + a\frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T \quad (2.179)$$

experimentell bestimmt. Wir suchen jedoch einen allgemeineren Ausdruck für die innere Energie als Funktion der Temperatur und des Volumens. Ein Ausdruck für die innere Energie  $U(T, V)$  kann auch aus der van-der-Waals Gleichung abgeleitet werden, da die thermische Zustandsgleichung  $p(T, V)$  und die kalorische Zustandsgleichung  $U(T, V)$  zusammenhängen – wir betrachten hier die Teilchenzahl als konstant. Das thermodynamische Potential, welches nur von  $T$  und  $V$  abhängt, ist die freie Energie (vgl. Guggenheim-Quadrat)

$$F(T, V) = U - TS, \quad dF = -SdT - pdV. \quad (2.180)$$

Daraus folgt für die gemischten Ableitungen die Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2.181)$$

Solche Relationen werden **Maxwell-Relationen** genannt. Wir bräuchten also die Entropie als Funktion von  $T$  und  $V$  zur Bestimmung der freien Energie  $F(T, V)$ , woraus wir dann auch die innere Energie als Funktion von  $T$  und  $V$  erhalten könnten. Schreiben wir im ersten Hauptsatz  $dU = TdS - pdV$  die Differentiale von  $U$  und  $S$  als Funktionen von  $T$  und  $V$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV - pdV, \quad (2.182)$$

so ergibt sich durch Koeffizientenvergleich mit Hilfe der Maxwell-Relation oben die Beziehung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (2.183)$$

Da aus der van-der-Waals-Gleichung  $p(T, V)$  bekannt ist, ist also auch die Volumenabhängigkeit der inneren Energie bestimmbar. Ist die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen für ein reales Gas experimentell bekannt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = nc_V^{\text{mol}}, \quad (2.184)$$

ermöglicht dies durch Integration von

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = nc_V^{\text{mol}} dT + \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right) dV \quad (2.185)$$

die Ableitung der inneren Energie (bis auf eine Konstante)

$$U = U_0 + \int_{V_0}^V \left[ T \frac{\partial p(T, V')}{\partial T} - p(T, V') \right] dV' + n \int_{T_0}^T c_V^{\text{mol}}(T') dT'. \quad (2.186)$$

Es ist also allgemein möglich, aus der Zustandsgleichung  $p(T, V)$  und der bekannten Wärmekapazität bei konstantem Volumen  $c_V^{\text{mol}}(T)$  auf die innere Energie zu schließen, was z.B. für das einatomare ideale Gas mit  $c_V^{\text{mol}} = 3/2R$  leicht nachgeprüft werden kann. Für das van-der-Waals Gas erhalten wir daraus, wenn wir wieder vereinfachend die spezifische Wärmekapazität als temperaturunabhängig ansehen

$$U - U_0 = nc_V^{\text{mol}}(T - T_0) - \frac{aN^2}{V} + \frac{aN^2}{V_0}, \quad (2.187)$$

vgl. (2.178), die Wechselwirkung führt also zu einer Absenkung der inneren Energie.

Ganz analog kommen wir auch auf die Entropie (wieder  $dN = 0$ ). Wir zeigen zunächst, dass die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen  $c_V^{\text{mol}}$  nicht vom Volumen selbst abhängt. Aus (2.185) folgt mittels der gemischten Ableitungen

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \quad (2.188)$$

so dass für jede Zustandsgleichung, bei welcher der Druck linear mit der Temperatur skaliert, die Wärmekapazität  $C_V = nc_V^{\text{mol}}$  unabhängig vom Volumen ist. Also folgt aus (2.185) für die Entropie

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{1}{T} nc_V^{\text{mol}} dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] dV \\ &= \frac{nc_V^{\text{mol}}}{T} dT + \frac{Nk_B}{V - Nb} dV. \end{aligned} \quad (2.189)$$

Einsetzen und Integrieren liefert (wieder für temperaturunabhängige spezifische Wärmekapazitäten)

$$S - S_0 = nc_V^{\text{mol}} \ln \frac{T}{T_0} + Nk_B \ln \frac{V - Nb}{V_0 - Nb}. \quad (2.190)$$

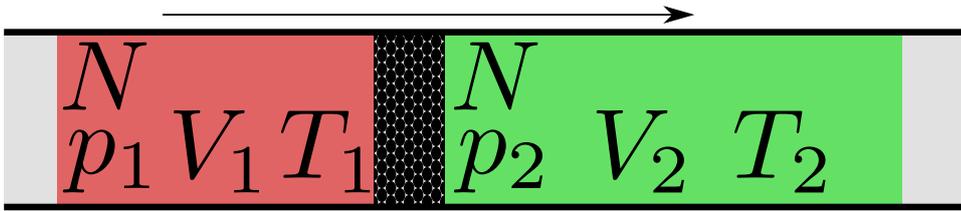


Abbildung 2.7: Skizze des Joule-Thomson Prozesses. Eine Stoffmenge Gas strömt stationär von links nach rechts und unterläuft durch die poröse Platte eine Druckminderung  $p_2 < p_1$ . Die Volumina  $V_i$  (farbig markiert) derselben Stoffmenge  $N = N_1 = N_2$  unterscheiden sich daher links und rechts der Platte. Zum Durchqueren der Platte bei Druck  $p_1$  und zum Verschieben des Gases bei Druck  $p_2$  muss die Stoffmenge die Arbeit  $\Delta W = \int_{V_1}^0 p_1 dV + \int_0^{V_2} p_2 dV = p_2 V_2 - p_1 V_1$  an ihrer Umgebung (dem restlichen Gas) verrichten. Die innere Energie der Stoffmenge ändert sich, da sich die Arbeitsbeiträge vom nachfolgenden und am vorfließendem Gas unterscheiden.

### Der Joule-Thomson Effekt

Reale und ideale Gase unterscheiden sich grundlegend im Überströmversuch von Gay-Lussac. Während für ein ideales Gas die innere Energie nur eine Funktion der Temperatur ist, gilt dies nicht mehr für reale Gase. Bei einem idealen Gas ist im Überströmversuch die Temperatur entsprechend konstant. Bei realen Gasen ändert sich jedoch die potentielle Energie zwischen den Teilchen im Überströmversuch. Da sich das Volumen vergrößert, vergrößert sich bei anziehender Wechselwirkung die potentielle Energie, vgl. (2.187). Bei konstanter innerer Gesamtenergie kommt diese Energie aus der kinetischen Energie, welche sich dann entsprechend reduziert, so dass wir bei diesem Überströmversuch eine Abkühlung des van-der-Waals Gases sehen (Beispiel: Spraydose).

Diese Volumenabhängigkeit der inneren Energie bei realen Gasen wird industriell im Joule-Thomson Prozess benutzt, z.B. zum Kühlen vom Gasen bis hin zur Verflüssigung von Luft. Hierbei betrachtet man ein stationär strömendes Gas, welches von einem Bereich der Temperatur  $T_1$  mit Druck  $p_1$  in einen zweiten Bereich der Temperatur  $T_2$  mit Druck  $p_2 < p_1$  wechselt. Die Druckminderung wird durch ein Hindernis (z.B. eine poröse Platte) oder eine Verengung zwischen den Teilvolumina erreicht, vgl. Abb. 2.7. Die Wände des Rohres seien thermisch isolierend, an den Grenzflächen befinde sich das Gas im Gleichgewicht mit dem nachfolgenden bzw. vorfließenden Gas, so dass das Gesamtsystem adiabatisch abgeschlossen ist. Da also keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird, ergibt der erste Hauptsatz  $0 = \Delta Q = \Delta U + \Delta W = U(T_2, V_2) - U(T_1, V_1) + p_2 V_2 - p_1 V_1$ , was nichts anderes bedeutet, als dass die **Enthalpie**

$$H_1 = U(T_1, V_1) + p_1 V_1 = U(T_2, V_2) + p_2 V_2 = H_2 \quad (2.191)$$

bei diesem Prozess konstant ist. Da sich aber auch die innere Energie ändert, ist nicht ohne weiteres klar, ob sich das Gas bei diesem Übergang abkühlt oder erwärmt. Betrachten wir diesen Prozess differentiell (vgl. Guggenheim) und drücken die Entropie durch Temperatur und Druck aus

$$0 = dH = T dS + V dp = T \left( \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right) + V dp, \quad (2.192)$$

so ermöglicht dies, nach der differentiellen Änderung der Temperatur nach dem Druck bei konstanter Enthalpie umzustellen

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V}{T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}. \quad (2.193)$$

Die Wärmekapazität bei konstantem Druck wird mit (1.29) kann man mit  $S(T, p)$  auch schreiben als

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p . \quad (2.194)$$

Der Term im Nenner kann mit einer Maxwell-Relation umgeformt werden. Hierzu betrachtet man die Gibbs-Energie  $dG = Vdp - SdT$  (vgl. Guggenheim), wobei Gleichsetzen der zweiten Ableitungen die **Maxwell-Relation**

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.195)$$

liefert. Hierfür gibt es aber eine Materialkonstante, den **isobaren Ausdehnungskoeffizient**

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p . \quad (2.196)$$

Damit kann man alles zusammenfassen unter dem **Joule-Thomson-Koeffizient**  $\mu$

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1) , \quad (2.197)$$

welcher für ideale Gase einfach verschwindet. Ist  $\alpha T > 1$ , nimmt die Temperatur bei Druckabfall auch ab, ist hingegen  $\alpha T < 1$ , nimmt die Temperatur bei Druckabfall zu. Die Größe  $\alpha$  kann man aber für das van-der-Waals Gas ganz einfach ausrechnen, indem man die Zustandsgleichung nach der Temperatur bei konstantem Druck ableitet, die auftretenden Ableitungen von  $V$  nach  $T$  liefern eine lineare Gleichung in  $\alpha$

$$\alpha \left[ pV - a \frac{N^2}{V^2} (V - 2Nb) \right] = Nk_B . \quad (2.198)$$

Der Joule-Thomson Koeffizient ändert gerade sein Vorzeichen bei  $\alpha T = 1$ , multiplizieren wir die Gleichung mit  $T$  und setzen wieder die van-der-Waals-Gleichung ein, ergibt sich eine Bestimmungsgleichung für die **Inversionskurve**

$$1 = \frac{\left( p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb)}{pV - a \frac{N^2}{V^2} (V - 2Nb)} . \quad (2.199)$$

Drückt man dies wieder durch reskalierte Koordinaten wie in (2.172) aus, ergibt sich

$$\tilde{p}\tilde{V}^3 - \tilde{V} + 2 = \left( \tilde{p}\tilde{V}^2 + 1 \right) (\tilde{V} - 1) , \quad (2.200)$$

was dem grau schattierten Bereich in Abb. 2.6 entspricht. Unterhalb dieser Kurve gilt im  $pV$ -Diagramm  $\mu > 0$ , d.h. das Gas kühlt sich im Joule-Thomson-Prozess ab. Oberhalb der Kurve gilt  $\mu < 0$ , d.h. das Gas erwärmt sich. Die Konsequenz ist, dass man z.B. Luft bei Raumtemperatur mit diesem Verfahren gut abkühlen kann, während hingegen Wasserstoff und Helium sich erwärmen können und für dieses Verfahren vorgekühlt werden müssen.

## 2.4 Spinsysteme

### 2.4.1 Paramagnetismus lokalisierter magnetischer Momente

Der Drehimpulsoperator für ein gebundenes Elektron ergibt sich über die Spin-Bahn-Kopplung

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2.201)$$

und unterliegt der Quantisierung

$$\mathbf{J}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle, \quad \mathbf{J}^z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle, \quad -j \leq m \leq +j. \quad (2.202)$$

Die Wechselwirkungsenergie eines magnetischen Momentes mit dem externen Feld lässt sich dann über

$$H = -\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu} = -\frac{g\mu_B}{\hbar} B_{\text{ext}} J^z \quad (2.203)$$

schreiben (vgl. VL Elektrodynamik). Hier sind  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$  das Bohrsche Magneton und  $g$  der gyromagnetische Faktor, welcher aus der Spin-Bahn-Kopplung resultiert (vgl. VL Quantenmechanik). Wählt man das Magnetfeld konventionell in  $z$ -Richtung, folgt, dass die Eigenwerte diskrete Energien annehmen

$$E_m = -g\mu_B B_{\text{ext}} m = -mb \quad : \quad -j \leq m \leq +j, \quad (2.204)$$

wobei  $j$  die Quantenzahl des Gesamt-Drehimpulses ist und  $b$  die effektive Stärke des Magnetfeldes beschreibt. Wenn die Spins nicht wechselwirken und unterscheidbar sind, faktorisiert die Zustandssumme. Für ein einzelnes magnetisches Moment lautet die kanonische Zustandssumme also

$$Z_{c,1} = \sum_m e^{-\beta E_m} = \sum_{m=-j}^{m=+j} e^{\beta mb}. \quad (2.205)$$

Definiert man die Summe

$$S_j = \sum_{m=-j}^{+j} e^{ma} = e^{-ja} + e^{-(j-1)a} + \dots + e^{+(j-1)a} + e^{+ja}, \quad (2.206)$$

so folgen für diese die Relationen

$$S_{j+1} = S_j + e^{+(j+1)a} + e^{-(j+1)a} = e^a S_j + e^{-ja} + e^{-(j+1)a}. \quad (2.207)$$

Löst man dies nach  $S_j$  auf, ergibt sich

$$S_j = \frac{e^{+(j+1/2)a} - e^{-(j+1/2)a}}{e^{+a/2} - e^{-a/2}}. \quad (2.208)$$

Man beachte, dass der Grenzwert auch für  $a \rightarrow 0$  existiert, in diesem Fall hat man  $\lim_{a \rightarrow 0} S_j = 2j + 1$ . Die Zustandssumme für ein magnetisches Moment wird also zu

$$Z_{c,1} = \frac{\sinh(\beta b(j+1/2))}{\sinh(\beta b/2)}. \quad (2.209)$$

Identifizieren wir im Hamilton-Operator  $H = -MB_{\text{ext}} = -\frac{g\mu_B}{\hbar} J_z B_{\text{ext}}$  das externe Magnetfeld  $B_{\text{ext}}$  als äußeren Parameter, so können wir die dazugehörige gemittelte verallgemeinerte Kraft, die Magnetisierung, berechnen über

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \frac{g\mu_B}{\hbar} \langle J_z \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{c,1}}{\partial B_{\text{ext}}} = g\mu_B \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{c,1}}{\partial b} \\ &= g\mu_B \left[ \left( j + \frac{1}{2} \right) \coth \left( \beta b \left( j + \frac{1}{2} \right) \right) - \frac{1}{2} \coth \left( \frac{\beta b}{2} \right) \right], \end{aligned} \quad (2.210)$$

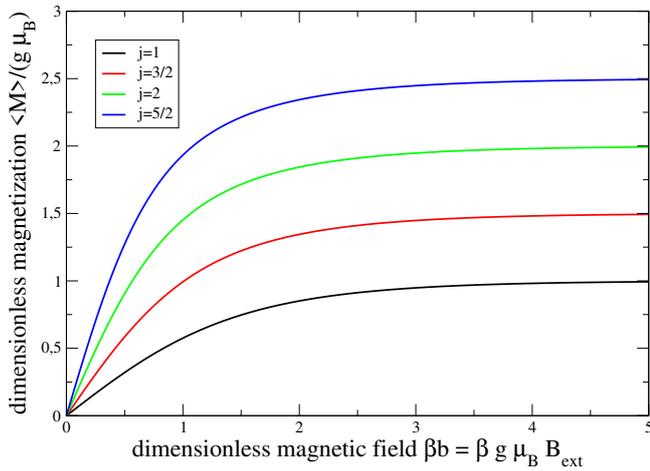


Abbildung 2.8: Mittlere Magnetisierung versus externem Feld. Für große Felder bzw. kleine Temperaturen zeigt sich eine Sättigung bei  $\langle M \rangle \approx g\mu_B j$ , für kleine Felder bzw. große Temperaturen steigt die Magnetisierung linear mit dem externen Feld  $\langle M \rangle \approx \frac{\beta g^2 \mu_B^2}{3} j(j+1) B_{\text{ext}}$  an.

was als sog. **Brillouin-Funktion** bekannt ist. Die Magnetisierung steigt mit dem externen Feld an, erreicht aber bald eine Sättigung für große Felder oder tiefe Temperaturen  $\beta b \gg 1$ , vgl. Abb. 2.8. Man kann durch Auswerten der Limites der Brillouin-Funktion verstehen, was bei kleinen oder starken Feldern passiert

$$\lim_{\beta b \rightarrow \infty} \langle M \rangle = g\mu_B j, \quad \lim_{\beta b \rightarrow 0} \langle M \rangle = \frac{\beta g^2 \mu_B^2}{3} j(j+1) B_{\text{ext}}. \quad (2.211)$$

Das externe Feld übernimmt hier die Rolle von  $H$  (vgl. VL Elektrodynamik). Entsprechend können wir die **magnetische Suszeptibilität** für kleine externe Felder explizit berechnen

$$\chi_M \approx \frac{\beta g^2 \mu_B^2}{3} j(j+1), \quad (2.212)$$

sie ist also explizit temperaturabhängig und verschwindet für hohe Temperaturen.

## 2.4.2 Klassisches eindimensionales Ising-Modell

Wechselwirkende Spin-Systeme sind notorisch schwer zu berechnen, da ihre Zustandssumme nicht faktorisiert, vgl. die Virialentwicklung. Daher beschränkt man sich in der statistischen Physik meist auf einfache Modellsysteme, welche so in der Natur nicht direkt realisiert sind bzw. aufwändig implementiert werden müssen, aber interessantes qualitatives Verhalten zeigen. So ein Modell ist das klassische Ising-Modell, welches eine Menge  $N$  wechselwirkender Spins

$$\sigma_i \in \{-1, +1\} \quad (2.213)$$

beschreibt. Die Energie sei gegeben durch

$$E(\{\sigma_i\}) = -b \sum_{i=1}^N \sigma_i - J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1}, \quad (2.214)$$

mit den Parametern  $b$  (externes Magnetfeld) und der nächste-Nachbar-Wechselwirkung  $J$ . Weiterhin sind periodische Randbedingungen angenommen, d.h.  $\sigma_{N+1} = \sigma_1$ , was durch eine kreisförmige Anordnung der Spins realisiert werden könnte. Das externe Feld  $b$  tendiert dazu, die Spins mit dem Magnetfeld auszurichten, z.B. wird die Energie für  $J = 0$  und  $b > 0$  minimal, indem alle Spins ausgerichtet sind  $\sigma_i = +1$ . Die nächste-Nachbar-Wechselwirkung  $J$  tendiert dazu, die Spins gleich auszurichten, für  $J > 0$  wird die Energie minimal wenn entweder  $\sigma_i = -1$  für alle  $i$  oder  $\sigma_i = +1$  für alle  $i$ . Das Modell beschreibt also die Konkurrenz zwischen einer

paramagnetischen Wechselwirkung mit dem externen Feld und einer ferromagnetische Wechselwirkung der Spins untereinander. Das Modell ist semiklassisch, weil wir hier mit – immerhin diskretisierten – Energien und nicht mit Operatoren arbeiten, und durch die Angabe der  $\sigma_i$  ist ein Mikrozustand vollständig bestimmt. Da die Energien alle Zahlen sind, zerfallen die Summanden der kanonischen Zustandssumme jeweils in  $N$  gleichartige Terme

$$\begin{aligned} Z_c &= \sum_{\boldsymbol{\sigma}} e^{-\beta E_{\boldsymbol{\sigma}}} = \sum_{\boldsymbol{\sigma}} \exp \left\{ \beta J \sum_k \sigma_k \sigma_{k+1} + \beta b \sum_k \sigma_k \right\} \\ &= \sum_{\boldsymbol{\sigma}} \exp \left\{ \beta J \sigma_1 \sigma_2 + \frac{\beta b}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \right\} \cdot \dots \cdot \exp \left\{ \beta J \sigma_N \sigma_1 + \frac{\beta b}{2} (\sigma_N + \sigma_1) \right\}. \end{aligned} \quad (2.215)$$

Der Trick besteht jetzt darin, die einzelnen Faktoren als Matrixelemente  $T_{\sigma\sigma'}$  der **Transfermatrix** aufzufassen

$$T = \begin{pmatrix} e^{+\beta(J-b)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{+\beta(J+b)} \end{pmatrix}. \quad (2.216)$$

Man prüft leicht explizit nach, dass

$$T_{\sigma_1 \sigma_2} = \exp \left\{ \beta J \sigma_1 \sigma_2 + \frac{\beta b}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \right\} \quad (2.217)$$

gilt durch explizites Einsetzen aller vier Möglichkeiten  $T_{--}$ ,  $T_{-+}$ ,  $T_{+-}$  und  $T_{++}$ . Also schreibt sich die Zustandssumme als

$$Z_c = \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_N} T_{\sigma_1 \sigma_2} T_{\sigma_2 \sigma_3} \dots T_{\sigma_{N-1} \sigma_N} T_{\sigma_N \sigma_1} = \text{Tr} \{ T^N \} = \lambda_-^N + \lambda_+^N, \quad (2.218)$$

wobei  $\lambda_{\pm}$  die Eigenwerte der Transfermatrix  $T$  darstellen

$$\lambda_{\pm} = e^{+\beta J} \left[ \cosh(\beta b) \pm \sqrt{e^{-4\beta J} + \sinh^2(\beta b)} \right]. \quad (2.219)$$

Die Zustandssumme kann also für endliche  $N$  exakt ausgewertet werden. Um dies noch etwas zu vereinfachen, können wir ausnutzen, dass im thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$  die Zustandssumme vom größeren der beiden Eigenwerte dominiert wird

$$Z_c = \lambda_+^N \left( 1 + \left( \frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right) \rightarrow \lambda_+^N \quad (2.220)$$

bzw. wir haben  $\ln Z_c \rightarrow N \ln \lambda_+$ , was es ermöglicht, die Zustandssumme im thermodynamischen Limes zu nähern. Wir können jetzt die Erwartungswerte für den mittleren Spin und für Korrelationen berechnen über Ableitungen der Zustandssumme, z.B.

$$\sum_i \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_b \ln Z_c, \quad \sum_i \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle = \frac{1}{\beta} \partial_J \ln Z_c. \quad (2.221)$$

Speziell ergibt sich für den Erwartungswert der mittleren Spin-Ausrichtung im thermodynamischen Limes

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle = \frac{N}{\beta} \partial_b \ln \lambda_+ = N \frac{\sinh(\beta b)}{\sinh^2(\beta b) + e^{-4\beta J}}. \quad (2.222)$$

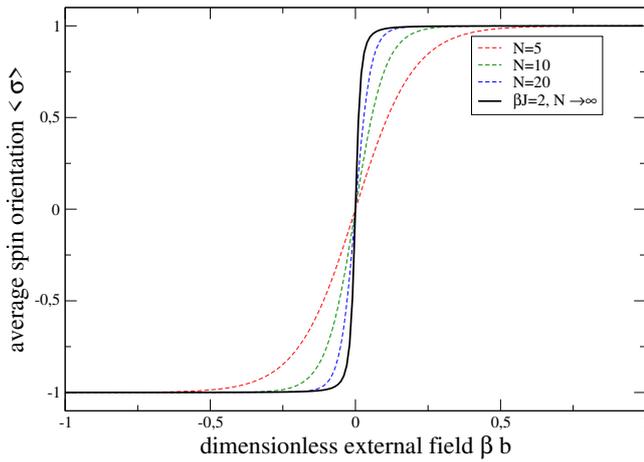


Abbildung 2.9: Erwartungswert pro Spin  $\langle \sigma \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle$  versus der Stärke des externen Feldes für  $\beta J = 2$ . Für niedrige Temperaturen bzw. starke Felder  $\beta b \gg 1$  sieht man eine Ausrichtung der Spins mit dem externen Feld, welche jedoch durch eine Sättigung begrenzt ist. Für hohe Temperaturen bzw. schwache Felder  $\beta b \ll 1$  steigt die Ausrichtung wieder linear mit dem Feld, dies wird jedoch durch die Spin-Spin-Wechselwirkung stark modifiziert  $\langle \sigma \rangle \approx \beta b e^{+2\beta J}$ .

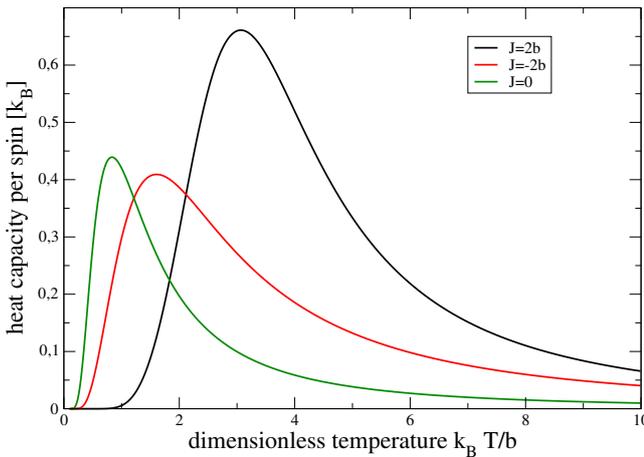


Abbildung 2.10: Wärmekapazität des klassischen Ising-Modells als Funktion der Temperatur. Charakteristisch für eine endliche minimale Anregungsenergie ist die exponentielle Unterdrückung bei tiefen Temperaturen. Da es nur endlich viele Konfigurationen gibt, wächst die innere Energie auch bei hohen Temperaturen nicht weiter an, die Wärmekapazität geht also auch hier gegen Null.

Entsprechend gilt für dominierende Spin-Spin Wechselwirkung  $J \rightarrow +\infty$ , dass das externe Feld trotzdem die mittlere Ausrichtung der Spins bestimmt: Von den beiden möglichen Konfigurationen  $\sigma_i = +1$  und  $\sigma_i = -1$  wird diejenige ausgewählt, welche mit dem externen Feld ausgerichtet ist. Für schwache Spin-Spin Wechselwirkung (oder dominierendes externes Feld  $b \rightarrow \infty$ ) ist es genauso. Betrachtet man hingegen den Fall, dass die Spin-Spin Wechselwirkung antiferromagnetisch ist und dominiert  $J \rightarrow -\infty$ , verschwindet der Erwartungswert des mittleren Spins. Die Näherung, die Zustandssumme für große  $N$  nur durch den dominierenden Eigenwert auszudrücken, ist ziemlich gut, vgl. Abb. 2.9. Das eindimensionale klassische Ising-Modell zeigt keinen Phasenübergang beim Wechsel von  $g \rightarrow J$ . Konkret kann man dies auch an der Wärmekapazität sehen. Die innere Energie erhält man aus der Zustandssumme durch Ableitung nach  $\beta$  und daraus die Wärmekapazität durch Ableitung nach der Temperatur

$$U = -\partial_{\beta} \ln Z_c, \quad C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.223)$$

Die Wärmekapazität selbst bleibt eine analytische Funktion der Temperatur, was auch als Definition für die Abwesenheit eines thermischen Phasenüberganges herangezogen werden kann. Trotzdem sieht man einen charakteristischen Verlauf, der Wärmekapazität, welcher sich fundamental z.B. von der temperaturabhängigen Wärmekapazität z.B. im Festkörper oder in Gasen unterscheidet, vgl. Abb. 2.10. Für sehr tiefe Temperaturen geht die Wärmekapazität pro Spin gegen Null, was daran liegt, dass die Anregungsenergie in unserem Modell – gegeben je nach Parametern durch  $b$  bzw.  $J$  – endlich bleibt. Bei sehr tiefen Temperaturen reicht es also nicht aus, auch nur kleinste Anregungen im System zu erzeugen, die innere Energie ändert sich kaum bei Temperaturerhöhung und die Wärmekapazität verschwindet, ähnlich wie bei einer detaillierten Behandlung von Festkörpern. Für mittlere Temperaturen sieht man dann eine endliche

Wärmekapazität. Für sehr hohe Temperaturen jedoch geht die Wärmekapazität wieder gegen Null, im Gegensatz zum Festkörper und zum idealen Gas. Dies liegt daran, dass das System im Gegensatz zu einem harmonischen Oszillator (Festkörper  $C_V/N \rightarrow 3k_B$ ) oder einem unendlich hohen Kastenpotential (ideales monoatomares Gas,  $C_V/N \rightarrow 3/2k_B$ ) nur endlich viele Konfigurationen zur Verfügung hat.

### 2.4.3 Klassisches Curie-Weiss-Modell

Gibt man die Näherung der nächste-Nachbar-Wechselwirkung im Ising-Modell auf, lässt sich die Methode der Transfer-Matrizen i.A. nicht mehr anwenden. Im umgekehrten Extremfall, bei dem jeder Spin mit jedem anderen wechselwirkt, ist jedoch wieder eine analytische Lösung möglich (vgl. z.B. Bartelmann *et al.*)

$$E(\boldsymbol{\sigma}) = -b \sum_{i=1}^N \sigma_i - \frac{J}{2N} \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j. \quad (2.224)$$

Der Faktor 2 korrigiert hier nach Konvention die Doppelzählung und die Renormierung  $1/N$  ist nötig, damit der thermodynamische Limes überhaupt existiert. Die Selbstwechselwirkung für  $i = j$  liefert auch nur eine konstante Verschiebung der Energie und ist unproblematisch. Realistischere Modelle liegen zwischen dem Ising und dem Curie-Weiss-Modell und hätten so einen Renormierungsfaktor nicht nötig, bzw. ein möglicher Faktor ließe sich mikroskopisch motivieren. Wieder betrachten wir die kanonische Zustandssumme

$$Z_c = \sum_{\boldsymbol{\sigma}} \exp \left\{ \beta b \sum_{i=1}^N \sigma_i + \frac{\beta J}{2N} \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j \right\}. \quad (2.225)$$

Der Trick besteht diesmal darin, die Terme in der Zustandssumme durch ein Integral zu substituieren und dann die Zustandssumme näherungsweise zu berechnen. Aus dem Gauß-Integral für  $\bar{a} > 0$

$$\int e^{-\bar{a}x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\bar{a}}} \quad (2.226)$$

folgt durch quadratisches Ergänzen auch allgemeiner für  $\bar{b} \in \mathbb{R}$  und  $\bar{a} > 0$

$$\int e^{-\bar{a}x^2 + \bar{b}x} dx = \int e^{-\bar{a}(x - \bar{b}/(2\bar{a}))^2} e^{+\bar{b}^2/(4\bar{a})} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\bar{a}}} e^{\bar{b}^2/(4\bar{a})}. \quad (2.227)$$

Also können wir auch allgemein schreiben

$$e^{\bar{b}^2/(4\bar{a})} = \sqrt{\frac{\bar{a}}{\pi}} \int e^{-\bar{a}x^2 + \bar{b}x} dx. \quad (2.228)$$

Dies ersetzt effektiv effektiv die Wechselwirkung durch einen mittleren Spin, wenn wir den quadratischen Term in der Zustandssumme durch ein Integral ersetzen

$$\exp \left\{ + \frac{\beta J}{2N} \left( \sum_{i=1}^N \sigma_i \right)^2 \right\} = \sqrt{\frac{N\beta J}{2\pi}} \int e^{-\frac{N\beta J}{2}x^2 + \beta J(\sum_i \sigma_i)x} dx, \quad (2.229)$$

wobei wir

$$\bar{a} = \frac{N\beta J}{2}, \quad \bar{b} = \beta J \left( \sum_i \sigma_i \right) \quad (2.230)$$

identifiziert haben. Da der Faktor im Exponenten für alle Terme in der Zustandssumme gleich ist, wird diese zu

$$Z_c = \sqrt{\frac{N\beta J}{2\pi}} \int e^{-\frac{N\beta J}{2}x^2} \sum_{\boldsymbol{\sigma}} e^{\beta(Jx+b)\sum_i \sigma_i} dx. \quad (2.231)$$

Der Vorteil ist, das jetzt mit der effektiven Wechselwirkung der Integrand in der Zustandssumme faktorisiert und berechnet werden kann

$$\sum_{\boldsymbol{\sigma}} e^{\beta(Jx+b)\sum_i \sigma_i} = \left( \sum_{\sigma_i \in \{-1, +1\}} e^{\beta(Jx+b)\sigma_i} \right)^N = (2 \cosh(\beta(Jx+b)))^N = e^{N \ln[2 \cosh(\beta(Jx+b))]} . \quad (2.232)$$

Damit ist die Zustandssumme auf ein zu berechnendes Integral reduziert

$$Z_c = \sqrt{\frac{N\beta J}{2\pi}} \int e^{-\beta N L(x)} dx, \quad L(x) = \frac{J}{2}x^2 - \frac{1}{\beta} \ln[2 \cosh(\beta(Jx+b))] . \quad (2.233)$$

Für große  $x$  skaliert  $\ln \cosh(x) \propto x$ , so dass die Konvergenz des Integrals sichergestellt ist. Dies kann z.B. numerisch gelöst oder genähert werden. Insbesondere wird der Integrand für große  $N$  nur dann nennenswert zum Integral beitragen, wenn die Funktion  $L(x)$  klein ist. Approximiert man sie durch eine Taylor-Entwicklung um ihr Minimum bis zur zweiten Ordnung

$$L(x) \approx L(x_0) + \frac{1}{2}L''(x_0)(x - x_0)^2, \quad (2.234)$$

so ergibt sich mit dieser **Sattelpunktsnäherung** (vgl. VL Mathematische Methoden) ein lösbares Gauß-Integral, und wir erhalten die Zustandssumme analytisch im thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} Z_c &\approx \sqrt{\frac{N\beta J}{2\pi}} e^{-\beta N L(x_0)} \int e^{-\beta N L''(x_0)/2(x-x_0)^2} dx = \sqrt{\frac{N\beta J}{2\pi}} e^{-\beta N L(x_0)} \sqrt{\frac{2\pi}{N\beta L''(x_0)}} \\ &= \sqrt{\frac{J}{L''(x_0)}} e^{-\beta N L(x_0)}. \end{aligned} \quad (2.235)$$

Leider ist die Bestimmung des Minimums auch nur numerisch oder näherungsweise möglich, man berechnet leicht

$$\begin{aligned} L'(x) &= Jx - J \frac{\sinh(\beta(Jx+b))}{\cosh(\beta(Jx+b))} = J[x - \tanh(\beta(Jx+b))] , \\ L''(x) &= J [1 - \beta J (1 - \tanh^2(\beta(Jx+b)))] . \end{aligned} \quad (2.236)$$

Löst man also die erste Gleichung  $L'(x_0) = 0$ , vereinfacht sich die zweite etwas  $L''(x_0) = J[1 - \beta J(1 - x_0^2)]$ . Hierbei muss natürlich immer geprüft werden ob es sich um ein Minimum handelt mit  $L''(x_0) > 0$ .

Im folgenden betrachten wir den Fall, dass das externe Magnetfeld klein ist, d.h. wir betrachten die Zustandssumme im Limes

$$Z_c \rightarrow \lim_{b \rightarrow 0^+} Z_c .$$

Dann können wir das Minimum näherungsweise bestimmen über

$$x_0 \approx \tanh(\beta J x_0) . \quad (2.237)$$

Dies hat immer die triviale Lösung  $x_0 = 0$ . Diese ist jedoch nur ein Minimum für  $L''(0) = J(1 - \beta J) > 0$ , also für  $\beta < 1/J$  bzw.  $k_B T > J$ , dies definiert die kritische **Curie-Temperatur**

$$T_c = \frac{J}{k_B}. \quad (2.238)$$

Wenn die Temperatur jedoch unterhalb  $T < T_c$  aber immer noch in der Nähe der kritischen Temperatur liegt, können wir den tanh entwickeln mit  $\beta J = T_c/T$

$$x_0 \approx \beta J x_0 - \frac{1}{3}(\beta J x_0)^3 = x_0 \frac{T_c}{T} - \frac{x_0^3}{3} \left( \frac{T_c}{T} \right)^3, \quad (2.239)$$

man findet zwei zusätzliche Lösungen in der Nähe der kritischen Temperatur

$$x_0^\pm \approx \pm \sqrt{3} \frac{\sqrt{\frac{T_c}{T} - 1}}{\left(\frac{T_c}{T}\right)^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.240)$$

welche für  $T < T_c$  beide Minima der Funktion  $L(x)$  beschreiben. Einsetzen in die Landau-Funktion  $L$  liefert letztlich ein stetiges aber nicht differenzierbares Verhalten der Landau-Funktion bei  $T = T_c$

$$\lim_{b \rightarrow 0} L(x_0) \approx \begin{cases} -\frac{1}{\beta} \ln 2 & : T > T_c \\ \frac{J}{2}(x_0^\pm)^2 - \frac{1}{\beta} \ln[2 \cosh(\beta J x_0^\pm)] & : T \leq T_c \end{cases}, \quad (2.241)$$

was sich über (2.235) auf die Zustandssumme überträgt

$$Z_c = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{T_c}{T}(1 - x_0^2)}} e^{-\beta N L(x_0)}. \quad (2.242)$$

Diese Unstetigkeit überträgt sich dann natürlich auf alle möglichen Observablen und zeigt sich auch in der direkten numerischen Berechnung der Magnetisierung pro Spin

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sigma_i \right\rangle = \frac{1}{N\beta} \partial_b \ln Z_c. \quad (2.243)$$

Da für kleine Felder  $b$  die Größe  $x_0$  selbst nicht von  $b$  abhängt, wird die Magnetisierung pro Spin einfach

$$\langle \sigma \rangle = \tanh(\beta J x_0), \quad (2.244)$$

wobei jedoch  $x_0$  selbstkonsistent über  $x_0 = \tanh(\beta J x_0)$  zu bestimmen ist (für  $b \rightarrow 0^+$  ist die Magnetisierung positiv). Der Vergleich mit der exakten Rechnung zeigt, dass für große  $N$  diese Näherung sehr gut erfüllt wird, vgl. Abb. 2.11. Für endliche Systemgrößen sind die Übergänge jedoch analytisch.

Analog können wir die Wärmekapazität pro Spin berechnen. Dies geht bei kanonischer Rechnung bequemer über die Freie Energie, denn aus

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B T^2 C_V \quad (2.245)$$

und gleichfalls wegen  $F = -1/\beta \ln Z_c$

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = -\frac{\partial^2 \beta F}{\partial \beta^2} = -k_B T^3 \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (2.246)$$

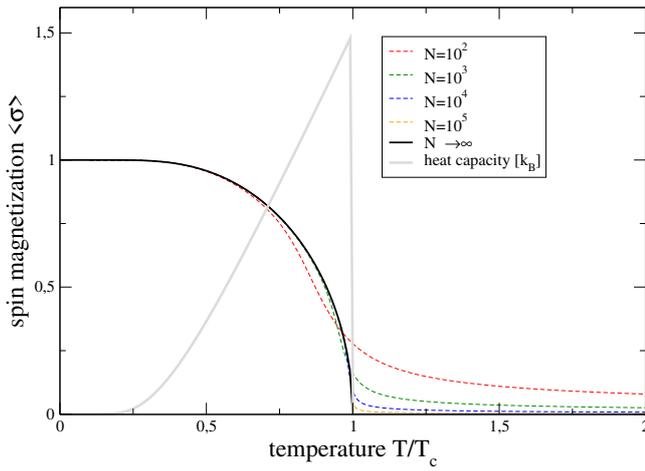


Abbildung 2.11: Mittlerer Spin-Erwartungswert  $\langle \sigma \rangle = 1/N \langle \sum_i \sigma_i \rangle$  versus Temperatur. Für endliche  $N$  – berechnet nach (2.233) – ist der Phasenübergang verschmiert. Die analytische Kurve (2.242) gilt nur für große  $N$ .

kann man ableiten, dass die Wärmekapazität sich im kanonischen Ensemble auch durch die zweite Ableitung der Freien Energie berechnen lässt

$$C_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}. \quad (2.247)$$

Die freie Energie pro Spin wiederum nimmt im thermodynamischen Limes unter der Sattelpunktsnäherung (2.242) eine sehr einfache Form für unser Modell an

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F}{N} = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N\beta} \ln Z_c = L(x_0), \quad (2.248)$$

so dass man daraus wieder unter Ausnutzung von  $x_0(T) = \tanh(T_c/T x_0(T))$  zeigen kann

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{C_V}{N} = - \frac{J}{2} \frac{\partial x_0^2}{\partial T}. \quad (2.249)$$

Wieder muss die Größe  $x_0$  selbstkonsistent bestimmt werden. Die Wärmekapazität zeigt ein unstetiges Verhalten am kritischen Punkt, typisch für Phasenübergänge erster Ordnung (nach Ehrenfest-Klassifikation).



# Kapitel 3

## Quantenstatistik

Die bisherigen Überlegungen zur Zustandssumme haben die diskrete Natur von Quantensystemen z.B. durch diskrete Zustandssummen bereits teilweise berücksichtigt. Jedoch kann man aus diesen Zustandssummen nicht Erwartungswerte für Operatoren ableiten, da wir bisher nur Parameter in den Energien berücksichtigt haben, es ist also für die Auswertung dieser Zustandssummen immer nötig, den Hamilton-Operator exakt zu diagonalisieren. Möchte man Erwartungswerte von allgemeinen Observablen bestimmen, welche z.B. nicht mit dem Hamilton-Operator kommutieren, ist dies nicht immer hilfreich. Der Formalismus wird in der Quantenstatistik dahingehend verallgemeinert, dass der Zustand des Systems nicht mehr durch eine Vektor im Hilbertraum sondern durch eine Dichtematrix beschrieben wird und dass die Hamilton-Funktion sowie die Teilchenzahl durch Operatoren ersetzt werden

$$|\Psi\rangle \rightarrow \rho, \quad H(\{p_i, q_i\}) \rightarrow \hat{H}, \quad N \rightarrow \hat{N}. \quad (3.1)$$

Wir lassen im Folgenden die spezielle Kennzeichnung der Operatoren manchmal weg, da deren Bedeutung aus dem Kontext klar ist.

### 3.1 Dichtematrix

Möchte man ein Quantensystem beschrieben durch die Schrödingergleichung

$$|\dot{\Psi}\rangle = -\frac{i}{\hbar} H |\Psi\rangle, \quad (3.2)$$

zeitabhängig lösen, schreibt sich dies sehr einfach mit dem Zeitentwicklungsoperator  $U$ . Ist der Hamilton-Operator konstant, schreibt sich dieser als  $U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)}$ , im allgemeinen Fall jedoch muss dieser auch eine Schrödingergleichung erfüllen.

Jetzt betrachte man den Fall, dass der Anfangszustand des Systems  $|\Phi_m\rangle$  nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit  $P_m$  präpariert sei. Dann ist die zeitabhängige Lösung für jeden dieser Anfangszustände immer noch gegeben durch

$$|\Psi^{(m)}(t)\rangle = U |\Phi_m\rangle. \quad (3.3)$$

Mitteln wir für eine spätere Messung zur Zeit  $t$  die Messergebnisse für irgendeine Observable  $O$ , muss man die Erwartungswerte zusätzlich gewichtet mit den Wahrscheinlichkeiten für die jeweiligen Anfangszustände mitteln

$$\langle O \rangle_t = \sum_m P_m \langle \Psi^{(m)}(t) | \hat{O} | \Psi^{(m)}(t) \rangle = \sum_m P_m \langle \Phi_m | U^\dagger \hat{O} U | \Phi_m \rangle. \quad (3.4)$$

Solche Fälle, also z.B. Mittelungen über einen zunächst unbekanntem Anfangszustand, können bequemer im Dichtematrix-Formalismus behandelt werden (z.B. Nielsen-Chuang)

**Box 9 (Dichtematrix)** Eine **Dichtematrix** lässt sich schreiben als

$$\rho = \sum_i P_i |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|, \quad (3.5)$$

mit Wahrscheinlichkeiten  $0 \leq P_i \leq 1$  für die Zustände  $|\Phi_i\rangle$  mit  $\sum_i P_i = 1$ . Diese sind normiert ( $\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle = 1$ ) aber nicht notwendigerweise orthogonal (d.h.  $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle \neq \delta_{ij}$  ist erlaubt).

Jede Matrix mit den Eigenschaften

- selbst-adjungiert:  $\rho^\dagger = \rho$
- normiert:  $\text{Tr} \{\rho\} = 1$
- positiv:  $\langle \Psi | \rho | \Psi \rangle \geq 0$  für alle Vektoren  $|\Psi\rangle$

kann als gültige Dichtematrix interpretiert werden.

Man nennt einen Zustand einen **reinen Zustand**, falls gilt

$$\rho_{\text{pure}} = \rho_{\text{pure}}^2. \quad (3.6)$$

In diesem Fall ist die Dichtematrix also einfach ein Projektor  $\rho = |\Psi\rangle \langle \Psi|$ .

Für einen reinen Zustand sieht man leicht, dass der Erwartungswert einer Observable im Zustand  $|\Psi\rangle$

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle \quad (3.7)$$

auch mittels der entsprechenden reinen Dichtematrix  $\rho = |\Psi\rangle \langle \Psi|$  erhalten werden kann durch die Berechnung der Spur

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \text{Tr} \{A\rho\} = \text{Tr} \{A |\Psi\rangle \langle \Psi|\} \\ &= \sum_n \langle n | A | \Psi \rangle \langle \Psi | n \rangle = \langle \Psi | \left( \sum_n |n\rangle \langle n| \right) A | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | A | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Wenn man nur weiß, dass das System im Zustand  $|\Phi_i\rangle$  mit Wahrscheinlichkeit  $P_i$  präpariert ist, berechnet sich der Erwartungswert durch das gewichtete Mittel der einzelnen Erwartungswerte

$$\langle A \rangle = \sum_i P_i \langle \Phi_i | A | \Phi_i \rangle. \quad (3.9)$$

Genau dies bekommt man auch durch Berechnung der Spur mit der entsprechenden Dichtematrix

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &\equiv \text{Tr} \{A\rho\} = \text{Tr} \left\{ A \sum_i P_i |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i| \right\} = \sum_i P_i \text{Tr} \{A |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|\} \\ &= \sum_i P_i \sum_n \langle n | A | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | n \rangle = \sum_i P_i \langle \Phi_i | \left( \sum_n |n\rangle \langle n| \right) A | \Phi_i \rangle \\ &= \sum_i P_i \langle \Phi_i | A | \Phi_i \rangle. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Der Dichtematrixformalismus ist also günstig um statistische Mixturen und nicht nur reine Zustände komfortabel zu beschreiben.

Die diagonalen Einträge (immer reell und positiv) heißen **Populationen**, wohingegen die nicht-diagonalen Einträge **Kohärenzen** genannt werden, diese Bezeichnungen hängen allerdings von der gewählten Basis ab.

### 3.1.1 Entwicklungsgleichung für isolierte Systeme

Der Zeitentwicklungsoperator für die Schrödinger-Gleichung kann als Lösung der möglicherweise zeitabhängigen Gleichung

$$\dot{U}(t) = -\frac{i}{\hbar}H(t)U(t) \quad (3.11)$$

verstanden werden. Ist der Hamilton-Operator konstant  $H(t) \rightarrow H$ , kann dies einfach aufintegriert werden und man erhält  $U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$ . Ansonsten ist die Lösung nur für Spezialfälle wie  $[H(t), H(t')] = 0$ , sehr langsame (adiabatisches Theorem) oder periodische (Floquet-Theorem) Zeitabhängigkeiten möglich (vgl. VL Fortg. Math. Methoden).

Da der Dichtematrixformalismus zumindest gleichwertig ist, kann man aus der Entwicklung eines reinen Zustandes  $\rho(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|$  schlussfolgern, dass die Dichtematrix der **von-Neumann-Gleichung** genügen muss

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar}[H(t), \rho(t)] . \quad (3.12)$$

Die formale Lösung hiervon lautet  $\rho(t) = U(t)\rho(0)U^\dagger(t)$ , wie man durch Ableiten überprüfen kann.

Man zeigt leicht, dass dasselbe Rezept funktioniert wenn die Dichtematrix zu Beginn kein reiner Zustand ist  $\rho(0) = \sum_i P_i |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|$ . In diesem Fall wird die zeitabhängige Lösung zu

$$\rho(t) = \sum_i P_i U(t) |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i| U^\dagger(t) , \quad (3.13)$$

und sämtliche Observablen berechnen sich zu

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_t &= \text{Tr} \{ A \rho(t) \} = \sum_i p_i \text{Tr} \{ A U(t) |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i| U^\dagger(t) \} \\ &= \sum_i p_i \langle\Phi_i| U^\dagger(t) A U(t) |\Phi_i\rangle = \sum_i p_i \langle\Phi_i(t)| A |\Phi_i(t)\rangle . \end{aligned} \quad (3.14)$$

Da unitäre Transformationen das Skalarprodukt zwischen allen kets erhalten, folgt auch dass unter der von-Neumann Gleichung keine Übergänge zwischen verschiedenen Zustandsvektoren  $|\Phi_i(t)\rangle = U(t) |\Phi_i\rangle$  möglich sind.

### 3.1.2 Entwicklungsgleichung beim Messprozess

Auch der **Messprozess der Quantenmechanik** wird ähnlich verallgemeinert. Eine verallgemeinerte Messung wird beschrieben durch einen Satz von Messoperatoren  $\{M_m\}$ , wobei jeder Messoperator zu einem bestimmten Messergebnis korrespondiert. Entsprechend müssen diese Operatoren die Vollständigkeitsrelation erfüllen  $\sum_m M_m^\dagger M_m = \mathbf{1}$ , was z.B. durch **projektive Messungen** aus der Einführung in die Quantenmechanik bekannt ist, denn für diese gilt  $M_m^2 = |m\rangle\langle m| = M_m$ .

Die Wahrscheinlichkeit für das Messergebnis  $m$  ist gegeben durch

$$P_m = \langle \Psi | M_m^\dagger M_m | \Psi \rangle \quad (3.15)$$

und nach dem Messergebnis  $m$  kollabiert der Zustand zu

$$|\Psi\rangle \xrightarrow{m} \frac{M_m |\Psi\rangle}{\sqrt{\langle \Psi | M_m^\dagger M_m | \Psi \rangle}}. \quad (3.16)$$

Man kann man leicht für den Fall der projektiven Messung nachprüfen, dass dies dem Messprozess aus der elementaren Quantenmechanik entspricht (vgl. VL Quantenmechanik).

Da, wenn der Zustand ein reiner Zustand ist, die Dynamik gleich sein muss, verallgemeinert man den Messprozess auf die Dichtematrix.

**Box 10 (Messprozess Dichtematrix)** Für einen Satz von Messoperatoren  $\{M_m\}$  mit Messergebnissen  $m$  und Vollständigkeitsrelation  $\sum_m M_m^\dagger M_m = \mathbf{1}$  ist die Wahrscheinlichkeit für das Resultat  $m$  gegeben durch

$$P_m = \text{Tr} \{ M_m^\dagger M_m \rho \}, \quad (3.17)$$

und beim Erhalten des Messergebnisses  $m$  hat der Zustand die Form

$$\rho \xrightarrow{m} \rho' = \frac{M_m \rho M_m^\dagger}{\text{Tr} \{ M_m^\dagger M_m \rho \}}. \quad (3.18)$$

Einerseits sieht man, dass die Beschreibung mittels der Schrödinger-Gleichung oder von-Neumann Gleichung äquivalent sind. Weiterhin erlaubt es aber der Dichtematrix-Formalismus, statistische Mixturen bequem zu beschreiben, hierfür sind eben nur mehr Zustandsvariablen nötig. Man sieht leicht, dass der Messprozess die Eigenschaften der Dichtematrix erhält und dass die  $p_m$  Wahrscheinlichkeiten sind.

### 3.1.3 Allgemeinste Entwicklung

Man kann sich fragen, welche Transformationen die Eigenschaften einer Dichtematrix (Spur, Hermitizität, Positivität) immer erhalten. Dies sind sogenannte Kraus-Abbildungen

$$\rho' = \sum_{\alpha} K_{\alpha} \rho K_{\alpha}^{\dagger}, \quad \sum_{\alpha} K_{\alpha}^{\dagger} K_{\alpha} = \mathbf{1} \quad (3.19)$$

mit beliebigen Operatoren  $K_{\alpha}$ , welche nur die angegebene Randbedingung erfüllen müssen. Man zeigt völlig analog, dass, falls  $\rho$  eine gültige Dichtematrix ist, dies auch für  $\rho'$  gelten muss. Die bisher diskutierten Fälle (unitäre Entwicklung mit  $K_{\alpha} = U$ , ein Summand) und das Messpostulat ( $K_{\alpha} = M_{\alpha} / \sqrt{\text{Tr} \{ M_{\alpha}^{\dagger} M_{\alpha} \rho \}}$ , ein Summand) sind also offensichtlich Spezialfälle von Kraus-Abbildungen. Insbesondere gibt es in der Quanten-Thermodynamik aber noch den wichtigen Spezialfall der Lindblad-Mastergleichung

$$\dot{\rho} = -i[H, \rho] + \sum_{\alpha} \left[ L_{\alpha} \rho L_{\alpha}^{\dagger} - \frac{1}{2} L_{\alpha}^{\dagger} L_{\alpha} \rho - \frac{1}{2} \rho L_{\alpha}^{\dagger} L_{\alpha} \right], \quad (3.20)$$

welche eine Differentialgleichung 1. Ordnung mit konstanten Koeffizienten darstellt. Für die Erhaltung der Dichtematrix-Eigenschaften ist die Form der Operatoren  $L_\alpha$  unerheblich (vgl. VL Quantentransport/Fortg. Math. Methoden). Sie kann durch eine Kraus-Abbildung zwischen infinitesimal benachbarten Zeitpunkten beschrieben werden. Lindblad-Mastergleichungen stellen einen wichtigen Spezialfall in der Quanten-Thermodynamik dar, denn sie ermöglichen Formulierungen des zweiten Hauptsatzes auch fern vom Gleichgewicht (z.B. für mehrere Bäder).

### 3.1.4 Entropie

Die bekannten Konzepte für Wahrscheinlichkeitsverteilungen bzw. Dichten lassen sich auf die Dichtematrix verallgemeinern. Insbesondere ist die **von-Neumann-Entropie** definiert über

$$S_{\text{vN}}(\rho) = -\text{Tr} \{ \rho \ln \rho \} . \quad (3.21)$$

Da die Dichtematrix hermitesch ist, hat sie eine Spektralzerlegung

$$\rho = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| , \quad \lambda_{\alpha} \geq 0, \quad \langle \alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (3.22)$$

und in ihrer Eigenbasis kann die von-Neumann-Entropie auf die bereits diskutierte Shannon-Entropie zurückgeführt werden

$$S_{\text{vN}}(\rho) = - \sum_{\alpha} \langle \alpha| \left[ \sum_{\beta} \lambda_{\beta} |\beta\rangle \langle \beta| \right] \left[ \sum_{\gamma} \ln(\lambda_{\gamma}) |\gamma\rangle \langle \gamma| \right] |\alpha\rangle = - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \ln \lambda_{\alpha} . \quad (3.23)$$

Zur Identifikation mit der thermodynamischen Entropie muss also noch mit  $k_B$  multipliziert werden, oder man arbeitet gleich in Einheiten in welchen  $k_B = 1$  gilt.

Sie ist jedoch nicht identisch mit der Diagonal-Entropie, welche erhalten wird indem wir die offdiagonalen Einträge von  $\rho$  löschen

$$\rho_D = \sum_i |i\rangle \langle i| \rho |i\rangle \langle i| = \sum_i \rho_{ii} |i\rangle \langle i| . \quad (3.24)$$

Entsprechend vereinfacht sich dann  $S_{\text{vN}}(\rho_D) = - \sum_i \rho_{ii} \ln \rho_{ii}$ , da aber die Diagonalelemente nicht den Eigenwerten entsprechen müssen, gilt auch  $S_{\text{vN}}(\rho_D) \neq S_{\text{vN}}(\rho)$ .

Ein Maß für den Unterschied zwischen zwei Dichtematrizen ist die **relative Quantenentropie**

$$D(\rho||\sigma) = \text{Tr} \{ \rho \ln \rho - \rho \ln \sigma \} \quad (3.25)$$

für zwei Dichtematrizen  $\rho$  und  $\sigma$  ein. Offensichtlich gilt  $D(\rho||\rho) = 0$  und  $D(\rho||\sigma) \neq D(\sigma||\rho)$ . Man kann jedoch mit Hilfe der Spektralzerlegungen von  $\rho$  und  $\sigma$

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_{\ell} \rho_{\ell} |\ell\rangle \langle \ell| , & 0 \leq \rho_{\ell} \leq 1, & \quad \sum_{\ell} \rho_{\ell} = 1, & \quad \langle \ell|\ell'\rangle = \delta_{\ell\ell'} , \\ \sigma &= \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| , & 0 \leq \sigma_{\alpha} \leq 1, & \quad \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} = 1, & \quad \langle \alpha|\alpha'\rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \end{aligned} \quad (3.26)$$

relativ leicht zeigen, dass die relative Quantenentropie immer positiv ist

$$\begin{aligned} -D(\rho||\sigma) &= \sum_{\ell} \rho_{\ell} [\langle \ell| \ln \sigma | \ell\rangle - \ln \rho_{\ell}] = \sum_{\ell} \rho_{\ell} \left[ \sum_{\alpha} \ln(\sigma_{\alpha}) |\langle \ell|\alpha\rangle|^2 - \ln \rho_{\ell} \right] \\ &= \sum_{\ell} \rho_{\ell} \left[ \sum_{\alpha} \ln(\sigma_{\alpha}) |\langle \ell|\alpha\rangle|^2 - \ln(\rho_{\ell}) \sum_{\alpha} |\langle \ell|\alpha\rangle|^2 \right] = \sum_{\ell} \sum_{\alpha} \rho_{\ell} |\langle \ell|\alpha\rangle|^2 \ln \frac{\sigma_{\alpha}}{\rho_{\ell}} \\ &\leq \sum_{\ell} \sum_{\alpha} \rho_{\ell} |\langle \ell|\alpha\rangle|^2 \left[ \frac{\sigma_{\alpha}}{\rho_{\ell}} - 1 \right] = \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} - \sum_{\ell} \rho_{\ell} = 0 , \end{aligned} \quad (3.27)$$

wobei wir benutzt haben dass für  $x \geq 0$  gilt  $\ln(x) \leq x - 1$ . Also gilt

$$D(\rho||\sigma) \geq 0, \quad (3.28)$$

und Gleichheit gilt genau dann, wenn  $\rho = \sigma$  ist. Dies können wir leicht ausnutzen um die Entropien miteinander zu vergleichen

$$D(\rho||\rho_D) = -S_{\text{vN}}(\rho) - \text{Tr} \{ \rho \ln \rho_D \} = -S_{\text{vN}}(\rho) - \text{Tr} \left\{ \rho \sum_i \ln \rho_{ii} |i\rangle \langle i| \right\} = S_{\text{vN}}(\rho_D) - S_{\text{vN}}(\rho) \geq 0. \quad (3.29)$$

Also gilt, dass die von-Neumann-Entropie der dephasierten Dichtematrix  $\rho_D$  immer größer oder gleich der von-Neumann-Entropie der vollen Dichtematrix ist  $S_{\text{vN}}(\rho_D) \geq S_{\text{vN}}(\rho)$ .

### 3.1.5 Gibbs-Zustand

Wieder kann man sich fragen, welcher Zustand  $\rho_{\text{max}}$  die Entropie maximiert nur bei Vorgabe der Normierung  $\text{Tr} \{ \rho \} = 1$ . Da die von-Neumann Entropie auf die Shannon-Entropie zurückfällt, führt dies sofort auf den komplett gemischten Zustand, denn in der – zunächst unbekanntenen – Eigenbasis von  $\rho_{\text{max}}$

$$\rho_{\text{max}} = \sum_n \rho_n |n\rangle \langle n|, \quad \langle n|m\rangle = \delta_{nm}, \quad \rho_n \geq 0, \quad \sum_n \rho_n = 1, \quad (3.30)$$

führt dies auf die maximale Shannon-Entropie, so dass der komplett gemischte Zustand  $\rho_n = 1/N$  bzw.

$$\rho_{\text{max}} = \sum_n \frac{1}{N} |n\rangle \langle n| = \frac{1}{N} \mathbf{1} \quad (3.31)$$

die von-Neumann-Entropie maximiert. Hierbei ist  $N$  die Dimension des Hilbert-Raumes und  $\mathbf{1}$  bezeichnet die  $N \times N$  Einheitsmatrix. Wegen  $U\mathbf{1}U^\dagger = \mathbf{1}$  maximiert diese Form der Dichtematrix natürlich in jeder Basis die Entropie. Dies ist analog zum mikrokanonischen Ensemble, wobei alle Zustände gleich wahrscheinlich sein sollen und diese Formulierung ist basisunabhängig, vgl. Abschnitt 2.2.1.

Geben wir hingegen die Normierung und den Erwartungswert der Energie vor

$$\text{Tr} \{ \rho \} = 1, \quad \text{Tr} \{ H\rho \} = U, \quad (3.32)$$

schreiben wir dies wieder mit Hilfe von Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda$  und  $\sigma$  als Minimierungsproblem unter Nebenbedingungen. Nutzen wir die Spektralzerlegung des Hamilton-Operators

$$H = \sum_\alpha E_\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha|, \quad (3.33)$$

wird die Diskussion völlig analog zu Abschnitt 2.2.2, d.h. wir bestimmen den Extremwert von

$$\begin{aligned} \tilde{S} &= S_{\text{vN}}(\rho) + \lambda [\text{Tr} \{ \rho \} - 1] + \sigma [\text{Tr} \{ H\rho \} - U] \\ &= S_{\text{vN}}(\rho) + \lambda \left[ \sum_\alpha \rho_{\alpha\alpha} - 1 \right] + \sigma \left[ \sum_\alpha E_\alpha \rho_{\alpha\alpha} - U \right]. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Hier fällt auf, dass in der gewählten Basis die Nebenbedingungen überhaupt nicht die Nebendiagonalen  $\rho_{\alpha \neq \alpha'}$  betreffen. Mit  $S_{\text{vN}}(\rho_D) \geq S_{\text{vN}}(\rho)$  folgt daraus, dass für eine maximale Entropie die Dichtematrix diagonal sein muss in der Eigenbasis des Hamilton-Operators  $H$ , also

$$\alpha \neq \alpha' \quad : \quad \langle \alpha | \rho | \alpha' \rangle = \rho_{\alpha\alpha'} = 0. \quad (3.35)$$

Analog zur Diskussion in 2.2.2 führt dies auf eine Verteilung der Form

$$\rho_{\alpha\alpha} = \frac{e^{-\beta E_\alpha}}{\text{Tr}\{\rho\}}, \quad \text{Tr}\{\rho\} = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha}, \quad (3.36)$$

wobei die inverse Temperatur  $\beta$  bestimmt ist durch die Forderung der vorgegebenen inneren Energie

$$U = \text{Tr}\{H\rho\} = \sum_{\alpha} E_{\alpha}\rho_{\alpha\alpha}. \quad (3.37)$$

Zusammenfassend erhalten wir also den **kanonischen Gibbs-Zustand** durch Exponentieren des Hamilton-Operators

$$\rho_c = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{Z_c}, \quad Z_c = \text{Tr}\{e^{-\beta\hat{H}}\}. \quad (3.38)$$

Die Diskussion für das großkanonische Ensemble funktioniert analog zu Abschnitt 2.2.3. Man gibt Normierung, mittlere Energie und mittlere Teilchenzahl vor und maximiert die Entropie. Nimmt man an, dass Hamilton-Operator und Teilchenzahloperator kommutieren  $[H, N] = 0$ , dass sie also ein gemeinsames System von Eigenvektoren besitzen

$$H = \sum_{\alpha} E_{\alpha} |\alpha\rangle \langle\alpha|, \quad N = \sum_{\alpha} N_{\alpha} |\alpha\rangle \langle\alpha|, \quad (3.39)$$

so führen genau dieselben Argumente auf den **großkanonischen Gibbs-Zustand**

$$\rho_{gc} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{Z_{gc}}, \quad Z_{gc} = \text{Tr}\{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\}. \quad (3.40)$$

Wieder bekommen wir wie vorher die innere Energie aus der kanonischen Zustandssumme durch entsprechende Ableitungen

$$U = -\partial_{\beta} \ln Z_c = \frac{\text{Tr}\{He^{-\beta H}\}}{\text{Tr}\{e^{-\beta H}\}}. \quad (3.41)$$

Auch großkanonisch gelten wieder die bekannten Relationen unter der Annahme dass  $[H, N] = 0$

$$U = \left(-\partial_{\beta} + \frac{\mu}{\beta}\partial_{\mu}\right) \ln Z_{gc}, \quad N = +\frac{1}{\beta}\partial_{\mu} \ln Z_{gc}. \quad (3.42)$$

Sind Hamilton-Operator und Teilchenzahloperator in derselben Basis diagonal, fallen die neuen Definitionen der Zustandssummen auf die bekannten diskreten Zustandssummen zurück. Der Vorteil der neuen Schreibweise besteht aber darin, dass die Operator-Schreibweise für die Zustandssummen unabhängig von der gewählten Basis ist. Zum Beispiel gilt sie auch, wenn der Hamilton-Operator nicht diagonal ist oder z.B. in nicht-kommutierende Anteile zerfällt. Wenn z.B. der Hamilton-Operator einen externen Parameter  $b$  enthält

$$H = H_0 + bH_1, \quad (3.43)$$

würde man zunächst meinen dass wegen  $[H_0, H_1] \neq 0$  der Erwartungswert nicht mehr über Ableitungen berechnet werden kann. Dies ist jedoch unter der Spur trotzdem möglich

$$\langle H_1 \rangle = \frac{-1}{\beta} \partial_b \ln Z_c = \text{Tr}\{H_1 \rho_c\}, \quad (3.44)$$

wie man durch explizites Nachrechnen zeigen kann.

### 3.1.6 Beispiel: Harmonischer Oszillator

Schreiben wir den harmonischen Oszillator mit Erzeugern und Vernichtern (vgl. VL Quantenmechanik)

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 = \hbar\omega(a^\dagger a + 1/2), \quad (3.45)$$

so berechnet sich die kanonische Zustandssumme wie zuvor am einfachsten in den Fock-Eigenzuständen

$$\begin{aligned} Z_c &= \text{Tr} \{ e^{-\beta H} \} = \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | e^{-\beta\hbar\omega(a^\dagger a + 1/2)} | n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} \\ &= \frac{1}{e^{+\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}}, \end{aligned} \quad (3.46)$$

vgl. (2.130). Damit ist der kanonische Gibbs-Zustand eindeutig bestimmt

$$\rho_c = \frac{e^{-\beta\hbar\omega(a^\dagger a + 1/2)}}{Z_c} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)}}{Z_c} |n\rangle \langle n|, \quad (3.47)$$

und wir können beliebige Observablen berechnen. Die Rechnungen für mittlere Energie ergeben natürlich genau dasselbe wie zuvor. Die Berechnung des mittleren Ortes oder Impulses wird jetzt aber über

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a^\dagger + a), \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(a^\dagger - a) \quad (3.48)$$

möglich. Zum Beispiel folgt sofort

$$\langle x \rangle = \text{Tr} \left\{ \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a^\dagger + a)\rho_c \right\} = 0, \quad (3.49)$$

denn der resultierende Operator ist wegen  $a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$  bzw.  $a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$  spurfrei, analog folgt auch  $\langle p \rangle = 0$ . Weiterhin folgt für das zweite Moment

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega} \text{Tr} \{ (a + a^\dagger)^2 \rho_c \} = \frac{\hbar}{2m\omega} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \frac{e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)}}{Z_c} = \frac{1}{m\omega^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{-\partial_\beta e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)}}{Z_c} \\ &= \frac{-1}{m\omega^2} \partial_\beta \ln Z_c = \frac{\hbar}{2m\omega} \coth \left( \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right). \end{aligned} \quad (3.50)$$

Für hohe Temperaturen (kleine  $\beta$ ) skaliert dies wie  $k_B T / (m\omega^2)$ , d.h. die mittlere potentielle Energie liefert dann  $1/2m\omega^2 \langle x^2 \rangle = 1/2k_B T$ , wie man klassisch nach dem Gleichverteilungssatz erwarten würde. Für tiefe Temperaturen (große  $\beta$ ) läuft das gegen  $\langle x^2 \rangle = \hbar/(2m\omega)$ , d.h. die mittlere potentielle Energie liefert gerade die halbe Nullpunktsenergie und man hat immer noch ein endliches Schwankungsquadrat.

Etwas einfacher und ohne Ausnutzung der Eigenschaften der Erzeuger und Vernichter hätte man das auch über

$$\langle x^2 \rangle = \frac{-1}{\beta} \frac{2}{m} \frac{\partial}{\partial \omega^2} \ln Z_c = \frac{-1}{\beta} \frac{2}{m} \frac{1}{2\omega} \partial_\omega \ln Z_c = \frac{\hbar}{2m\omega} \coth \left( \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \quad (3.51)$$

unter Ausnutzung von (3.44) ableiten können.

Die mittlere Besetzung liefert analog

$$\langle n \rangle = \text{Tr} \{ a^\dagger a \rho_c \} = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)}}{Z_c} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{Z_c} \left( -\frac{\partial}{\partial(\beta\hbar\omega)} \right) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (3.52)$$

## 3.2 Quantengase

### 3.2.1 Einschub: Vielteilchen-Leiteroperatoren

Leiteroperatoren  $a$  und  $a^\dagger$  werden über den Teilchenzahloperator  $N = a^\dagger a$  als Eigenoperatoren eingeführt. Insbesondere soll gelten

$$[a^\dagger a, a] = -a, \quad [a^\dagger a, a^\dagger] = +a^\dagger. \quad (3.53)$$

Dies hat zur Folge, dass die Transformation in andere Bilder sehr einfach wird, z.B.

$$e^{+i\omega t a^\dagger a} a e^{-i\omega t a^\dagger a} = a e^{-i\omega t}, \quad (3.54)$$

was man durch Ableiten nach  $t$  leicht nachprüfen kann. Die Forderung (3.53) kann auf zwei Arten erfüllt werden. Entweder genügen die Leiteroperatoren **bosonischen Kommutatorrelationen**  $[a_b, a_b^\dagger] = a_b a_b^\dagger - a_b^\dagger a_b = +1$  (vgl. VL Quantenmechanik) oder aber sie genügen **fermionischen Antikommutatorrelationen**  $\{a_f, a_f^\dagger\} = a_f a_f^\dagger + a_f^\dagger a_f = +1$  sowie  $\{a, a\} = 0 = \{a^\dagger, a^\dagger\}$ . Dies hat zur Folge, dass die Statistik dieser Teilchen grundsätzlich verschieden ist. Auf die Eigenzustände des Teilchenzahloperators  $a^\dagger a |n\rangle = n |n\rangle$  wirken die Leiteroperatoren unterschiedlich je nachdem ob es sich um Fermionen oder Bosonen handelt. Für die Bosonen erhält man aus  $N = \langle n | a^\dagger a |n\rangle$  die Relationen

$$a_b^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \quad a_b |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle. \quad (3.55)$$

Bei fermionischen Operatoren sind nur zwei Zustände  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$  erlaubt, hier ergibt sich analog

$$a_f^\dagger |0\rangle = |1\rangle, \quad a_f |1\rangle = |0\rangle, \quad (3.56)$$

und alle anderen Kombinationen verschwinden, z.B.  $a_f^\dagger |1\rangle = 0$  und  $a |0\rangle = 0$ .

Wir verallgemeinern zunächst den Fall einer einzelnen bosonischen oder fermionischen Mode auf den Fall vieler Moden  $k$  mit  $1 < k < K$ . Der Gesamt-Teilchenzahloperator berechnet sich zu

$$\hat{N} = \sum_{k=1}^K a_k^\dagger a_k. \quad (3.57)$$

Wir fordern wie zuvor 3.53, dass die Leiteroperatoren Eigenoperatoren zum Gesamt-Teilchenzahloperator sein sollen. Dann wirke jeder Erzeuger oder Vernichter separat auf jede Mode

$$a_k^\dagger a_k |n_1, \dots, n_K\rangle = n_k |n_1, \dots, n_K\rangle. \quad (3.58)$$

Dies kann mit bosonischen Kommutator-Relationen oder fermionischen Antikommutatorrelationen erfüllt werden

**Box 11 (bosonische Leiteroperatoren)** *Bosonische Moden  $1 \leq k \leq K$  erfüllen*

$$\begin{aligned} [a_k, a_q^\dagger] &= \delta_{kq}, & [a_k, a_q] &= 0, \\ a_k |n_1, \dots, n_k, \dots, n_K\rangle &= \sqrt{n_k} |n_1, \dots, n_k - 1, \dots, n_K\rangle, & n_k &\in \{0, 1, 2, 3, \dots\} \\ a_k^\dagger |n_1, \dots, n_k, \dots, n_K\rangle &= \sqrt{n_k + 1} |n_1, \dots, n_k + 1, \dots, n_K\rangle. \end{aligned} \quad (3.59)$$

**Box 12 (fermionische Leiteroperatoren)** *Fermionische Moden  $1 \leq k \leq K$  erfüllen*

$$\begin{aligned} \{a_k, a_q^\dagger\} &= \delta_{kq}, & \{a_k, a_q\} &= 0, \\ a_k |n_1, \dots, n_{k-1}, 1, n_{k+1}, \dots, n_K\rangle &= \pm |n_1, \dots, n_{k-1}, 0, n_{k+1}, \dots, n_K\rangle, & n_k &\in \{0, 1\} \\ a_k^\dagger |n_1, \dots, n_{k-1}, 0, n_{k+1}, \dots, n_K\rangle &= \pm |n_1, \dots, n_{k-1}, 1, n_{k+1}, \dots, n_K\rangle. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Aus dem unbesetzten Zustand  $|0, \dots, 0\rangle$  können also alle Zustände durch Anwendung von  $a_k^\dagger$  konstruiert werden.

### 3.2.2 Beispiel: Doppelquantenpunkt

Als niedrigdimensionales Beispiel betrachten wir einen Doppelquantenpunkt, welcher mit bis zu zwei Fermionen (z.B. spinpolarisierte Elektronen) besetzt werden kann

$$\hat{H} = \epsilon(d_1^\dagger d_1 + d_2^\dagger d_2) + T(d_1^\dagger d_2 + d_2^\dagger d_1) + U d_1^\dagger d_1 d_2^\dagger d_2. \quad (3.61)$$

Hier bezeichnet  $\epsilon$  die der Einfachheit halber als gleich angenommene on-site Energie der Fermionen,  $T$  das Tunnelmatrixelement zwischen dem ersten und zweiten Quantenpunkt, und  $U > 0$  modelliert eine Coulomb-Wechselwirkung, welche den doppelt besetzten Zustand energetisch höher anhebt. Der Fock-Raum wird aufgespannt durch die vier möglichen Zustände  $|n_1, n_2\rangle$  mit den Besetzungen der  $n_i \in \{0, 1\}$ . Der Teilchenzahloperator lautet entsprechend  $\hat{N} = d_1^\dagger d_1 + d_2^\dagger d_2$ . In der Basis  $|1, 1\rangle = d_2^\dagger d_1^\dagger |0, 0\rangle$ ,  $|1, 0\rangle = d_1^\dagger |0, 0\rangle$ ,  $|0, 1\rangle = -d_2^\dagger |0, 0\rangle$ ,  $|0, 0\rangle$  haben diese Operatoren die Matrix-Darstellung

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 2\epsilon + U & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & -T & 0 \\ 0 & -T & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{N} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.62)$$

Hier resultiert das negative Vorzeichen von  $T$  aus der gewählten Konstruktion der Basisvektoren.

Wir wiederholen kurz was der kanonische Zustand bedeutet. Um die Diskussion etwas zu vereinfachen, nehmen wir an, dass die Teilchenzahl durch die Anfangsbedingung fest vorgegeben ist und sich nicht ändern darf. Der kanonische Zustand wird dann trivial falls entweder  $N = 0$  oder  $N = 2$  Fermionen auf dem System sind, denn es ist dann nur jeweils eine Konfiguration möglich

$$\rho_c^{(0)} = |0, 0\rangle \langle 0, 0|, \quad \rho_c^{(2)} = |1, 1\rangle \langle 1, 1|, \quad (3.63)$$

d.h. man erhält für diesen Fall immer einen reinen Zustand mit verschwindender Entropie. Falls  $N = 1$  Fermionen auf dem System sind, ergibt sich der kanonische Zustand im Unterraum  $|1, 0\rangle$  und  $|0, 1\rangle$  aus

$$\rho_c^{(1)} = \frac{\exp \left\{ -\beta \begin{pmatrix} \epsilon & -T \\ -T & \epsilon \end{pmatrix} \right\}}{\text{Tr} \left\{ \exp \left\{ -\beta \begin{pmatrix} \epsilon & -T \\ -T & \epsilon \end{pmatrix} \right\} \right\}}, \quad (3.64)$$

der statistische Operator ist also für  $T \neq 0$  nicht mehr diagonal in der Fock-Basis. Diese Zustände würden sich einstellen, wenn wir den Doppelquantenpunkt nur in Kontakt mit einem

Wärmebad der inversen Temperatur  $\beta$  bringen würden, welches Energie, aber keine Teilchen austauschen kann (z.B. ein Phononenbad), die genaue Form der Wechselwirkung ist hierbei egal. Abhängig davon, wie viele Fermionen am Anfang auf dem Doppelquantenpunkt sitzen, stellt sich der entsprechende kanonische Zustand  $\rho_c^{(0)}$ ,  $\rho_c^{(1)}$  oder  $\rho_c^{(2)}$  ein.

Die großkanonische Rechnung wäre passend für ein Reservoir, welches sowohl Teilchen als auch Energie austauschen kann, also z.B. ein Tunnelkontakt an ein elektronisches Reservoir, von welchem Elektronen auf den Doppelquantenpunkt hüpfen können und umgekehrt. Dann stellt sich der stationäre Zustand

$$\rho_{gc} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{\text{Tr} \left\{ e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \right\}} \quad (3.65)$$

ein, wobei  $\beta$  die inverse Temperatur und  $\mu$  das chemische Potential des Bades darstellt.

Man sieht allgemein, dass sich keine Überlagerungen von Zuständen verschiedener Ladung ergeben.

### 3.2.3 Nichtwechselwirkende Quantengase

Insbesondere gilt für nichtwechselwirkende – ideale – Quantengase, dass sich der Hamiltonoperator als Summe von nichtwechselwirkenden Teilen schreiben lässt, man hat also für Gesamt-Teilchenzahloperator und Gesamt-Hamiltonoperator unter Vernachlässigung der Nullpunktenergie

$$\hat{N} = \sum_k a_k^\dagger a_k, \quad \hat{H} = \sum_k \epsilon_k a_k^\dagger a_k. \quad (3.66)$$

Hierbei haben wir der Einfachheit halber die Nullpunktenergie auf Null geeicht – sämtliche Rechnungen funktionieren analog unter Berücksichtigung der Nullpunktenergie. Dies bedeutet, dass die Gesamtenergie einfach eine Summe der – mit den jeweiligen Besetzungen gewichteten – Einteilchenenergien  $\epsilon_k$  ist

$$\hat{H} |n_1, \dots, n_K\rangle = \sum_{k=1}^K \epsilon_k n_k |n_1, \dots, n_K\rangle = E_{\mathbf{n}} |n_1, \dots, n_K\rangle, \quad (3.67)$$

was das Konzept des idealen Gases als nichtwechselwirkendes Vielteilchensystem auf Quantensysteme verallgemeinert.

Weil sowohl für fermionische als auch für bosonische Operatoren gilt (gerade Anzahl von Vertauschungen)

$$\left[ a_k^\dagger a_k, a_q^\dagger a_q \right] = 0, \quad (3.68)$$

können wir die Matrix-Exponentialfunktion im kanonischen Gibbs-Zustand zerlegen

$$\begin{aligned} \rho_c &= \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr} \{ e^{-\beta H} \}} = \frac{\prod_k e^{-\beta \epsilon_k a_k^\dagger a_k}}{\sum_{\mathbf{n}} \langle \mathbf{n} | \prod_k e^{-\beta \epsilon_k a_k^\dagger a_k} | \mathbf{n} \rangle} \\ &= \prod_k \frac{e^{-\beta \epsilon_k a_k^\dagger a_k}}{Z_{k,c}}, \quad Z_{k,c} = \sum_{n_k} \langle n_k | e^{-\beta \epsilon_k a_k^\dagger a_k} | n_k \rangle = \text{Tr}_k \left\{ e^{-\beta \epsilon_k a_k^\dagger a_k} \right\}. \end{aligned} \quad (3.69)$$

Entsprechend erhält man dies auch für den großkanonischen Gibbs-Zustand

$$\begin{aligned} \rho_{gc} &= \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{\text{Tr} \left\{ e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \right\}} = \prod_k \frac{e^{-\beta(\epsilon_k-\mu)a_k^\dagger a_k}}{Z_{k,gc}}, \\ Z_{k,c} &= \sum_{n_k} \langle n_k | e^{-\beta(\epsilon_k-\mu)a_k^\dagger a_k} | n_k \rangle = \text{Tr}_k \left\{ e^{-\beta(\epsilon_k-\mu)a_k^\dagger a_k} \right\}. \end{aligned} \quad (3.70)$$

Wir berechnen die großkanonische Zustandssumme zunächst für eine einzelne bosonische Mode und  $\mu < \epsilon_k$

$$Z_{k,gc}^b = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}. \quad (3.71)$$

Für  $\mu \geq \epsilon_k$  hingegen konvergiert die Reihe nicht. Dies schränkt das chemische Potential  $\mu$  ein. Daraus folgt für die Besetzung der  $k$ -ten Mode

$$\langle n_k \rangle = \text{Tr} \left\{ a_k^\dagger a_k \rho_{gc} \right\} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial(\epsilon_k - \mu)} \ln Z_{gc} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}. \quad (3.72)$$

Diese ist als **Bose-Einstein-Verteilung** bekannt. Die inverse Temperatur  $\beta$  ist entweder formal durch Vorgabe einer mittleren Energie bestimmt oder physikalisch durch Kopplung an ein Reservoir mit derselben inversen Temperatur. Das chemische Potential ist durch die Bedingung  $N = \left\langle \sum_k a_k^\dagger a_k \right\rangle = \sum_k \langle n_k \rangle$  zu bestimmen oder physikalisch durch Kopplung mit einem Reservoir mit demselben chemischen Potential zu erzwingen.

Für eine einzelne fermionische Mode ist die Berechnung einfacher

$$Z_{k,gc}^f = \sum_{n=0}^1 e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)n} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}, \quad (3.73)$$

was für jeden Wert von  $\mu \in \mathbb{R}$  wohldefiniert ist. Die Besetzung der  $k$ -ten Mode wird zu

$$\langle n_k \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial(\epsilon_k - \mu)} \ln Z_{gc} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1}, \quad (3.74)$$

was als **Fermi-Dirac-Verteilung** bekannt ist. Auch hier ist die mittlere Teilchenzahl  $N$  mit dem chemischen Potential gekoppelt.

Man sieht sofort, dass im Limes großer Energien  $\beta(\epsilon_k - \mu) \gg 1$  die Besetzungen von bosonischen und fermionischen Moden ähnlich sind

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1} \xrightarrow{\beta(\epsilon_k - \mu) \gg 1} e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \quad (3.75)$$

und demzufolge einfach nur exponentiell abfallen. Falls jedoch  $\beta(\epsilon_k - \mu) \ll 1$ , unterscheidet sich das Verhalten von Fermionen und Bosonen grundsätzlich: Während die Besetzungszahl der fermionischen Moden unabhängig vom chemischen Potential nur zwischen Null und Eins variiert, divergiert die bosonische Besetzung bei  $\beta(\epsilon_k - \mu) \rightarrow 0^+$ . Gerade bei solchen Fällen ist bei einem Übergang von der diskreten Zustandssumme zu einem kontinuierlichen Integral Vorsicht geboten.

### 3.2.4 Fermionische Quantengase

#### Thermodynamischer Limes

Wir sind insbesondere an einfachen Resultaten interessiert, welche sich im thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  mit  $N/V = \text{const}$  ergeben. Hier sieht man sofort, dass dies nur mit sehr vielen fermionischen Moden realisiert werden kann, da jede einzelne Mode aufgrund der Statistik nur mit maximal einem Fermion besetzt werden kann. Da sich im Limes großer Energien fermionische und bosonische Besetzungen annähern, braucht man allgemein also viele verschiedene Moden um den thermodynamischen Limes zu erreichen.

Wir diskutieren den Übergang am Beispiel eines unendlich hohen Kastenpotentials in drei Dimensionen mit Kantenlänge  $L$ . Natürlich gelten ähnliche Vorgehensweisen bei allgemeinen

Geometrien auf, die Rechnung wird dann jedoch deutlich komplizierter. An der Lösung des unendlich hohen Kastenpotentials in drei Dimensionen mit Kantenlänge  $L$

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2] \quad : \quad n_\alpha \in \{1, 2, 3, \dots\} \quad (3.76)$$

sieht man sofort, dass für große Volumina (große Kantenlängen  $L = V^{1/3}$ ) die Eigenwerte immer dichter liegen. In diesem Limes können wir Summen der Form  $\sum_{\mathbf{n}} f_{\mathbf{n}}$  mit einer beliebigen gutartigen Funktion  $f_{\mathbf{n}}$  durch ein Integral ersetzen, welches analytisch ausgewertet werden kann. Führen wir den Wellenvektor

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} \mathbf{n} \quad (3.77)$$

ein, so folgt sofort  $\Delta k_\alpha = \frac{\pi}{L} \Delta n_\alpha$ , was den Übergang zum Integral ermöglicht. Insbesondere wird für den Fall, dass  $f_{\mathbf{n}} = f(|\mathbf{k}|)$  nur vom Betrag des Wellenvektors abhängt, eine Summe der Form

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{n}} f_{\mathbf{n}} &= \frac{1}{V} \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} f_{\mathbf{n}} \left( \frac{\Delta n_x}{\Delta k_x} \Delta k_x \right) \left( \frac{\Delta n_y}{\Delta k_y} \Delta k_y \right) \left( \frac{\Delta n_z}{\Delta k_z} \Delta k_z \right) \\ &= \frac{L^3}{V} \frac{1}{\pi^3} \int_0^{\infty} dk_x \int_0^{\infty} dk_y \int_0^{\infty} dk_z f(|\mathbf{k}|) = \frac{1}{\pi^3} \frac{4\pi}{8} \int_0^{\infty} k^2 f(k) dk \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} k^2 f(k) dk, \end{aligned} \quad (3.78)$$

d.h. sie ist leicht durch ein eindimensionales Integral zu berechnen.

### Allgemeiner Fall

Wir können jetzt unser großkanonisches Resultat (3.74) benutzen, um die mittlere Besetzungsdichte im thermodynamischen Limes zu berechnen. Nehmen wir an, dass wir insgesamt  $N_{\text{int}}$  Einstellmöglichkeiten von internen Freiheitsgraden haben, welche sich nicht auf die Energie auswirken, so führt dies einfach nur auf einen Faktor in der Zustandssumme. Diese internen Freiheitsgrade können z.B. einfach den Spin betreffen (z.B.  $N_{\text{int}} = 2$  für freie Elektronen) oder die Polarisationen bei Photonen.

Dann ergibt sich die mittlere Teilchendichte in großkanonischer Rechnung zu

$$n = \frac{\langle \sum_k a_k^\dagger a_k \rangle}{V} = \frac{N_{\text{int}}}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{k^2}{e^{\beta(\epsilon(k) - \mu)} + 1} dk. \quad (3.79)$$

Wenn wir bei vorgegebener Teilchenzahl großkanonisch rechnen, muss das chemische Potential entsprechend angepasst werden, d.h., da die linke Seite der Gleichung im thermodynamischen Limes konstant bleibt, ist  $\mu$  durch  $n$  bestimmt und hängt auch von der Temperatur ab. Um zu sehen, wie dieses skaliert, ist es günstig dimensionslose Größen einzuführen, eine wichtige ist die sog. **Fugazität**

$$z = e^{+\beta\mu}. \quad (3.80)$$

Mit  $x = \beta\epsilon(k) = \beta\hbar^2 k^2 / (2m)$  folgt

$$\begin{aligned} n &= \frac{N_{\text{int}}}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{1}{z^{-1}e^x + 1} \left( \frac{2mx}{\beta\hbar^2} \right) \frac{m}{\beta\hbar^2} \left( \frac{2mx}{\beta\hbar^2} \right)^{-1/2} dx = N_{\text{int}} \left( \frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{z^{-1}e^x + 1} dx \\ &= N_{\text{int}} \left( \frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} g_{3/2}^+(z), \end{aligned} \quad (3.81)$$

wobei

$$g_\lambda^+(z) = \frac{1}{\Gamma(\lambda)} \int_0^\infty \frac{x^{\lambda-1}}{z^{-1}e^x + 1} dx \quad (3.82)$$

die **Fermi-Integrale** definiert und  $\Gamma(z) = (z-1)\Gamma(z-1)$  mit  $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$  und entsprechend  $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$  die  $\Gamma$ -Funktion. Diese Integrale müssen i.A. numerisch gelöst werden, für den Fall  $z \ll 1$  oder  $z \gg 1$  sind jedoch näherungsweise Lösungen möglich.

Die gleiche Rechnung machen wir für die Energiedichte

$$\frac{U}{V} = \frac{\langle \sum_k \epsilon_k a_k^\dagger a_k \rangle}{V} = \frac{N_{\text{int}}}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\epsilon(k)k^2}{e^{\beta(\epsilon(k)-\mu)} + 1} dk = \frac{3}{2} \frac{N_{\text{int}}}{\beta} \left( \frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} g_{5/2}^+(z). \quad (3.83)$$

Der Druck entspricht gerade im großkanonischen Ensemble der Ableitung der Zustandssumme nach dem Volumen, also

$$p = \frac{1}{\beta} \partial_V \ln Z_{gc} = \sum_{\mathbf{n}} \frac{\exp\{-\beta(\epsilon_{\mathbf{n}} - \mu)\}}{Z_{gc}} \left( -\frac{\partial \epsilon_{\mathbf{n}}}{\partial V} \right) = \frac{2}{3} \frac{U}{V}. \quad (3.84)$$

### Grenzfall verschwindender Temperaturen

Bei tiefen Temperaturen (große  $\beta$ ) wird die Fermi-Verteilung (3.74) zu einer Stufenfunktion

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \rightarrow 1 - \Theta(\epsilon - \mu) = \Theta(\mu - \epsilon(k)), \quad (3.85)$$

so dass in diesem Fall alle Integrale analytisch berechnet werden können. Zunächst muss in diesem Fall das chemische Potential  $\lim_{T \rightarrow 0} \mu(T) = \mu(0)$  berechnet werden

$$\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \equiv \mu(0). \quad (3.86)$$

Entsprechend gilt

$$\frac{N}{V} = \frac{N_{\text{int}}}{2\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{N_{\text{int}}}{2\pi^2} \frac{k_F^3}{3} = \frac{N_{\text{int}}}{6\pi^2} \left( \frac{2m\mu(0)}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (3.87)$$

was nach dem chemischen Potential bei  $T = 0$  aufgelöst werden kann

$$\mu(T = 0) = \left( \frac{6\pi^2 N}{N_{\text{int}} V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}. \quad (3.88)$$

Für zwei Spinmöglichkeiten  $N_{\text{int}} = 2$  ist dies gerade die **Fermi-Energie**  $\mu(T = 0) = \epsilon_F$  (vgl. VL Festkörperphysik). Mit der Fermi-Energie (bzw. mit der daraus abgeleiteten Fermi-Kante  $k_F$ ) kann man jetzt aber auch die innere Energie ausrechnen

$$\frac{U}{V} = \frac{N_S}{2\pi^2} \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} k^2 dk = \frac{N_{\text{int}} \hbar^2}{20\pi^2 m} \left( \frac{6\pi^2 N}{N_{\text{int}} V} \right)^{5/3}. \quad (3.89)$$

Also wird der Druck des Fermi-Gases bei tiefen Temperaturen zu

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{N_{\text{int}} \hbar^2}{30\pi^2 m} \left( \frac{6\pi^2 N}{N_{\text{int}} V} \right)^{5/3}. \quad (3.90)$$

Dieser Wert bleibt als Konsequenz aus dem Pauli-Prinzip endlich selbst wenn die Temperatur gegen Null geht. Um z.B. die Wärmekapazität zu berechnen, müsste man die innere Energie für tiefe Temperaturen näherungsweise berechnen. Eine entsprechende Rechnung liefert, dass die Wärmekapazität der Elektronen im Festkörper in diesem Bereich linear mit der Temperatur skaliert (vgl. VL Festkörperphysik).

### 3.2.5 Bose-Einstein-Kondensation

Man könnte probieren, für Bosonen ganz analog vorzugehen. Das Problem hierbei ist aber, dass die Bose-Einstein-Verteilung (3.72) gerade im Bereich  $0 < \beta(\epsilon_k - \mu) \ll 1$  divergiert, so dass sich die Besetzung  $\langle a_k^\dagger a_k \rangle$  in der Zustandssumme stark für verschiedene  $k$  ändert und daher nicht einfach durch ein Integral ersetzt werden darf.

#### Abspaltung des Grundzustandes

Daher spaltet man – unter der Annahme, dass der Grundzustand nicht entartet ist und auf Null geeicht ist  $\epsilon_0 = 0$  und  $\mu \leq 0$  – den Term in der Zustandssumme ab, so dass die mittlere Teilchenzahl gegeben wird durch

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu)} - 1} = \frac{N_{\text{int}}}{V(z^{-1} - 1)} + \frac{N_{\text{int}}}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{k^2}{z^{-1}e^{\beta\epsilon(k)} - 1} dk. \quad (3.91)$$

Strenggenommen müsste die untere Grenze des Integrals von  $k_{\text{min}} = \mathcal{O}\{2\pi/L\}$  anfangen, jedoch verschwindet der Integrand bei kleinen  $k$  so schnell, dass dies keinen Unterschied macht: Wegen  $\mu \leq \epsilon_0 = 0$  gilt  $z^{-1} = e^{-\beta\mu} \geq 1$ , so dass der Integrand zumindest für  $\mu < 0$  für kleine  $k$  wie  $k^2$  skaliert. Die alleinige Ersetzung der Summe durch ein Integral hätte also die evtl. große Besetzung des Grundzustandes vernachlässigt.

Das Integral wird jetzt genauso behandelt wie zuvor

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{N_{\text{int}}}{V(z^{-1} - 1)} + N_{\text{int}} \left( \frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} g_{3/2}^-(z), \quad (3.92)$$

wobei

$$g_\lambda^-(z) = \frac{1}{\Gamma(\lambda)} \int_0^\infty \frac{x^{\lambda-1}}{z^{-1}e^x - 1} dx \quad (3.93)$$

die **Bose-Einstein-Integrale** und  $z = e^{+\beta\mu}$  die Fugazität bezeichnet. Der erste Term misst die Anzahl der Teilchen im Grundzustand, der andere Term misst die Anzahl sämtlicher Teilchen in den angeregten Zuständen.

Die Rechnung der Energiedichte geht analog, jedoch verschwindet aufgrund der Eichkonvention  $\epsilon_0 = 0$  der Beitrag des Grundzustandes

$$\frac{U}{V} = \frac{3}{2} \frac{N_{\text{int}}}{\beta} \left( \frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} g_{5/2}^-(z), \quad (3.94)$$

und damit trägt die Besetzung des Grundzustandes nichts zur Energiedichte oder zum Druck  $p = 2/3 \frac{U}{V}$  bei. Insbesondere Letzteres ist das typische Verhalten einer Kondensation, was direkt auf die Bose-Einstein-Kondensation führt.

#### Bose-Einstein-Kondensation

Der Effekt der Bose-Einstein-Kondensation wurde von Einstein 1924 vorhergesagt, basierend auf Rechnungen des indischen Physikers Satyendranath Bose zur Quantenstatistik von Photonen. Experimentell bestätigt wurde dann die Kondensation in kalten Gasen von zwei unabhängigen Gruppen im Jahr 1995 (Nobelpreis 2001).

Wir schauen uns hierfür (3.92) für den einfachen Fall spinloser Bosonen (nur eine Einstellmöglichkeit  $N_{\text{int}} = 1$ ) an

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{V(z^{-1} - 1)} + \left( \frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} g_{3/2}^-(z). \quad (3.95)$$

Die linke Seite der Gleichung bleibt im thermodynamischen Limes konstant. Der erste Term beschreibt die Anteil der Teilchendichte im Grundzustand, dieser ist für  $z \ll 1$  und große Volumina immer vernachlässigbar. Der zweite Term beschreibt die Summe aller Teilchen in den angeregten Zuständen. Die Gleichung kann numerisch nach der Fugazität  $z$  (bzw. dem chemischen Potential) gelöst werden.

Bei bestimmten – noch unbekanntenen – Parametern ist es nun möglich, dass der Grundzustand makroskopisch besetzt wird, formal ausgedrückt durch

$$z_c = 1 - \epsilon \quad : \quad \epsilon > 0. \quad (3.96)$$

Um diese Parameter zu bestimmen, kann man die kritische Temperatur darüber definieren, dass in der normalen Phase (also gerade bevor die Kondensation auftritt) bei vorgegebener Teilchendichte die Beziehung

$$n = \left( \frac{mk_B T_c}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_{3/2}^-(1) \quad (3.97)$$

mit der kritischen Temperatur  $T_c$  gelten muss. Dies bedeutet nichts anderes, als dass bei der kritischen Temperatur die Besetzung des Grundzustandes gerade noch vernachlässigbar ist. Formal sieht man aus der Reihenentwicklung des Bose-Einstein-Integrals bei  $z = 1$ , dass dieses gegen die **Riemann'sche Zeta-Funktion**  $\xi$  konvergiert

$$\begin{aligned} g_\lambda^-(1) &= \frac{1}{\Gamma(\lambda)} \int_0^\infty \frac{x^{\lambda-1}}{e^x - 1} dx = \frac{1}{\Gamma(\lambda)} \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty x^{\lambda-1} e^{-xn} dx = \frac{1}{\Gamma(\lambda)} \int_0^\infty y^{\lambda-1} e^{-y} dy \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^\lambda} \\ &= \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^\lambda} = \xi(\lambda), \end{aligned} \quad (3.98)$$

welche in der Zahlentheorie eine wichtige Rolle spielt. Damit schreibt sich die kritische Temperatur als

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left( \frac{n}{\xi(3/2)} \right)^{2/3}. \quad (3.99)$$

Mit  $\xi(3/2) \approx 2.61$  führt dies am Ende zu Temperaturen im Nanokelvin-Bereich bei den für Gase erreichbaren Teilchendichten, so dass die experimentelle Herausforderung beim Nachweis der Bose-Einstein-Kondensation auch in der Entwicklung guter Kühltechniken lag. Setzt man die definierte kritische Temperatur ein, schreibt sich die Gleichung für die Teilchenzahl etwas kompakter

$$n = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + n \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{g_{3/2}^-(z)}{\xi(3/2)}. \quad (3.100)$$

Die gesamte Teilchenzahl ist erhalten, also muss in großkanonischer Rechnung das chemische Potential so eingestellt werden, dass im Mittel die Teilchenzahl  $N$  erhalten wird. Dies bedeutet, dass die Gleichung oben für gegebene  $V$  und  $n$  (bzw. für gegebene  $N$ ) numerisch nach der Fugazität  $z$  aufgelöst wird. Technisch ist es hierfür günstig, eine Reihenentwicklung in der Fugazität zu benutzen

$$N = \sum_{n=1}^\infty \left[ 1 + N \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{1}{\xi(3/2)n^{3/2}} \right] z^n. \quad (3.101)$$

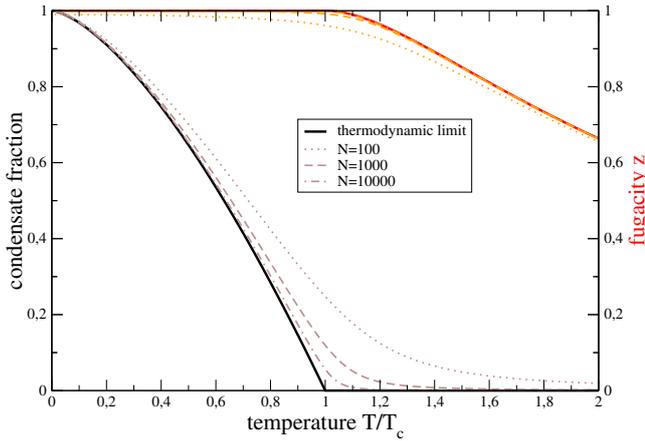


Abbildung 3.1: Plot des Kondensat-Anteils (braun, schwarz) und der Fugazität (rot, orange) im thermodynamischen Limes (dicke Kurven) und für endliche Gesamt-Teilchenzahlen  $N = nV$ . Die Fugazität muss für endliche Systemgrößen aus (3.101) selbstkonsistent bestimmt werden, daraus folgt dann der Kondensatanteil über (3.102). Im thermodynamischen Limes sind Kondensatanteil und Fugazität durch (3.104) und (3.105) bestimmt. Auch hier sieht man einen Phasenübergang nur für  $N \rightarrow \infty$ .

Der erste Anteil

$$\eta_{GZ} = \frac{1}{nV} \frac{z}{1-z} = \frac{1}{N} \frac{z}{1-z} \quad (3.102)$$

beschreibt dann den Anteil der Teilchen im Grundzustand, der zweite Anteil

$$\eta_{AZ} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{g_{3/2}^-(z)}{\xi(3/2)} \quad (3.103)$$

den Anteil der Teilchen in den angeregten Zuständen.

Im thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$  macht man eine Fallunterscheidung. Für Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur ist die Fugazität  $z = 1$ , so dass man sich den Anteil der Teilchen im Grundzustand über die im angeregten Zustand erschließt. Für Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur ist  $z < 1$ , die Besetzung des Grundzustandes ist (im thermodynamischen Limes) vernachlässigbar, und wir haben somit für den Kondensat-Anteil im thermodynamischen Limes

$$\eta_{GZ}^\infty(T < T_c) = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}, \quad \eta_{GZ}^\infty(T > T_c) = 0. \quad (3.104)$$

Die Anteile in den angeregten Zuständen ergeben sich dann aus  $\eta_{GZ} + \eta_{AZ} = 1$ . Analog gilt für die Fugazität im thermodynamischen Limes  $z^\infty(T < T_c) = 1$ , für höhere Temperaturen muss diese selbstkonsistent bestimmt werden indem man die Besetzung des Grundzustandes vernachlässigt. Insgesamt berechnet sich die Fugazität im thermodynamischen Limes durch

$$z^\infty(T < T_c) = 1, \quad 1 = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{g_{3/2}^-(z^\infty(T > T_c))}{\xi(3/2)} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{1}{\xi(3/2)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(z^\infty)^n(T > T_c)}{n^{3/2}}. \quad (3.105)$$

Für endlich große Teilchenzahlen  $N$  (damit auch endlich große Volumina  $V$ ) findet man ein qualitativ ähnliches Verhalten mit glatten Übergängen, vgl. Abb. 3.1, welches sich jedoch dem thermodynamischen Limes für große  $N$  immer mehr annähert.

Man kann sich fragen, welchen Einfluss die Kondensation auf die Entropie des Gesamtsystems hat. Hierfür ist es am einfachsten, die Entropie über die Homogenitätsrelation (1.95) zu erschließen. Teilen wir die Entropie durch das Volumen, ergibt sich

$$\frac{S}{V} = \frac{1}{T} \left( \frac{U}{V} + p - \mu \frac{N}{V} \right) = \frac{1}{T} \left( \frac{5U}{3V} - \mu \frac{N}{V} \right), \quad (3.106)$$

wobei wir die Relation  $p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$  benutzt haben. Speziell der Kondensat-Anteil trägt aber nichts zur inneren Energie bei, und bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur verschwindet das chemische Potential. Also trägt das Kondensat auch nichts zur Entropie bei, insbesondere verschwindet die Entropie komplett wenn sämtliche Teilchen kondensiert sind. Dies ist verträglich mit dem Standpunkt aus der statistischen Physik, wonach bei nur einem erlaubten Zustand – dem Bose-Einstein-Kondensat – die Entropie verschwinden muss (vgl. Nernst'sches Wärmetheorem).

Bose-Einstein Kondensation hängt von einigen Faktoren (Dichte, Temperatur, Volumen) ab. Wir haben z.B. ein Kastenpotential in drei Dimensionen durch die Wahl der entsprechenden Energieeigenwerte angenommen und die diskrete Summe durch dreidimensionale Kugelkoordinaten berechnet. In zwei Dimensionen sind diese anders und auch das Integral verhält sich anders, so dass z.B. hier keine Bose-Einstein-Kondensation möglich ist. Weiterhin sind die Gase im Experiment in einem harmonischen Potential gefangen, so dass die Energie-Eigenwerte eher denen des harmonischen Oszillators entsprechen, was aber nur zu quantitativen Korrekturen führt.

### 3.2.6 Das Planck'sche Strahlungsgesetz

Bisher haben wir z.B. durch Einsetzen der nichtrelativistischen Energie-Eigenwerte des unendlich hohen Kastenpotentials immer nichtrelativistisch gerechnet. Die volle Energie-Impuls-Relation lautet aber  $\epsilon(k) = \sqrt{\hbar^2 c^2 k^2 + m_0^2 c^4}$  (vgl. VL Elektrodynamik/Mechanik) und müsste bei relativistischer Rechnung entsprechend benutzt werden. Insbesondere haben Photonen keine Ruhemasse ( $m_0 = 0$ ), ihre Energie-Impuls-Relation lautet einfach

$$\hbar\omega = \hbar ck = \epsilon(k). \quad (3.107)$$

Die Photonen können in das Volumen  $V$  im Gleichgewicht hinzugefügt oder entfernt werden, ohne dass sich deren innere Energie oder die Entropie oder das Volumen ändert  $dU = TdS - pdV + \mu dN = 0$ . Trotz  $dU = 0$ ,  $dS = 0$  und  $dV = 0$  ist die Zahl der enthaltenen Photonen jedoch nicht notwendigerweise konstant  $dN \neq 0$ . Zum Beispiel wird das Hinzufügen eines Photons der Frequenz  $2\omega$  in das betrachtete Volumen energetisch durch die Entnahme zweier Photonen der Frequenz  $\omega$  aus dem Volumen kompensiert, so dass sich die innere Energie dabei nicht ändert. Da sich aber die Zahl der Photonen dabei ändert, muss ihr chemisches Potential verschwinden

$$\mu_{\text{phot}} = 0, \quad (3.108)$$

denn sonst würde die innere Energie des Photonengases explizit Teilchenzahl der Photonen abhängen. Die Besetzung der  $k$ -Mode ist also

$$n_k = \frac{1}{e^{\beta\hbar ck} - 1}. \quad (3.109)$$

Im thermodynamischen Limes können wir wieder genau dieselben Ersetzungen wie zuvor machen – der Unterschied ist hier nur, dass wir die bekannte Dispersionsrelation der Photonen nutzen können und dass der Grundzustand nicht abgespalten werden muss. Berücksichtigen wir einen Faktor  $N_{\text{int}} = 2$  für die möglichen Photonen-Polarisationen, berechnet sich die mittlere Photonenzahl im thermodynamischen Limes zu

$$n = \frac{N}{V} = 2 \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{e^{\beta\hbar ck} - 1} = \frac{2}{\pi^2} \frac{\xi(3)}{(\beta\hbar c)^3}, \quad (3.110)$$

d.h. sie ist von der Temperatur abhängig. Analog berechnet sich die innere Energiedichte der Photonen

$$u = \frac{U}{V} = 2 \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \hbar c k \frac{k^2 dk}{e^{\beta \hbar c k} - 1} = \frac{\pi^2}{15} \frac{1}{(\hbar c)^3 \beta^4}. \quad (3.111)$$

Um den Druck des Photonengases zu berechnen, setzen wir die Energie-Eigenwerte  $\epsilon(k) = \hbar c k$  mit  $k \propto V^{-1/3}$  in Beziehung zum Volumen. Wegen

$$\frac{\partial \epsilon(k)}{\partial V} = \hbar c \frac{\partial k}{\partial V} = -\frac{1}{3} \hbar c \frac{k}{V} = -\frac{1}{2} \frac{\epsilon(k)}{V}. \quad (3.112)$$

Für ein Photonengas entspricht der Druck also gerade einem Drittel der Energiedichte

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \quad (3.113)$$

im Gegensatz zur bisherigen nichtrelativistischen Behandlung (3.84). Dies gilt allgemein für ultrarelativistische Quantengase (mit vernachlässigbarer Ruheenergie). Daraus könnten wir z.B. über die Homogenitätsrelation die Entropiedichte ableiten.

Dem Integranden der Energiedichte (3.111) können wir sofort die Verteilung der Photonen auf die einzelnen Wellenzahlen ansehen

$$du = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar c k^3}{e^{\beta \hbar c k} - 1} dk. \quad (3.114)$$

Drücken wir  $\omega = ck$  aus, ergibt sich damit das **Planck'sche Strahlungsgesetz**.

$$\frac{du}{d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}, \quad (3.115)$$

welche als Wiege der Quantenmechanik gilt. Dies liegt darin begründet, dass diese Formel aus klassischen Argumenten nicht abgeleitet werden kann, sie erklärte jedoch die um 1900 bekannten Phänomene sehr gut. Da diese Strahlungsverteilung (auch als **Schwarzkörperstrahlung** oder **Hohlraumstrahlung** bekannt) nicht von den Charakteristika des betrachteten Volumens  $V$  (z.B. Form, evtl. Behältergröße etc.) abhängt, eignet sie sich sehr gut als Referenzstandard um z.B. aus der Lage des Maximums von  $du/d\omega$  die Temperatur abzuleiten.

### 3.3 Quanten-Spin Modelle

Wir haben bereits klassische Spin-Modelle behandelt, unter der Annahme, dass die Konstituenten diskrete Energie-Eigenwerte annehmen dürfen. Das tritt natürlich auch quantenmechanisch auf, jedoch kann die Basis in welchem die jeweiligen Beiträge diagonal werden vom entsprechenden Spin abhängen. Der grundlegende Unterschied zu Quanten-Spin-Modellen ist dann, dass im Allgemeinen der Hamilton-Operator eingesetzt werden muss. Natürlich werden klassische Spin-Modelle reproduziert wenn die Operatoren für die einzelnen Spins in derselben Basis diagonal werden, d.h. alle miteinander kommutieren. Auch die Operatoren für nichtwechselwirkende Spinsysteme kommutieren miteinander per definitionem, die Unterschiede zwischen klassischen und quantenmechanischen Spinmodellen treten daher erst für wechselwirkende Spinsysteme zutage.

### 3.3.1 Quanten-Ising Modell

Das Quanten-Ising-Modell lässt sich durch den Hamilton-Operator

$$H = -g \sum_{i=1}^N \sigma_i^x - J \sum_{i=1}^N \sigma_i^z \sigma_{i+1}^z \quad (3.116)$$

mit dem externen Feld  $g$  und der ferromagnetischen nächste-Nachbar Wechselwirkung  $J > 0$  beschreiben. Der Einfachheit halber nehmen wir an, dass  $N$  gerade sei. Im Gegensatz zum klassischen Ising Modell aus Abschnitt 2.4.2 sind die  $\sigma_i^z$  jetzt Pauli-Matrizen

$$[\sigma_i^x, \sigma_j^y] = 2i\sigma_j^z \delta_{ij}, \quad (3.117)$$

welche allerdings auf den  $i$ -ten Spin wirken. Ähnlich wie in der Besetzungszahldarstellung kann man die Matrixelemente des Hamiltonoperators in der sogenannten computational basis, d.h. der Eigenbasis von  $\sigma_i^z$  berechnen

$$\sigma_i^z |z_1 \dots z_N\rangle = (-1)^{z_i} |z_1 \dots z_N\rangle \quad (3.118)$$

Wie beim klassischen Ising-Modell in Abschnitt 2.4.2 sind periodische Randbedingungen  $\sigma_{N+1}^z = \sigma_1^z$  angenommen. Dies ist keine fundamentale Einschränkung, erleichtert aber die Berechnung. Dominiert das externe Feld, ist der Grundzustand leicht zu bestimmen

$$|\Psi_0(J=0)\rangle = |\rightarrow \rightarrow \dots \rightarrow\rangle = \frac{1}{2^{N/2}} \sum_{z_1 \in \{0,1\}} \dots \sum_{z_N \in \{-1,+1\}} |z_1 \dots z_N\rangle. \quad (3.119)$$

Dies könnte man aus einer einfachen Rotation um die  $y$ -Achse erhalten, welche den Grundzustand von  $-g \sum_i \sigma_i^z$  in den Grundzustand von  $-g \sum_i \sigma_i^x$  überführt. Dominiert hingegen die ferromagnetische Wechselwirkung, ist so eine Rotation nicht notwendig, da der Wechselwirkungsterm schon diagonal in der Eigenbasis von  $\sigma_i^z$  ist. Man sieht dann leicht, dass es zwei entartete Grundzustände gibt

$$|\Psi_0^1(g=0)\rangle = |0 \dots 0\rangle, \quad |\Psi_0^2(g=0)\rangle = |1 \dots 1\rangle. \quad (3.120)$$

Jede Superposition dieser Grundzustände ist natürlich auch ein Grundzustand. Insbesondere kann man überprüfen, dass es einen Operator gibt, welcher für dieses System erhalten ist

$$\Sigma^x = \prod_{\ell=1}^N \sigma_\ell^x. \quad (3.121)$$

Entsprechend zerfällt die komplette Dynamik in zwei Unterräume welche zu verschiedenen Paritätssektoren gehören. Präpariert man das Spin-System bei  $J=0$  im Grundzustand von  $H(J=0)$  und ändert dann langsam (quanten-adiabatisch) den Hamilton-Operator nach  $H(g=0)$ , so wird letztlich die quantenmechanische Überlagerung

$$|\Psi_0(g=0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|0 \dots 0\rangle + |1 \dots 1\rangle] \quad (3.122)$$

präpariert, denn diese ist gerade unter der Wirkung des Bitflip-Operators (3.121).

Zunächst führen wir einen dimensionslosen Phasenparameter ein mittels  $\Omega s = J$  and  $\Omega(1-s) = g$  mit der Energieskala  $\Omega$

$$H = -\Omega(1-s) \sum_{i=1}^N \sigma_i^x - \Omega s \sum_{i=1}^N \sigma_i^z \sigma_{i+1}^z. \quad (3.123)$$

Dieser Hamilton-Operator kann durch sukzessives Anwenden von Jordan-Wigner, Fourier-, and Bogoliubov Transformationen auf nicht-wechselwirkende Fermionen abgebildet werden (vgl. z.B. Skript Festkörperphysik)

$$H = \mathcal{P}^- H^- \mathcal{P}^- + \mathcal{P}^+ H^+ \mathcal{P}^+ \quad : \quad \mathcal{P}^\pm = \frac{1}{2} [\mathbf{1} \pm \Sigma^x]. \quad (3.124)$$

Insbesondere findet man im Sektor mit gerader Parität (bzw. einer geraden Anzahl von Quasiteilchen)

$$H^+ = \sum_k \epsilon_k (\gamma_k^\dagger \gamma_k - 1/2), \quad k = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm(N-1)/2 \quad (3.125)$$

mit fermionischen Quasiteilchen  $\gamma_k$ . Die Einteilchenenergien berechnen sich hierbei zu

$$\epsilon_k = 2\Omega \sqrt{(1-s)^2 + s^2 - 2s(1-s) \cos\left(\frac{2\pi k}{N}\right)}. \quad (3.126)$$

### Einschub: Skizze der exakten Diagonalisierung

Wir skizzieren hier nur die Diagonalisierung Unterraum mit gerader bitflip-Parität, die Diskussion des ungeraden Unterraums verläuft analog (vgl. Skript Festkörperphysik).

#### Die Jordan-Wigner Transformation

$$\sigma_n^x = \mathbf{1} - 2c_n^\dagger c_n, \quad \sigma_n^z = -(c_n + c_n^\dagger) \prod_{m=1}^{n-1} (\mathbf{1} - 2c_m^\dagger c_m) \quad (3.127)$$

bildet die Pauli-Matrizen nicht-lokal auf fermionische Operatoren  $c_m$  ab. Insbesondere kann man hierbei überprüfen, dass fermionische Antikommutator-Relationen die Kommutator-Relationen der Pauli-Matrizen erzeugen und umgekehrt. Setzt man dies im Ising-Modell ein, so erhält man ein Modell mit fermionischen Operatoren, welche jedoch höchstens quadratisch vorkommen, dies funktioniert in beiden Unterräumen.

Da wir immer noch Translationsinvarianz durch die periodischen Randbedingungen haben, besteht der nächste Schritt in einer Modenkopplung mittels einer **Fourier-Transformation der Leiteroperatoren**, d.h. der fermionischen Vernichter  $c_n$  auf neue fermionische Vernichter  $\tilde{c}_k$

$$c_n = \sum_k \tilde{c}_k e^{+ikn\frac{2\pi}{N}}, \quad k \in \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \dots, \pm\frac{N-1}{2}. \quad (3.128)$$

(Hier ist die Transformation im ungeraden Unterraum etwas anders.) Wieder kann man zeigen, dass diese Abbildung die fermionischen Antikommutator-Relationen zwischen den  $c_n$  bzw.  $\tilde{c}_k$  erhält. Man erhält dann einen Hamilton-Operator, welcher Terme enthält, welche die Gesamtteilchenzahl nicht erhalten, z.B.  $c_{+k}c_{-k}$  und  $c_{-k}^\dagger c_{+k}^\dagger$ .

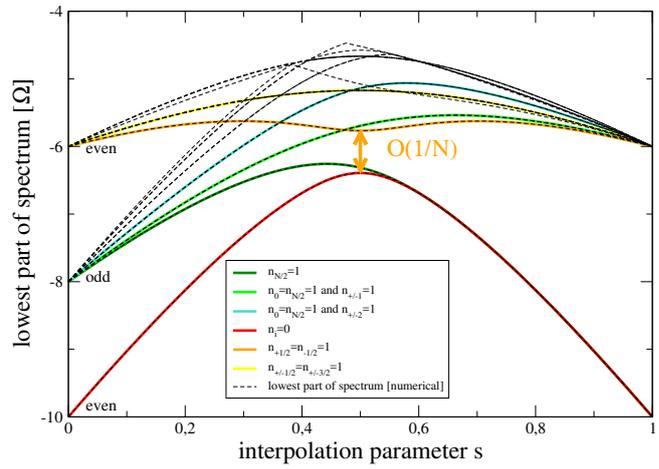
Diese werden eliminiert durch eine weitere **Bogoliubov-Transformation**

$$\tilde{c}_k = u_{+k} \gamma_{+k} + v_{-k}^* \gamma_{-k}^\dagger \quad (3.129)$$

auf neue Vernichter  $\gamma_k$  mit unbekanntem Koeffizienten  $u_k$  und  $v_k$  (der ungerade Unterraum wird ähnlich behandelt, es ist nur eine Fallunterscheidung erforderlich, da zwei Moden bereits diagonal sind). Man kann zeigen, dass die  $\gamma_k$  auch fermionische Antikommutatorrelationen erfüllen wenn die Koeffizienten die Gleichungen

$$1 = |u_{+k}|^2 + |v_{-k}|^2, \quad 0 = u_{+k} v_{+k}^* + u_{-k} v_{-k}^* \quad (3.130)$$

Abbildung 3.2: Unterer Teil des Spektrums des Ising-Modells für  $N = 10$  aus exakter Diagonalisierung (gestrichelt) und aufbauend aus den Einteilchenenergien (farbig durchgezogen) für  $g = \Omega(1 - s)$  und  $J = \Omega s$ . Bei  $s = 1/2$  durchläuft das Modell im thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$  einen Quantenphasenübergang.



erfüllen. Dies lässt noch genügend Freiraum übrig, so dass der Hamilton-Operator durch spezielle Wahl in eine diagonale Form

$$H^\pm = \sum_k \left[ \epsilon_k^\pm \gamma_k^\dagger \gamma_k + \alpha_k \mathbf{1} \right] \quad (3.131)$$

gebracht werden kann. Man findet, dass eine gerade Bitflip-Parität einer geraden Anzahl von Quasiteilchen, also  $\langle e^{i\pi \sum_k \gamma_k^\dagger \gamma_k} \rangle = +1$  entspricht, wohingegen eine ungerade Bitflip-Parität einer ungeraden Anzahl von Quasiteilchen entspricht  $\langle e^{i\pi \sum_k \gamma_k^\dagger \gamma_k} \rangle = -1$ . Man erhält allgemein eine Darstellung der Hamilton-Operatoren mit nicht-wechselwirkenden Fermionen (Annahme:  $N$  sei gerade)

$$H^\pm = \sum_{k^\pm} \epsilon_k^\pm \left( \gamma_{k^\pm}^\dagger \gamma_{k^\pm} - \frac{1}{2} \right),$$

$$k^+ \in \left\{ \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm \frac{N-1}{2} \right\}, \quad \epsilon_k^+ = 2 \sqrt{g^2 + J^2 - 2gJ \cos \left( k \frac{2\pi}{N} \right)},$$

$$k^- \in \left\{ 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{2} - 1, + \frac{N}{2} \right\}, \quad \epsilon_0 = -2(g - J), \quad \epsilon_{N/2} = -2(g + J), \quad \epsilon_{\pm k^-} = \epsilon_k^+.$$
(3.132)

Die  $k$ -Werte durchlaufen also in Abständen von  $\Delta k = 1$  im geraden Unterraum sowie im ungeraden Unterraum  $N$  verschiedene Werte. Dies ermöglicht es, sämtliche Eigenwerte des Hamilton-Operators  $H(g, J)$  zu berechnen durch geeignete Kombination von Einteilchenenergien, vgl. Abb. 3.2.

### Thermisches Gleichgewicht

Der Logarithmus der kanonischen Zustandssumme wird am einfachsten in der Eigenbasis der  $\gamma_k^\dagger \gamma_k$  berechnet. Wir vereinfachen die Rechnung indem wir nur den Unterraum gerader Bitflip-Parität berücksichtigen und dafür die Einschränkung der geraden Anzahl der Quasiteilchen

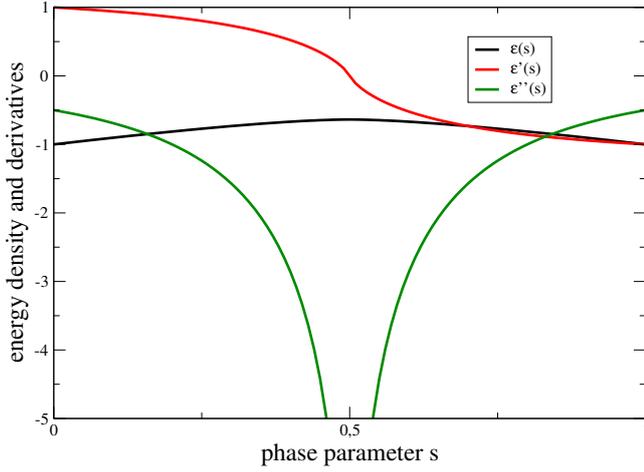


Abbildung 3.3: Plot der Energiedichte des Grundzustandes im thermodynamischen Limes, der ersten und der zweiten Ableitung für  $J = \Omega s$  und  $g = \Omega(1-s)$ . Die Divergenz der zweiten Ableitung am kritischen Punkt  $s_{\text{crit}} = 1/2$  klassifiziert den Quantenphasenübergang als Übergang 2. Ordnung.

fallenlassen

$$\begin{aligned}
 \ln Z_c^+(\beta) &= \ln \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H^+} \right\} = \ln \prod_{k^+} \left( e^{+\beta \epsilon_k^+ / 2} + e^{-\beta \epsilon_k^+ / 2} \right) \\
 &= \sum_{k^+} \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{\beta \epsilon_k^+}{2} \right) \right] \\
 &\rightarrow N \int_{-1/2}^{+1/2} \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{\beta \epsilon(\kappa)}{2} \right) \right] d\kappa.
 \end{aligned} \tag{3.133}$$

Im letzten Schritt sind wir von der Summe zum Integral im thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$  übergegangen, in welchem

$$\epsilon(\kappa) = 2\Omega \sqrt{(1-s)^2 + s^2 - 2s(1-s) \cos(2\pi\kappa)}, \quad g = \Omega(1-s), \quad J = \Omega s \tag{3.134}$$

ein kontinuierliches Band wird.

Die mittlere Energie im geraden Unterraum berechnet sich wie gehabt über

$$\langle E^+ \rangle = -\partial_\beta \ln Z(\beta) = -N \int_{-1/2}^{+1/2} \frac{\epsilon(\kappa)}{2} \tanh \left( \frac{\beta \epsilon(\kappa)}{2} \right) d\kappa, \tag{3.135}$$

welches bei verschwindender Temperatur  $\beta \rightarrow \infty$  einfach nur die Grundzustandsenergie des Ising-Modells widerspiegelt

$$\frac{\langle E^+ \rangle}{N} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \epsilon(s) = - \int_{-1/2}^{+1/2} \frac{\epsilon(\kappa)}{2} d\kappa. \tag{3.136}$$

Dieses Integral kann mit elliptischen Funktionen ausgedrückt werden, deren zweite Ableitung sich nichtanalytisch verhält als Funktion von  $s$ , vgl. Abb. 3.3. Die Energiedichte (und andere Observablen) wird also als Funktion des Parameters  $s$  (bei festem  $J$  also als Funktion von  $g$ ) bei  $s = 1/2$  (bzw.  $g = J$ ) nichtanalytisch, sie durchläuft einen nicht-thermischen Phasenübergang bei  $T = 0$ . Ähnlich wie bei einem thermischen Phasenübergang verhalten sich Observablen (z.B. innere Energie bzw. in diesem Fall die Grundzustandsenergie) nichtanalytisch am kritischen Punkt. Der Unterschied ist jedoch, dass dieser Übergang – ein sog. **Quantenphasenübergang** – auch bei verschwindender Temperatur  $T = 0$  stattfindet. Er wird nicht durch thermische Fluktuationen getrieben, sondern durch Quantenfluktuationen.

Aus der inneren Energie kann man bei endlichen Temperaturen auch die Wärmekapazität pro Spin berechnen

$$\frac{C^+}{N} = \int_{-1/2}^{+1/2} \frac{\left( \frac{\beta \epsilon(\kappa)}{2} \right)^2}{\cosh^2 \left( \frac{\beta \epsilon(\kappa)}{2} \right)} d\kappa. \tag{3.137}$$

Man sieht, dass diese weit weg vom kritischen Punkt ( $s \neq 1/2$ ) bei tiefen Temperaturen verschwindet, d.h. die Injektion von Energie in das System erhöht sofort die Temperatur, typisch für Systeme mit einem endlichen gap über dem Grundzustand. Am kritischen Punkt jedoch verschwinden die endlichen Anregungen über dem Grundzustand und die Wärmekapazität bleibt selbst bei tiefen Temperaturen endlich.

### Verbindung zum 2d klassischen Ising-Modell

Ausgangspunkt ist wieder die kanonische Zustandssumme

$$Z_c = \text{Tr} \left\{ e^{+\beta [g \sum_i \sigma_i^x + J \sum_i \sigma_i^z \sigma_{i+1}^z]} \right\} = \sum_{\mathbf{z} : z_i \in \{0,1\}} \langle \mathbf{z} | e^{+\beta [g \sum_i \sigma_i^x + J \sum_i \sigma_i^z \sigma_{i+1}^z]} | \mathbf{z} \rangle . \quad (3.138)$$

Für beliebige  $n \times n$  Matrizen  $A$  und  $B$  gilt das **Trotter-Theorem** bzw. die **Liesche Produktformel**

$$e^{A+B} = \lim_{L \rightarrow \infty} (e^{A/L} e^{B/L})^L . \quad (3.139)$$

Also lässt sich die kanonische Zustandssumme auch schreiben als

$$Z_c = \sum_{\mathbf{z}} \langle \mathbf{z} | \lim_{L \rightarrow \infty} (e^{+\beta g/L \sum_i \sigma_i^x} e^{\beta J/L \sum_i \sigma_i^z \sigma_{i+1}^z})^L | \mathbf{z} \rangle . \quad (3.140)$$

Zur Auswertung werden überall Einsen

$$\mathbf{1} = \sum_{\mathbf{z}_\alpha} |\mathbf{z}_\alpha\rangle \langle \mathbf{z}_\alpha| \quad \text{mit} \quad |\mathbf{z}_\alpha\rangle = |z_\alpha^1 \dots z_\alpha^N\rangle \quad (3.141)$$

eingeschoben, was letztlich auf Matrixelemente der Form

$$\langle \mathbf{z}_\alpha | e^{\beta J/L \sum_i \sigma_i^z \sigma_{i+1}^z} | \mathbf{z}_{\bar{\alpha}} \rangle = e^{\beta J/L \sum_i \sigma_\alpha^i \sigma_{\bar{\alpha}}^{i+1}} \delta_{\mathbf{z}_\alpha, \mathbf{z}_{\bar{\alpha}}} \quad : \quad \sigma_\alpha^i = (-1)^{z_\alpha^i} \in \{-1, +1\} \quad (3.142)$$

führt. Weiterhin gibt es Matrixelemente des externen Feldes

$$\langle \mathbf{z}_\alpha | e^{\beta g/L \sum_i \sigma_i^x} | \mathbf{z}_{\bar{\alpha}} \rangle = \prod_{i=1}^N \langle z_\alpha^i | e^{\beta g/L \sigma_i^x} | z_{\bar{\alpha}}^i \rangle , \quad (3.143)$$

wobei wir nur ausgenutzt haben, dass  $[\sigma_i^x, \sigma_j^x] = 0$  gilt. Das übrigbleibende Matrixelement kann leicht berechnet werden, denn die Exponentialfunktion der Pauli-Matrix  $\sigma^x$  ergibt

$$e^{\beta g/L \sigma^x} = \cosh \left( \frac{\beta g}{L} \right) \mathbf{1} + \sinh \left( \frac{\beta g}{L} \right) \sigma^x , \quad (3.144)$$

also erhält man für deren Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle z_\alpha^i | e^{\beta g/L \sigma_i^x} | z_{\bar{\alpha}}^i \rangle &= \cosh \left( \frac{\beta g}{L} \right) \delta_{z_\alpha^i, z_{\bar{\alpha}}^i} + \sinh \left( \frac{\beta g}{L} \right) [1 - \delta_{z_\alpha^i, z_{\bar{\alpha}}^i}] \\ &= \sinh^{1/2} \left( \frac{\beta g}{L} \right) \cosh^{1/2} \left( \frac{\beta g}{L} \right) \exp \left\{ \ln \left[ \sinh^{-1/2} \left( \frac{\beta g}{L} \right) \cosh^{1/2} \left( \frac{\beta g}{L} \right) \right] \sigma_\alpha^i \sigma_{\bar{\alpha}}^i \right\} \\ &\equiv \Lambda \exp \{ \gamma \sigma_\alpha^i \sigma_{\bar{\alpha}}^i \} , \end{aligned} \quad (3.145)$$

was leicht durch explizites Einsetzen der  $\sigma_\alpha^i = (-1)^{z_\alpha^i} \in \{-1, +1\}$  überprüft werden kann. Die gesamte Zustandssumme wird damit zu

$$\begin{aligned}
Z_c &= \lim_{L \rightarrow \infty} \sum_{\mathbf{z}_1} \dots \sum_{\mathbf{z}_L} \left( e^{\beta J/L \sum_i \sigma_1^i \sigma_1^{i+1}} \langle \mathbf{z}_1 | e^{\beta g/L \sum_i \sigma_i^x} | \mathbf{z}_2 \rangle \right) \dots \left( e^{\beta J/L \sum_i \sigma_L^i \sigma_L^{i+1}} \langle \mathbf{z}_L | e^{\beta g/L \sum_i \sigma_i^x} | \mathbf{z}_1 \rangle \right) \\
&= \lim_{L \rightarrow \infty} \Lambda^{NL} \sum_{\mathbf{z}_1} \dots \sum_{\mathbf{z}_L} \exp \left\{ \beta J/L \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^L \sigma_\alpha^i \sigma_\alpha^{i+1} \right\} \exp \left\{ \gamma \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^L \sigma_\alpha^i \sigma_\alpha^{i+1} \right\} \\
&= \lim_{L \rightarrow \infty} \Lambda^{NL} Z_c^{L, \text{class}}, \\
Z_c^{L, \text{class}} &= \sum_{\{\sigma_\alpha^i\} \in \{-1, +1\}} \exp \left\{ \bar{\beta} J_x \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^L \sigma_\alpha^i \sigma_\alpha^{i+1} + \bar{\beta} J_y \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^L \sigma_\alpha^i \sigma_{\alpha+1}^i \right\}. \tag{3.146}
\end{aligned}$$

Für genügend große  $L$  (so dass die Trotter-Formel gilt) entspricht also das 1d Quanten-Ising-Modell mit  $N$  Quanten-Spins dem 2d klassischen Ising-Modell mit nächster-Nachbar Wechselwirkung auf einem rechteckigen  $N \times L$  Gitter mit periodischen Randbedingungen mit

$$\bar{\beta} J_x = \frac{\beta J}{L}, \quad \bar{\beta} J_y = \ln \left[ \sinh^{-1/2} \left( \frac{\beta g}{L} \right) \cosh^{+1/2} \left( \frac{\beta g}{L} \right) \right]. \tag{3.147}$$

Typischerweise ist  $J$  durch das System vorgegeben und man kann nur das externe Feld  $g$  ändern. Aus dem Wissen, dass das 1d Quanten-Ising-Modell einen Quantenphasenübergang bei  $g = J$  und  $\beta \rightarrow \infty$  aufweist, können wir also ein nichtanalytisches Verhalten des 2d klassischen Ising-Modells bei endlichen Temperaturen  $\bar{\beta}$  ableiten. Löst man nach  $J$  bzw.  $g$  auf und setzt zur Bestimmung des kritischen Punktes die resultierenden Ausdrücke gleich, folgt z.B., dass das klassische 2d Ising Modell einen Phasenübergang bei

$$\coth(\bar{\beta} J_x) = \exp(2\bar{\beta} J_y) \tag{3.148}$$

hat. Insbesondere für den interessanten Fall  $J_x = J_y = J_{\text{class}}$  (gleichberechtigte Richtungen) führt dies auf die kritische Temperatur

$$\beta_c J_{\text{class}} = \frac{1}{2} \ln(1 + \sqrt{2}) \approx 0.441. \tag{3.149}$$

Unterhalb der kritischen Temperatur  $\beta_c J_{\text{class}} > \frac{1}{2} \ln(1 + \sqrt{2})$  dominiert die ferromagnetische Ordnung (bzw. im Quanten-Ising Modell dominiert  $J$ ), oberhalb der kritischen Temperatur bricht die Magnetisierung zusammen (im entsprechenden Quanten-Ising-Modell dominiert  $g$ ).

### 3.3.2 Einschub: Drehimpulse kollektiver Spinmodelle

Für kollektive Spin-Modelle hängen sämtliche Wechselwirkungen nur vom Gesamtspin ab

$$J^\alpha = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sigma_n^\alpha, \tag{3.150}$$

wobei die  $\sigma_n^\alpha$  die Pauli Matrix  $\alpha \in \{x, y, z\}$  auf den  $n$ -ten Spin bezeichnet. Aus (3.117) folgt, dass diese ähnliche Kommutator-Relationen wie die normalen Pauli-Matrizen befolgen, d.h.

$$[J^x, J^y] = iJ^z \tag{3.151}$$

und zyklische Permutationen (Unterschied zur Pauli-Matrix: Faktor Zwei). Aus diesen folgt wiederum, dass der Gesamt-Drehimpuls Operator mit jeder einzelnen Komponente kommutiert

$[J^2, J^\alpha] = 0$ , so dass man diese Operatoren simultan diagonalisieren kann. Es ist Konvention, eine Basis  $|j, m\rangle$  zu konstruieren, welche  $J^z$  und  $J^2$  simultan diagonalisiert. Die Quantenzahl  $m$  bezeichnet hierbei die Eigenwerte von  $J^z$  und die Eigenwerte von  $J^2$  hängen von  $j$  ab. Auch für solche Spinmodelle kann man **Leiteroperatoren** als Eigenoperatoren von  $J^z$  einführen

$$[J^z, J^\pm] \stackrel{!}{=} \pm J^\pm \quad \Longrightarrow \quad J^\pm = J^x \pm iJ^y. \quad (3.152)$$

Daraus folgt wiederum, dass die Leiteroperatoren gerade die Eigenvektoren von  $J^z$  mit benachbarten Eigenwerten  $m$  ineinander überführen  $J^\pm |j, m\rangle \propto |j, m \pm 1\rangle$ . Zieht man zusätzlich in Betracht, dass sich das Quadrat des Gesamt-Drehimpulsoperators schreiben lässt als

$$J^2 = (J^x)^2 + (J^y)^2 + (J^z)^2 = \frac{1}{2} (J^+ J^- + J^- J^+) + (J^z)^2, \quad (3.153)$$

erhält man daraus die Relationen

$$\begin{aligned} J^2 |j, m\rangle &= j(j+1) |j, m\rangle, & J^z |j, m\rangle &= m |j, m\rangle, \\ J^\pm |j, m\rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle. \end{aligned} \quad (3.154)$$

Die Wurzelfaktoren der Leiteroperatoren heißen auch **Clebsch-Gordon-Koeffizienten**. Die Quantenzahl  $m$  kann Werte von

$$-j \leq m \leq +j \quad (3.155)$$

in Schritten von  $\Delta m = \pm 1$  annehmen und auch  $j$  ist quantisiert.

$$j \in \begin{cases} 0, 1, \dots, \frac{N}{2} & : N \text{ gerade} \\ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, \frac{N}{2} & : N \text{ ungerade} \end{cases} \quad (3.156)$$

Je nachdem ob  $N$  gerade oder ungerade ist, können  $j$  und entsprechend  $m$  also halbzahlige oder ganzzahlige positive Werte annehmen. Man kann die Leiteroperatoren wieder benutzen um eine Basis aufzubauen.

Zum Beispiel ist der Grundzustand von  $J^z$  wegen  $\sigma_i^z |z_1, \dots, z_N\rangle = (-1)^{z_i} |z_1, \dots, z_N\rangle$  gegeben durch

$$\left| j = \frac{N}{2}, m = -\frac{N}{2} \right\rangle = |1 \dots 1\rangle, \quad (3.157)$$

mit dem Eigenwert

$$J^z \left| \frac{N}{2}, -\frac{N}{2} \right\rangle = -\frac{N}{2} \left| \frac{N}{2}, -\frac{N}{2} \right\rangle. \quad (3.158)$$

Dieser ist Teil des Unterraums mit maximalem Drehimpuls  $\ell = \frac{N}{2}$ .

Jetzt kann man eine Basis einerseits über die vollen  $2^n$  Eigenzustände der  $\sigma_i^z$  Pauli Matrizen konstruieren

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle &\hat{=} |0 \dots 00\rangle, & |\Psi_1\rangle &\hat{=} |0 \dots 01\rangle, & |\Psi_2\rangle &\hat{=} |0 \dots 10\rangle, & |\Psi_3\rangle &\hat{=} |0 \dots 11\rangle, \dots \\ |\Psi_{2^{N-1}}\rangle &\hat{=} |1 \dots 11\rangle. \end{aligned} \quad (3.159)$$

Dies entspricht der **computational basis**. Diese Zustände sind zwar Eigenzustände von  $J^z$ , jedoch nicht von  $J^2$ , d.h. diese Basis ist ungünstig für Probleme mit Erhaltung des Betrages des Gesamtdrehimpulses.

Als einfaches Beispiels betrachten wir  $N = 2$  wo man im Unterraum mit maximalem Drehimpuls  $j = 1$  die Eigenzustände

$$\begin{aligned} |j = 1, m = -1\rangle &= |11\rangle, \\ |j = 1, m = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|10\rangle + |01\rangle] &= \frac{1}{\sqrt{2}} J^+ |j = 1, m = -1\rangle, \\ |j = 1, m = +1\rangle &= |00\rangle &= J^+ |j = 1, m = 0\rangle. \end{aligned} \quad (3.160)$$

Dies sind im Gegensatz zur computational basis nur drei Zustände. Der fehlende Zustand entspricht dem mit  $j = m = 0$

$$|j = 0, m = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|10\rangle - |01\rangle]. \quad (3.161)$$

Wirkt man mit dem Aufsteigeoperator  $J^+$  auf  $|j = 0, m = 0\rangle$  oder auf  $|j = 1, m = +1\rangle$ , verschwindet das Resultat.

Für  $N = 3$  lautet die Basis im Unterraum  $j = 3/2$

$$\begin{aligned} \left| j = \frac{3}{2}, m = -\frac{3}{2} \right\rangle &= |111\rangle, \\ \left| j = \frac{3}{2}, m = -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} [|110\rangle + |101\rangle + |011\rangle] &= \frac{1}{\sqrt{3}} J^+ \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle, \\ \left| j = \frac{3}{2}, m = +\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} [|001\rangle + |010\rangle + |100\rangle] &= \frac{1}{2} J^+ \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \\ \left| j = \frac{3}{2}, m = +\frac{3}{2} \right\rangle &= |000\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} J^+ \left| \frac{3}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.162)$$

Die anderen Zustände werden mit  $j = 1/2$  generiert.

### 3.3.3 Lipkin-Meshkov-Glick-Modell

Das Lipkin-Meshkov-Glick(LMG)-Modell generalisiert das Curie-Weiss-Modell aus Abschnitt 2.4.3. Ein externes Feld konkurriert mit einer all-to-all Wechselwirkung zwischen den Spins, im Unterschied zum Curie-Weiss Modell kommutiert die Wechselwirkung jedoch nicht mit dem Operator des externen Feldes. Es wurde ursprünglich eingeführt um die Wechselwirkungen von Kernspins untereinander zu beschreiben und zeigt interessante Eigenschaften wie einen Quantenphasenübergang und auch ein nichtanalytisches Verhalten der Verteilung der Eigenwerte im thermodynamischen Limes (sog. excited state quantum phase transitions).

Der Hamilton-Operator lautet

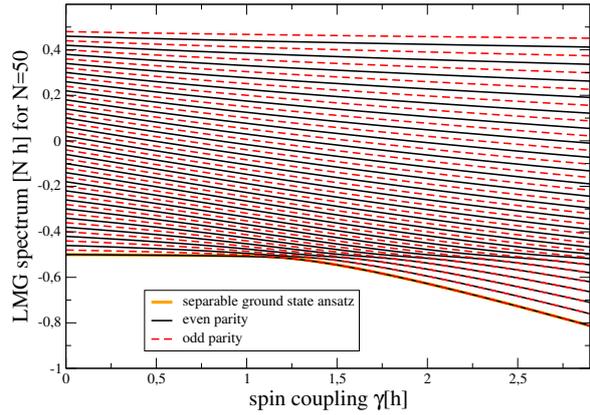
$$H_{\text{LMG}} = -hJ^z - \frac{\gamma}{N}(J^x)^2 = -\frac{h}{2} \sum_{i=1}^N \sigma_i^z - \frac{\gamma}{4N} \sum_{i,j=1}^N \sigma_i^x \sigma_j^x \quad (3.163)$$

$$J^\alpha = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sigma_i^\alpha.$$

Der Gesamt-Drehimpulsoperator  $J^2 = (J^x)^2 + (J^y)^2 + (J^z)^2$  kommutiert mit diesem Hamiltonian, d.h. man kann sich zur Analyse der Eigenwerte auf die Eigenzustände von  $J^z$  zum maximalen Drehimpuls  $j = N/2$  beschränken (analog etwa auch für kleinere  $j$ ). Entsprechend gibt es hiervon gerade  $-j \leq m \leq +j$ , d.h. insgesamt  $N + 1$  Eigenzustände mit maximalem Gesamt-Drehimpuls. Wie beim Ising-Modell existiert ein Paritätsoperator

$$\Sigma = e^{i\pi \frac{N}{2} + i\pi J^z}, \quad (3.164)$$

Abbildung 3.4: Numerische Eigenwerte des LMG Hamiltonian (3.163) im Unterraum maximalen Drehimpulses  $j = \frac{N}{2}$  mit markierter unterschiedlicher Parität. Für  $\gamma \ll h$  hängt der Grundzustand kaum von  $\gamma$  ab. Für große  $\gamma$  skaliert die Grundzustandsenergie wie  $-N$ . Im thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$  werden die Eigenwerte entsprechend immer dichter, die Grundzustandsenergiedichte zeigt einen Quantenphasenübergang bei  $\gamma = h$ . Weiterhin ergibt sich ein Sprung in der Zustandsdichte für  $\gamma > h$  in den angeregten Zuständen.



welcher einfach nur das Vorzeichen von  $J^x$  ändert und daher auch mit dem Hamilton-Operator kommutiert, so dass die Parität eine weitere Erhaltungsgröße ist.

Der Hamiltonoperator des LMG-Modells kann also separat in Blöcken mit gegebenen Gesamt-Drehimpuls und gegebener Parität  $\pm 1$  diagonalisiert werden. Dies ist deutlich einfacher: In der computational basis hätte man eine  $2^N \times 2^N$  Matrix zu diagonalisieren, der Block mit maximalem Drehimpuls hat nur eine Größe von  $(N + 1) \times (N + 1)$  – ohne Berücksichtigung der Parität. Dies erlaubt es z.B. die Eigenwerte des Hamiltonoperators für  $N = 50$  ohne Probleme zu berechnen, siehe Abb. 3.4.

### Skizze der Diagonalisierung

Das LMG-Modell kann nicht exakt diagonalisiert werden, jedoch ist für den thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$  eine Abbildung auf nur einen einzigen harmonischen Oszillator möglich.

Der erste Schritt der Behandlung besteht in der **Holstein-Primakoff-Transformation**

$$J^+ = [N - a^\dagger a]^{1/2} a, \quad J^- = a^\dagger [N - a^\dagger a]^{1/2}, \quad J^z = \frac{N}{2} - a^\dagger a, \quad (3.165)$$

welche die großen Spin-Operatoren auf eine einzige bosonische Mode  $a$  abbildet. Man kann zeigen, dass die Kommutatorrelationen der großen Spin-Operatoren kompatibel sind mit den Kommutatorrelationen  $[a, a^\dagger] = 1$ . Setzt man dies im LMG-Modell ein (vgl. Skript Fortg. Math. Methoden), kommt man durch die Wurzel in der Transformation auf ein hochgradig wechselwirkendes Modell.

Man versucht wieder, den Hamilton-Operator auf die Form

$$H = \epsilon(h, \gamma, N) a^\dagger a + \alpha(h, \gamma, N) \quad (3.166)$$

zu bringen. Je nachdem, ob man sich in der normalen Phase ( $\gamma < g$ ) oder in der superradianten Phase ( $\gamma > g$ ) befindet, kann es nötig sein, die bosonischen Operatoren durch eine Verschiebung auf neue bosonische Operatoren  $b$  abzubilden

$$a = b + \bar{\alpha}(h, \gamma, N) \quad (3.167)$$

mit  $\bar{\alpha}(h, \gamma, N) \in \mathbb{C}$ . Dann entwickelt man die Wurzeln um den thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$ , und fixiert die Konstante  $\bar{\alpha}$  durch die Forderung, dass der Hamiltonoperator nur quadratische Terme der Form  $b^\dagger b$ ,  $bb^\dagger$ ,  $b^2$  und  $(b^\dagger)^2$  enthalten soll. Als letzten Schritt wendet man eine **Bogoliubov-Transformation** auf neue bosonische Operatoren  $c$  an

$$b = \cosh(\varphi)c + \sinh(\varphi)c^\dagger \quad (3.168)$$

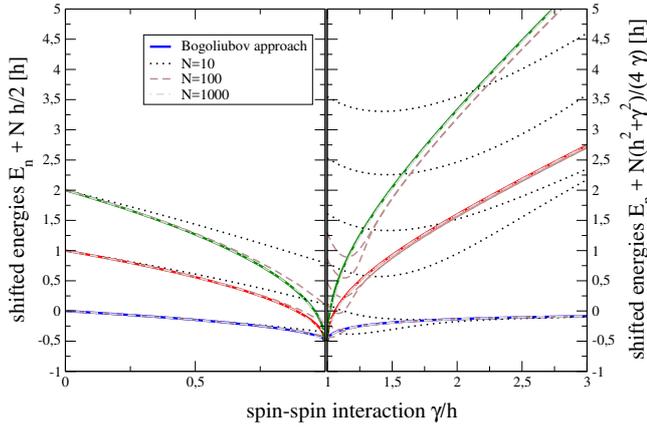


Abbildung 3.5: Analytisch berechnete drei niedrigste Eigenwerte in der normalen ( $\gamma < h$ ) und superradianten ( $\gamma > h$ ) Phase (durchgezogene Kurven). Die für endliche Systemgrößen numerisch berechneten Eigenwerte konvergieren für große  $N$  gegen die analytische Näherung. Rechts vom Phasenübergang sieht man wie zwei Eigenwerte unterschiedlicher Parität konvergieren, dies lässt sich aus den Lösungen unterschiedlicher Verschiebung  $\pm\bar{\alpha}$  im thermodynamischen Limes rekonstruieren.

mit  $\varphi \in \mathbb{R}$  und fixiert die Größe  $\varphi$  über die Forderung, dass der Hamilton-Operator nur Terme der Form  $c^\dagger c$  oder  $cc^\dagger = 1 + c^\dagger c$  enthalten möge.

Durch diese Vorgehensweise wird der Hamilton-Operator abgebildet auf

$$H = \Delta E(h, \gamma) c^\dagger c + \alpha_1(h, \gamma_x) - N\alpha_2(h, \gamma_x), \quad (3.169)$$

mit Anregungsenergie  $\Delta E$  und Grundzustandsenergie  $E_0 = \alpha_1 - N\alpha_2$  wie

$$\begin{aligned} \Delta E(h, \gamma_x) &= \begin{cases} \sqrt{h(h-\gamma)} & : h > \gamma \\ \sqrt{\gamma^2 - h^2} & : h < \gamma \end{cases}, \\ \alpha_1(h, \gamma_x) &= \frac{1}{2} \begin{cases} \sqrt{h(h-\gamma)} - h & : h > \gamma \\ \sqrt{\gamma^2 - h^2} - \gamma & : h < \gamma \end{cases}, \\ \alpha_2(h, \gamma_x) &= \frac{1}{4} \begin{cases} 2h & : h > \gamma \\ (h^2 + \gamma^2)/\gamma & : h < \gamma \end{cases}. \end{aligned} \quad (3.170)$$

Daraus kann man also mit dem Anregungsspektrum des harmonischen Oszillators sämtliche Energie-Eigenwerte des Modells berechnen. Dies stimmt gut mit den für große  $N$  numerisch berechneten Spektren überein, vgl. Abb. 3.5. Insbesondere können wir damit die Zustandssumme im thermodynamischen Limes berechnen, z.B. in der normalen Phase

$$\ln Z_c = \ln \text{Tr} \{ e^{-\beta H} \} = -\beta E_0 - \ln(1 - e^{-\beta \Delta E}). \quad (3.171)$$

Daraus folgt dann z.B. die innere Energie usw.

Allerdings haben wir bisher nur den Sektor mit maximalem Betrag des Drehimpulses betrachtet. Diese Zustandssumme würde sich einstellen, wenn man das LMG Modell nicht als zusammengesetzt aus einzelnen Spins betrachtet, sondern die großen Spins anderweitig implementiert. Wenn die Kopplung an das Reservoir jedoch auch die Erhaltung des Drehimpulses respektiert, wäre – wenn man z.B. das System am Anfang im Grundzustand von  $J^z$  präpariert – der Endzustand gerade der eben berechnete. Für völlig allgemeine Kopplungen an das Reservoir müsste man entsprechend die Prozedur der Diagonalisierung auch in den anderen Unterräumen wiederholen.



# Kapitel 4

## Nichtgleichgewichts-Thermodynamik

Wir haben bisher immer nur den Gleichgewichtszustand ausgezeichnet, z.B. als denjenigen Zustand mit maximaler Entropie unter gewissen Nebenbedingungen (quantenstatistisch/statistisch) oder als Zustand welcher sich bei Abwesenheit äußerer Parameter zeitlich nicht ändert und welcher durch eine Zustandsgleichung beschrieben wird (phänomenologisch). Die Frage, wie man denn zeitlich in das Gleichgewicht z.B. mit einem Reservoir kommt, ist hingegen etwas schwieriger zu beantworten. Kehrt man zu den Kreisprozessen aus der phänomenologischen Thermodynamik zurück, treibt man ein System zwischen verschiedenen Gleichgewichtszuständen hin und her, welche durch die beiden Reservoirs definiert sind. Da wir so eine Maschine niemals unendlich langsam betreiben, wird der idealisierte Gleichgewichtszustand in Wirklichkeit niemals erreicht. Die Dynamik in das Gleichgewicht hinein bzw. die Dynamik unter konkurrierenden Reservoirs soll in diesem Kapitel beleuchtet werden.

### 4.1 Ratengleichungen

Ratengleichungen erlauben einen einfachen Zugang zur Nichtgleichgewichts-Dynamik.

#### 4.1.1 Allgemeine Eigenschaften

Wir nehmen ein System an, welches durch  $N$  diskrete Energie-Eigenzustände

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_N \quad (4.1)$$

und jeweils zugehörige klar definierte Teilchenzahlen

$$N_i \geq 0, \quad 1 \leq i \leq N \quad (4.2)$$

gekennzeichnet sei. Die Größe  $P_n(t)$  beschreibe die Wahrscheinlichkeit, das System zum Zeitpunkt  $t$  im Zustand  $n$  anzutreffen, d.h. mit Energie  $E_n$  und Teilchenzahl  $N_n$ . Man beschränkt sich hiermit auf Dichtematrizen welche diagonal in der Energie- und Teilchenbasis sind (d.h.  $[H, N] = 0$ ), dann können die  $P_n(t)$  gerade den Diagonalelementen der Dichtematrix entsprechen.

Entwicklungsgleichungen in der Form von DGLn 1. Ordnung für diese Wahrscheinlichkeiten heißen Ratengleichungen. Sie haben die Form

$$\frac{dP_k}{dt} = \sum_{\ell} [W_{k\ell}P_{\ell} - W_{\ell k}P_k], \quad \dot{\mathbf{P}} = \mathbf{W}\mathbf{P}, \quad (4.3)$$

wobei die  $W_{k\neq\ell} > 0$  Übergangsraten vom Zustand  $\ell$  zum Zustand  $k$  sind. Die Matrixdarstellung der Ratenmatrix lautet

$$W = \begin{pmatrix} -\sum_{i\neq 1} W_{i1} & W_{12} & \dots & W_{1N} \\ W_{21} & -\sum_{i\neq 2} W_{i2} & & W_{2N} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ W_{N1} & \dots & \dots & -\sum_{i\neq N} W_{iN} \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

Die Ratenmatrix hat positive Einträge auf den Nicht-diagonalen und die Spaltensummen ergeben sich zu Null, so dass die Diagonaleinträge notwendigerweise negativ sind. Sie ist in der Regel nicht symmetrisch, so dass ihre Eigenwerte nicht reell sein müssen. Jedoch sieht man leicht aus dem Kreissatz von Gershgorin, dass kein Eigenwert einen positiven Realteil  $\Re(\lambda_n) \leq 0$  haben darf.

Löst man die Eigenwertgleichung

$$W\mathbf{v}_n = \lambda_n\mathbf{v}_n, \quad (4.5)$$

so folgt durch komplexe Konjugation und wegen  $W_{ij} \in \mathbb{R}$ , dass zu jedem rechten Eigenvektor  $\mathbf{v}_n$  ein komplex-konjugierter rechter Eigenvektor  $\mathbf{v}_n^*$  existiert mit komplex konjugiertem Eigenwert  $\lambda^*$ . Die Eigenwerte sind also entweder rein reell oder sie treten in komplex-konjugierten Paaren auf.

Für Ratenmatrizen sind die linken und rechten Eigenvektoren nicht notwendigerweise einfach durch Konjugation und Transponieren ineinander zu überführen, da die Ratenmatrix nicht selbstadjungiert ist

$$\mathbf{v}_n^{*,T}W^\dagger = \mathbf{v}_n^{*,T}\lambda_n^*. \quad (4.6)$$

Allerdings kann man aus der Existenz eines linken Eigenvektors zum Eigenwert Null (Spaltensummen verschwinden)

$$(1, 1, \dots, 1)W = 0 \quad (4.7)$$

schließen, dass es mindestens einen rechten Eigenvektor  $\bar{\mathbf{P}}$  zum Eigenwert  $\bar{\lambda} = 0$  geben muss

$$W\bar{\mathbf{P}} = 0. \quad (4.8)$$

Dieser entspricht einer stationären Wahrscheinlichkeitsverteilung. Man sagt, die Ratenmatrix erfüllt **detailliertes Gleichgewicht**, wenn die stationäre Verteilung die Relation

$$W_{k\ell}\bar{P}_\ell = W_{\ell k}\bar{P}_k \quad (4.9)$$

für alle Paare  $(k, \ell)$  separat erfüllt. Weiterhin werden wir sehen, dass der Spezialfall einer symmetrischen Ratenmatrix  $W_{k\ell} = W_{\ell k}$  reversible Prozesse (mit verschwindender Entropieproduktionsrate) beschreibt.

Aufgrund der verschwindenden Spaltensumme erhalten Ratengleichungen die Summe der Wahrscheinlichkeiten

$$\sum_k \frac{dP_k}{dt} = \sum_{k\ell} (W_{k\ell}P_\ell - W_{\ell k}P_k) = \sum_{k\ell} (W_{\ell k}P_k - W_{\ell k}P_k) = 0, \quad (4.10)$$

und die Wahrscheinlichkeiten bleiben unter der Dynamik einer Ratengleichung reell. Man kann auch einfach sehen, dass die Positivität der Wahrscheinlichkeiten erhalten bleibt: Hat man zur Zeit  $t$  eine gültigen Verteilung

$$0 \leq P_i(t) \leq 1, \quad (4.11)$$

von denen einige Wahrscheinlichkeiten zu diesem Zeitpunkt verschwinden sollen  $\tilde{P}_k(t) = 0$ , so gilt für deren Zeitableitung

$$\frac{d\tilde{P}_k}{dt} = \sum_{\ell \neq k} W_{k\ell} P_\ell \geq 0, \quad (4.12)$$

d.h. die verschwindende Wahrscheinlichkeit  $\tilde{P}_k$  kann dann nur wachsen, aber niemals negativ werden.

Daraus folgt, dass unter der Dynamik einer Ratengleichung (4.3) die Wahrscheinlichkeitsinterpretation automatisch erhalten bleibt, dies gilt auch für den Fall dass die Raten zeitabhängig sind  $W_{k\ell} \rightarrow W_{k\ell}(t)$ .

### Beispiel: Zwei-Niveau-System

Wir betrachten zwei mögliche Zustände mit den Wahrscheinlichkeiten  $P_0(t)$  und  $P_1(t)$ . Dies können die Konformationen eines Moleküls, Konfigurationen eines Spins, zwei Zustände eines Atoms sein o.ä. Ein Reservoir kann Übergänge induzieren, die Übergangsraten von  $0 \rightarrow 1$  seien  $W_{10} > 0$  und die reverse Rate  $1 \rightarrow 0$  sei  $W_{01} > 0$ . Die Ratengleichung ist dann gegeben durch

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} P_0 \\ P_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -W_{10} & +W_{01} \\ +W_{10} & -W_{01} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_0 \\ P_1 \end{pmatrix}. \quad (4.13)$$

Die zeitliche Lösung hiervon ist gegeben durch

$$\mathbf{P}(t) = e^{Wt} \mathbf{P}_0, \quad (4.14)$$

wobei  $\mathbf{P}_0$  den Vektor der Anfangswahrscheinlichkeiten darstellt. Da die Summe der Wahrscheinlichkeiten jedoch immer erhalten ist, können wir auch  $P_0(t) = 1 - P_1(t)$  eliminieren

$$\dot{P}_1 = -(W_{01} + W_{10})P_1 + W_{10}. \quad (4.15)$$

Die Lösung hiervon erhält man leicht durch Kombination einer speziellen Lösung der inhomogenen DGL und der allgemeinen Lösung der homogenen DGL

$$P_1(t) = P_1^0 e^{-(W_{01}+W_{10})t} + \frac{W_{10}}{W_{01} + W_{10}} [1 - e^{-(W_{01}+W_{10})t}]. \quad (4.16)$$

### 4.1.2 Ableitung der Raten

Die Raten zwischen den Zuständen können aus **Fermis Goldener Regel** abgeschätzt werden (vgl. Skript Elektrodynamik oder VL Quantenmechanik). Für eine Zerlegung des Hamilton-Operators

$$H = H_0 + V \quad (4.17)$$

in einen ungestörten Anteil welcher aus entkoppeltem System und Reservoir bestehe  $H_0 = H_S + H_B$  und einer Störung, welche die Wechselwirkung zwischen System und Reservoir enthalte, liefert die Goldene Regel eine Abschätzung der Übergangsrate zwischen Eigenzuständen von  $H_0$

$$H_0 |i\rangle = E_i |i\rangle, \quad H_0 |f\rangle = E_f |f\rangle. \quad (4.18)$$

Konkret erhält man

$$R_{fi} = R_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_f - E_i) |\langle f | V | i \rangle|^2. \quad (4.19)$$

Die Dirac-Delta Distribution enthält also in diesem Fall die Gesamtenergieerhaltung zwischen System und Reservoir. Die Energie des Wechselwirkungshamiltonians wird dabei vernachlässigt.

### Quantenpunkt als Zwei-Niveau-System

Betrachtet man den Fall, dass es sich bei dem Zwei-Niveau-System um einen Quantenpunkt handelt, welcher entweder leer ( $P_0$ ) oder besetzt ( $P_1$ ) sein kann, und welcher durch Elektronen besetzt werden kann die aus einem benachbarten Reservoir auf den Quantenpunkt hüpfen können, so ist der Gesamthamiltonian bestimmt durch

$$H_S = \epsilon c^\dagger c, \quad H_B = \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k, \quad H_0 = H_S + H_B, \\ V = \sum_k \left( t_k c_k^\dagger c + t_k^* c^\dagger c_k \right). \quad (4.20)$$

Die Zustände  $|i\rangle$  und  $|f\rangle$  in Fermis Goldener Regel sind entsprechend Eigenzustände von  $H_0$ , d.h. in Besetzungszahldarstellung mit  $n^i \in \{0, 1\}$

$$|i\rangle = |n_S^i, n_1^i, \dots, n_K^i\rangle, \quad |f\rangle = |n_S^f, n_1^f, \dots, n_K^f\rangle, \quad (4.21)$$

wobei  $n_S^i$  die Besetzung des Systems (Quantenpunkt) im Zustand  $|i\rangle$  bezeichnet und  $K$  die Gesamtanzahl der Reservoirmoden.

Die Gesamtanzahl aller Elektronen ist hierbei erhalten, d.h. es tragen nur Tunnelprozesse vom Reservoir in das System, z.B.

$$|i\rangle = |0, n_1^i, \dots, n_k^i, \dots, n_K^i\rangle, \quad |f\rangle = |1, n_1^f, \dots, n_k^f - 1, \dots, n_K^f\rangle, \\ E_i = \epsilon_1 n_1 + \dots + n_k^i \epsilon_k + \dots + \epsilon_K n_K, \quad E_f = \epsilon + \epsilon_1 n_1 + \dots + (n_k^f - 1) \epsilon_k + \dots + \epsilon_K n_K \quad (4.22)$$

und umgekehrt bei. Wir betrachten nur die Tunnelprozesse in das System im Detail

$$R_{0 \rightarrow 1} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_f - E_i) \left| \sum_k t_k^* \langle 1, n_1^i, \dots, n_k^i - 1, \dots, n_K^i | c^\dagger c_k | 0, n_1^i, \dots, n_k^i, \dots, n_K^i \rangle \right|^2 \\ = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |t_k|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_k) n_k^i, \quad (4.23)$$

wobei die  $\delta$ -Funktion erzwingt, dass jeweils nur ein Term in der Summe beitragen kann. Für ein Reservoir im thermischen Gleichgewicht haben wir  $n_k^i = f(\epsilon_k)$  und weiterhin impliziert der Begriff Reservoir ein Kontinuum an Moden, so dass wir die **spektrale Kopplungsdichte** einführen über

$$\Gamma(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |t_k|^2 \delta(\omega - \epsilon_k). \quad (4.24)$$

Damit ist die Rate für elektronische Sprünge in das System proportional zur Fermi-Funktion ist

$$R_{0 \rightarrow 1} = W_{10} = \Gamma(\epsilon) f(\epsilon). \quad (4.25)$$

Analog behandelt man die Sprungrate von Elektronen aus dem System heraus

$$R_{1 \rightarrow 0} = W_{01} = \Gamma(\epsilon) [1 - f(\epsilon)]. \quad (4.26)$$

Die Rate  $\Gamma = \Gamma(\epsilon) > 0$  hängt also von den Details der Kopplung  $t_k$  ab, sie wird auch oft als konstant angenommen  $\Gamma(\omega) = \Gamma$  (wideband Limes). Der stationäre Zustand wird für den Quantenpunkt zu

$$\bar{P}_1 = f(\epsilon), \quad \bar{P}_0 = 1 - f(\epsilon), \quad (4.27)$$

und die Ratengleichung erfüllt offensichtlich detailliertes Gleichgewicht

$$W_{01} \bar{P}_1 = W_{10} \bar{P}_0. \quad (4.28)$$

### Beispiel: Wechselwirkender Doppelquantenpunkt

Wir betrachten einen Doppelquantenpunkt, von dem die beiden Quantenpunkte mit Energien  $\epsilon_\alpha$  an separate Elektronenreservoirs koppeln sollen. Zwischen den einzelnen Quantenpunkten sei jedoch kein Tunneln möglich. Die einzige Form der Wechselwirkung bestehe in einer Coulomb-Wechselwirkung  $U$ , so dass zwar Energie, aber keine Teilchen ausgetauscht werden können. Seien die Wahrscheinlichkeiten  $P_0$ ,  $P_L$ ,  $P_R$  und  $P_2$  die Wahrscheinlichkeiten für einen leeren DQD, einen links-besetzten, einen rechts-besetzten und einen doppelt besetzten DQD und bezeichne

$$f_\alpha = \frac{1}{e^{\beta_\alpha(\epsilon_\alpha - \mu_\alpha)} + 1}, \quad f_\alpha^U = \frac{1}{e^{\beta_\alpha(\epsilon_\alpha + U - \mu_\alpha)} + 1} \quad (4.29)$$

die Fermi-Funktion des Reservoirs  $\alpha \in \{L, R\}$  mit inverser Temperatur  $\beta$  und Dann wäre die entsprechende Ratenmatrix gegeben durch

$$W = \Gamma_L \begin{pmatrix} -f_L & 1 - f_L & 0 & 0 \\ +f_L & -(1 - f_L) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -f_L^U & 1 - f_L^U \\ 0 & 0 & f_L^U & -(1 - f_L^U) \end{pmatrix} + \Gamma_R \begin{pmatrix} -f_R & 0 & 1 - f_R & 0 \\ 0 & -f_R^U & 0 & 1 - f_R^U \\ +f_R & 0 & -(1 - f_R) & 0 \\ 0 & f_R^U & 0 & -(1 - f_R^U) \end{pmatrix}. \quad (4.30)$$

Rechnet man den steady state dieser Ratengleichung aus, folgt dass detailliertes Gleichgewicht i.A. nicht erfüllt ist.

Ist die Coulomb-Wechselwirkung groß genug, so dass  $\beta_\alpha U \gg \beta_\alpha(\epsilon_\alpha - \mu_\alpha)$ , gilt  $f_R^U \rightarrow 0$ , so dass wir den doppelt besetzten Zustand vernachlässigen können. Er kann – falls überhaupt angeregt – nur zerfallen und die Ratengleichung vereinfacht sich mit den nunmehr verbleibenden Wahrscheinlichkeiten  $P_0$ ,  $P_L$ ,  $P_R$

$$W_3 = \Gamma_L \begin{pmatrix} -f_L & 1 - f_L & 0 \\ +f_L & -(1 - f_L) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \Gamma_R \begin{pmatrix} -f_R & 0 & 1 - f_R \\ 0 & 0 & 0 \\ +f_R & 0 & -(1 - f_R) \end{pmatrix}. \quad (4.31)$$

### Bosonische Reservoirs

Für ein bosonisches Reservoir haben wir die Raten mittels Fermis Goldener Regel bereits abgeschätzt (vgl. Skript Elektrodynamik). Für  $E_1 < E_2$  ergab sich

$$R_{2 \rightarrow 1}^{\text{em}} = \Gamma[1 + n_B(E_2 - E_1)], \quad R_{1 \rightarrow 2}^{\text{ab}} = \Gamma n_B(E_2 - E_1). \quad (4.32)$$

Übergänge mit abnehmende Systemenergie können dabei nur durch die Emission von Bosonen in das Reservoir stattfinden, analog können Anregungen im System nur durch Absorption von Bosonen aus dem Reservoir möglich sein. Allerdings ist Fermis Goldene Regel eine Näherung, für kurze Zeiten können aus der Wechselwirkungsenergie z.B. gleichzeitig Photonen ins Reservoir emittiert und die Energie des Systems angehoben werden. Entsprechend wäre die Ratenmatrix für ein Zwei-Niveausystem mit Grundzustand  $g$  und angeregtem Zustand  $e$ , in welchem Übergänge durch ein bosonisches Bad erzeugt werden, gegeben durch

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} P_g \\ P_e \end{pmatrix} = \Gamma(\Delta E) \begin{pmatrix} -n_B(\Delta E) & 1 + n_B(\Delta E) \\ n_B(\Delta E) & -[1 + n_B(\Delta E)] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_g \\ P_e \end{pmatrix}, \quad (4.33)$$

wobei  $n_B(\omega)$  die Bose-Einstein-Verteilung mit  $\mu = 0$  ist.

### Detailliertes Gleichgewicht

In großkanonischer Rechnung gilt

$$\frac{\bar{P}_i}{\bar{P}_j} = \frac{e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}} = e^{-\beta[E_i - E_j - \mu(N_i - N_j)]}, \quad (4.34)$$

d.h. um detailliertes Gleichgewicht  $W_{ij}\bar{P}_j = W_{ji}\bar{P}_i$  zu erfüllen, müssen die Raten für das Erreichen des kanonischen Gleichgewichtszustands ein gewisses Verhältnis bilden

$$\frac{W_{ij}}{W_{ji}} = e^{-\beta[E_i - E_j - \mu(N_i - N_j)]}. \quad (4.35)$$

Genau dies wird durch Fermis Goldene Regel erzwungen

$$\frac{n_B(\Delta E)}{1 + n_B(\Delta E)} = e^{-\beta\Delta E}, \quad \frac{f(\epsilon)}{1 - f(\epsilon)} = e^{-\beta(\epsilon - \mu)}. \quad (4.36)$$

Daraus folgt, dass die entsprechenden Reservoirs gerade die Thermalisierung erzwingen (wir setzen in kanonischer Rechnung einfach  $\mu = 0$ ).

### 4.1.3 Thermodynamik von Ratengleichungen

Wir betrachten jetzt eine allgemeine Ratengleichung der Form

$$P_i = \sum_{\nu} \sum_j W_{ij}^{(\nu)} P_j. \quad (4.37)$$

Hier haben wir angenommen, dass sich die Raten  $W_{ij} = \sum_{\nu} W_{ij}^{(\nu)}$  additiv aus mehreren Reservoirs  $\nu$  zusammensetzen, mit denen das System in Kontakt steht. Damit es sich um eine gültige Ratengleichung handelt, müssen sich für jedes Reservoir einzeln die Spaltensummen der Ratenmatrix wegheben und die Raten müssen positiv sein

$$\sum_i W_{ij}^{(\nu)} = 0, \quad W_{i \neq j}^{(\nu)} \geq 0. \quad (4.38)$$

Die Raten dürfen im Prinzip durchaus zeitabhängig sein, z.B. kann dies durch zeitabhängige Zustandsenergien  $E_i \rightarrow E_i(t)$  kommen oder durch die zeitabhängige Kopplung an ein Reservoir. Jedoch nehmen wir an, dass das Verhältnis der Hin- und Rückraten für zwei beliebige Zustände bezogen auf dasselbe Reservoir zu allen Zeiten ein **lokales detailliertes Gleichgewicht** erfüllt (vgl. Fermis Goldene Regel)

$$\frac{W_{ji}^{(\nu)}}{W_{ij}^{(\nu)}} = e^{-\beta_{\nu}[(E_j - E_i) - \mu_{\nu}(N_j - N_i)]}. \quad (4.39)$$

Dies bedeutet einfach, dass die Wechselwirkung mit nur dem Reservoir  $\nu$  die Relaxation in den großkanonischen Gibbs-Zustand mit derselben inversen Temperatur  $\beta_{\nu}$  und demselben chemischen Potential  $\mu_{\nu}$  erzwingt (falls es nur einen stationären Zustand gibt). Für ein Reservoir, welches nur Energie austauschen kann (kanonisch), setzen wir einfach  $\mu_{\nu} = 0$  für die Rechnung, bei zeitabhängigen Energien ist einfach die Zeitabhängigkeit mit einzusetzen, ansonsten muss sich eine weitere Zeitabhängigkeit der Raten im Verhältnis herauskürzen.

### Erster Hauptsatz

Die Änderung der mittleren Energie des Systems kann einerseits geschehen durch Beiträge der Änderung der Zustandsenergien  $E_i(t)$  selbst (durch externe Parameter) oder durch Sprünge zwischen den Zuständen (verursacht durch das Reservoir)

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \langle E \rangle &= \frac{d}{dt} \sum_i E_i(t) P_i = \sum_i \dot{E}_i P_i + \sum_{ij} \sum_{\nu} E_i W_{ij}^{(\nu)} P_j \\
 &= \sum_i \dot{E}_i P_i + \sum_{\nu} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[ E_i W_{ij}^{(\nu)} P_j - E_i W_{ji}^{(\nu)} P_i \right] \\
 &= \sum_i \dot{E}_i P_i + \sum_{\nu} \sum_{ij} (E_i - E_j) W_{ij}^{(\nu)} P_j.
 \end{aligned} \tag{4.40}$$

Jetzt ist  $W_{ij}^{(\nu)} P_j \Delta t$  als konditionierte Wahrscheinlichkeit zu verstehen, dass in der Zeit  $\Delta t$  ein Sprung durch das Reservoir  $\nu$  von Zustand  $j \rightarrow i$  induziert wird. Die Größe

$$I_E^{(\nu)} = \sum_{ij} (E_i - E_j) W_{ij}^{(\nu)} P_j \tag{4.41}$$

ist dann der gesamte mittlere **Energiestrom** aus dem Reservoir  $\nu$  (Energiedifferenz\*Sprungrate pro Zeit, summiert über alle Ausgangszustände). Er zählt positiv wenn er die Systemenergie vergrößert. Genaugenommen können wir damit die Änderung der Systemenergie schon als Summe von mechanischer Leistung und Energieströmen aus dem Reservoir definieren. Analog definiert man den **Teilchenstrom** aus dem Reservoir  $\nu$

$$I_M^{(\nu)} = \sum_{ij} (N_i - N_j) W_{ij}^{(\nu)} P_j. \tag{4.42}$$

Zusammenfassend kann man dann die Energiebilanz schreiben als

$$\frac{d}{dt} \langle E \rangle = \dot{W}_{\text{mech}} + \dot{W}_{\text{chem}} + \sum_{\nu} \dot{Q}^{(\nu)}, \tag{4.43}$$

mit der mechanischen Arbeit, der chemischen Arbeit und den Wärmeströmen

$$\begin{aligned}
 \dot{W}_{\text{mech}} &= \sum_i \dot{E}_i P_i, \\
 \dot{W}_{\text{chem}} &= \sum_{\nu} \mu_{\nu} I_M^{(\nu)}, \\
 \dot{Q}^{(\nu)} &= I_E^{(\nu)} - \mu_{\nu} I_M^{(\nu)}.
 \end{aligned} \tag{4.44}$$

Die Definition der Wärmeströme resultiert aus  $dQ_{\text{res}} = T dS_{\text{res}} = dU_{\text{res}} - \mu dN_{\text{res}}$ , aufgrund der gewählten Konvention zählt Wärme dann als positiv, wenn sie vom Reservoir in das System fließt.

### Entropieproduktion

Für eine Ratengleichung betrachten wir die Shannon-Entropie

$$S = -k_B \sum_n P_n \ln P_n \geq 0. \tag{4.45}$$

Sie kann durchaus kleiner oder größer werden, da sie nur die Entropie des Systems beschreibt.

$$\begin{aligned}
\dot{S} &= -k_B \frac{d}{dt} \sum_i P_i \ln P_i = -k_B \sum_i \dot{P}_i \ln P_i \\
&= -k_B \sum_{ij} \sum_{\nu} W_{ij}^{(\nu)} P_j \ln \left( P_i \frac{W_{ji}^{(\nu)}}{P_j W_{ij}^{(\nu)}} \frac{P_j W_{ij}^{(\nu)}}{W_{ji}^{(\nu)}} \right) \\
&= +k_B \sum_{ij} \sum_{\nu} W_{ij}^{(\nu)} P_j \ln \left( \frac{W_{ij}^{(\nu)} P_j}{W_{ji}^{(\nu)} P_i} \right) + k_B \sum_{ij} \sum_{\nu} W_{ij}^{(\nu)} P_j \ln \left( \frac{W_{ji}^{(\nu)}}{W_{ij}^{(\nu)}} \frac{1}{P_j} \right) \\
&= +k_B \underbrace{\sum_{ij} \sum_{\nu} W_{ij}^{(\nu)} P_j \ln \left( \frac{W_{ij}^{(\nu)} P_j}{W_{ji}^{(\nu)} P_i} \right)}_{\dot{S}_i} + k_B \sum_{ij} \sum_{\nu} W_{ij}^{(\nu)} P_j \underbrace{\ln \left( \frac{W_{ji}^{(\nu)}}{W_{ij}^{(\nu)}} \right)}_{-\beta_{\nu}[(E_j - E_i) - \mu_{\nu}(N_j - N_i)]} \\
&= \dot{S}_i + k_B \sum_{\nu} \beta_{\nu} \left[ I_E^{(\nu)} - \mu_{\nu} I_M^{(\nu)} \right], \tag{4.46}
\end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt die Annahme des lokalen detaillierten Gleichgewichts benutzt haben.

Die Größe

$$\dot{S}_i = \sum_{ij} \sum_{\nu} W_{ij}^{(\nu)} P_j \ln \left( \frac{W_{ij}^{(\nu)} P_j}{W_{ji}^{(\nu)} P_i} \right) \geq 0 \tag{4.47}$$

heißt **irreversible Entropieproduktionsrate**. Sie kann niemals negativ werden wegen der logarithmischen Summen-Ungleichung: Für  $a_n \geq 0$  und  $b_n \geq 0$  gilt

$$\sum_n a_n \ln \frac{a_n}{b_n} \geq a \ln \frac{a}{b} \tag{4.48}$$

mit  $a = \sum_n a_n$  und  $b = \sum_n b_n$  (identifiziere  $n \hat{=} (i, j)$  mit  $a_n \hat{=} W_{ij}^{(\nu)} P_j$  und  $b_n \hat{=} W_{ji}^{(\nu)} P_i$ ).

Bringt man den übrig bleibenden Term auf die andere Seite, ergibt sich ein anderer Ausdruck für die Entropieproduktionsrate

$$\dot{S}_i = \dot{S} - k_B \sum_{\nu} \beta_{\nu} \left[ I_E^{(\nu)} - \mu_{\nu} I_M^{(\nu)} \right] \geq 0. \tag{4.49}$$

Berücksichtigt man  $T_{\nu} dS_{\nu} = dU_{\nu} - \mu_{\nu} dN_{\nu}$ , so kann man den zweiten Term in dieser Gleichung interpretieren als Entropieänderung in den Reservoiren (Vorzeichenkonvention beachten!). Der zweite Hauptsatz drückt damit nichts anderes aus als dass die globale Entropieproduktion (in System und Reservoir zusammen) nicht negativ ist

$$\dot{S}_{\text{sys}} + \sum_{\nu} \dot{S}_{\text{res}} \geq 0. \tag{4.50}$$

Insbesondere muss er nicht separat für das System oder ein spezifisches Reservoir erfüllt sein, sondern nur in der Summe. Weiterhin sieht man, dass im Falle nur eines Reservoirs oder im Falle einer Gleichgewichtsumgebung  $\beta_{\nu} = \beta$  und  $\mu_{\nu} = \mu$ , die zeitabhängige Entropieproduktionsrate verschwindet sobald das System im globalen detaillierten Gleichgewicht equilibriert ist. Sind die Reservoire in verschiedenen Gleichgewichtszuständen, kann das System trotzdem einen stationären (Nichtgleichgewichts-)Zustand erreichen, in diesem Fall gilt

$$\bar{\dot{S}}_i \rightarrow -k_B \sum_{\nu} \beta_{\nu} \left[ I_E^{(\nu)} - \mu_{\nu} I_M^{(\nu)} \right] \geq 0, \tag{4.51}$$

d.h. man erhält eine Ungleichung für die Energie- und Teilchenströme durch das System.

#### 4.1.4 Beispiel: Stationärer Transport

Wir betrachten jetzt Ratengleichungen mit nur zwei Reservoiren  $\nu \in \{L, R\}$  durch ein endlich großes System. Weiterhin nehmen wir an, dass die Raten zeitunabhängig sind. Nach einiger Zeit hat die Ratengleichung, welche die Dynamik des Systems beschreibt, ihren stationären Zustand erreicht, so dass der Anteil der Entropieproduktion im System verschwindet

$$\bar{S}_i = -k_B\beta_L[I_E^{(L)} - \mu_L I_M^{(L)}] - k_B\beta_R[I_E^{(R)} - \mu_R I_M^{(R)}]. \quad (4.52)$$

Gleichzeitig gilt aber im stationären Zustand auch die Erhaltung der Energie- und Teilchenströme

$$0 = \sum_{\nu \in \{L, R\}} I_E^{(\nu)}, \quad 0 = \sum_{\nu \in \{L, R\}} \nu I_M^{(\nu)}. \quad (4.53)$$

Definiert man die Ströme durch das System als positiv, wenn sie von links nach rechts fließen

$$I_E = I_E^{(L)} = -I_E^{(R)}, \quad I_M = I_M^{(L)} = -I_M^{(R)}, \quad (4.54)$$

so folgt aus dem zweiten Hauptsatz

$$-\beta_L(I_E - \mu_L I_M) + \beta_R(I_E - \mu_R I_M) = I_E(\beta_R - \beta_L) + I_M(\beta_L \mu_L - \beta_R \mu_R) \geq 0. \quad (4.55)$$

Ein paar Spezialfälle dieser Ungleichung sind leicht zu diskutieren.

Für den Fall gleicher chemischer Potentiale  $\mu_L = \mu_R = \mu$  folgt für die Wärmeströme

$$\dot{Q} = \dot{Q}^{(L)} = I_E^{(L)} - \mu I_M^{(L)} = -\dot{Q}^{(R)} \quad (4.56)$$

die Ungleichung

$$(I_E - \mu I_M)(\beta_R - \beta_L) \geq 0. \quad (4.57)$$

Dies besagt nur, dass der Wärmestrom immer vom heißen zum kalten Reservoir fließt.

Für den Fall gleicher Temperaturen  $\beta = \beta_L = \beta_R$  liefert der zweite Hauptsatz

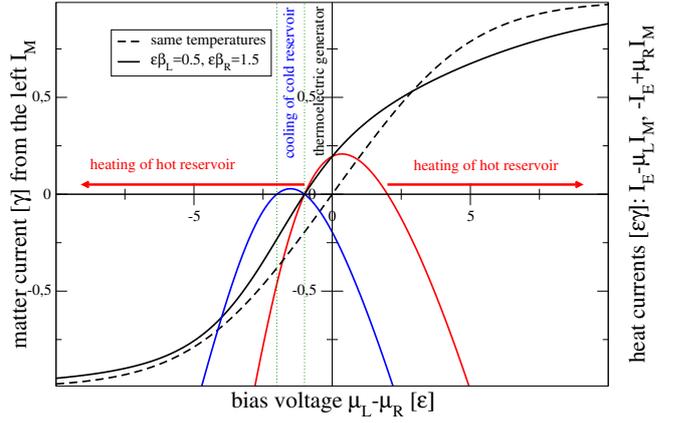
$$I_M(\mu_L - \mu_R) \geq 0. \quad (4.58)$$

Dies bedeutet, dass der Teilchenstrom immer vom hohen zum niedrigen chemischen Potential fließt. Für den Fall eines Quantenpunktes ist die Potentialdifferenz gerade die angelegte Spannung  $V = \mu_L - \mu_R$ , der Strom fließt dann immer in Richtung der angelegten Spannung.

Für den allgemeinen Fall, dass sowohl Temperaturen als auch chemische Potentiale verschieden sind, kann man z.B. aus einem thermischen Gradienten chemische Arbeit (d.h. im Falle eines Quantenpunktes elektrische Leistung) erzeugen. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit nehmen wir an  $\mu_L < \mu_R$  und  $\beta_L < \beta_R$  (d.h. das linke Reservoir ist heißer als das rechte). Das System nimmt Wärme aus dem heißen Reservoir auf, wandelt einen Teil dieser Wärme in chemische Arbeit um und dissipiert den restlichen Teil als Wärme in das kalte Reservoir. Die Effizienz dieser Umwandlung ist also gegeben aus dem Verhältnis der erzeugten elektrischen Leistung (bzw. chemischen Arbeitsrate)  $P = -I_M(\mu_L - \mu_R)$  und der Wärme welche aus dem heißen Reservoir in das System fließt

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{-I_M(\mu_L - \mu_R)}{I_E - \mu_L I_M} = \frac{-(\beta_R - \beta_L)(\mu_L - \mu_R)I_M}{(\beta_R - \beta_L)I_E - (\beta_R - \beta_L)\mu_L I_M} \\ &= \frac{-(\beta_R - \beta_L)(\mu_L - \mu_R)I_M}{(\beta_R - \beta_L)I_E + (\mu_L \beta_L - \mu_R \beta_R)I_M - (\mu_L \beta_L - \mu_R \beta_R)I_M - (\beta_R - \beta_L)\mu_L I_M} \\ &\leq \frac{-(\beta_R - \beta_L)(\mu_L - \mu_R)I_M}{-(\mu_L \beta_L - \mu_R \beta_R)I_M - (\beta_R - \beta_L)\mu_L I_M} = \frac{(\beta_R - \beta_L)(\mu_L - \mu_R)}{(\mu_L \beta_L - \mu_R \beta_R) + (\beta_R - \beta_L)\mu_L} \\ &= 1 - \frac{\beta_L}{\beta_R} = 1 - \frac{T_R}{T_L} = 1 - \frac{T_{\text{cold}}}{T_{\text{hot}}} = \eta_{\text{Carnot}}. \end{aligned} \quad (4.59)$$

Abbildung 4.1: Plot der Teilchenströme aus dem linken Reservoir (schwarz) und der Wärmeströme aus dem linken (rot) bzw. rechten (blau) Reservoir über der Spannung. Die Referenzkurve für gleiche Temperaturen  $\beta_L = \beta_R$  ist gestrichelt. Im Bereich endlicher negativer Spannungen gibt es einen Betriebsmodus, welcher das kalte Reservoir kühlt und einen Modus, in welchem chemische Arbeit aus dem Temperaturgradienten erzeugt wird.



Für so ein zwei-Terminal System ist die Effizienz also immer durch Carnot-Effizienz begrenzt, unabhängig von den mikroskopischen Details.

Weiterhin kann es möglich sein, unter Aufwendung chemischer Arbeit  $(\mu_L - \mu_R)I_M \geq 0$  das kältere Reservoir zu kühlen. Die Leistungszahl hierfür ist auch aus dem zweiten Hauptsatz heraus beschränkt

$$\begin{aligned}
 \text{COP}_{\text{cooling}} &= \frac{-(I_E - \mu_R I_M)}{(\mu_L - \mu_R)I_M} \\
 &= \frac{-[(\beta_R - \beta_L)I_E + (\mu_L \beta_L - \mu_R \beta_R)I_M] + (\mu_L \beta_L - \mu_R \beta_R)I_M + (\beta_R - \beta_L)\mu_R I_M}{(\beta_R - \beta_L)(\mu_L - \mu_R)I_M} \\
 &\leq \frac{+(\mu_L \beta_L - \mu_R \beta_R)I_M + (\beta_R - \beta_L)\mu_R I_M}{(\beta_R - \beta_L)(\mu_L - \mu_R)I_M} \\
 &= \frac{\beta_L}{\beta_R - \beta_L} = \frac{T_R}{T_L - T_R} = \frac{T_{\text{cold}}}{T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}}. \tag{4.60}
 \end{aligned}$$

Analoges gilt für die Leistungszahl beim Aufheizen des heißeren Reservoirs.

Für einen Quantenpunkt kann man das explizit machen. Die Ratengleichung lautet

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} P_0 \\ P_1 \end{pmatrix} = \Gamma_L \begin{pmatrix} -f_L & +(1-f_L) \\ +f_L & -(1-f_L) \end{pmatrix} + \Gamma_R \begin{pmatrix} -f_R & +(1-f_R) \\ +f_R & -(1-f_R) \end{pmatrix}. \tag{4.61}$$

Man berechnet hierfür zunächst den stationären Zustand

$$\bar{P}_0 = \frac{\Gamma_L(1-f_L) + \Gamma_R(1-f_R)}{\Gamma_L + \Gamma_R}, \quad \bar{P}_1 = \frac{\Gamma_L f_L + \Gamma_R f_R}{\Gamma_L + \Gamma_R}. \tag{4.62}$$

Und benutzt dann diesen für die Berechnung der stationären Ströme aus dem linken Reservoir

$$\begin{aligned}
 I_M^{(L)} &= \sum_{ij} (N_i - N_j) W_{ij}^{(L)} \bar{P}_j = (0-1)\Gamma_L(1-f_L)\bar{P}_1 + (1-0)\Gamma_L f_L \bar{P}_0 = \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{\Gamma_L + \Gamma_R} (f_L - f_R), \\
 I_E^{(L)} &= \epsilon I_M^{(L)}. \tag{4.63}
 \end{aligned}$$

Stellt man den Strom als Funktion der Spannung  $V = \mu_L - \mu_R$  grafisch dar, findet man Betriebsmodi als thermoelektrischen Generator oder auch Kältemaschine, vgl. Abb. 4.1. Insbesondere sieht man, dass für große Bias-Spannungen beide Reservoirs einfach nur aufgeheizt werden. Die Energie hierfür kommt aus der aufgewendeten chemischen Arbeit, analog zu einem Heizdraht. Weiterhin gibt es links des Ursprungs eine Region mit  $-I_M(\mu_L - \mu_R) > 0$ . Hier wird Wärme aus dem heißen Reservoir umgewandelt in chemische Arbeit (bzw. elektrische Leistung), dies ist der Betriebsmodus eines thermoelektrischen Generators. Die Temperaturdifferenz treibt Elektronen

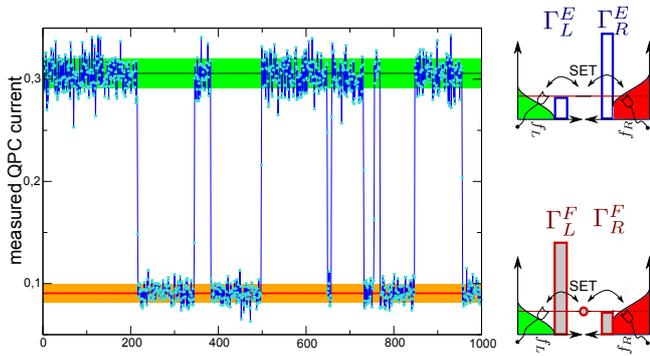


Abbildung 4.2: Skizze des Feedback-Schemas. Für einen gefüllten Quantenpunkt (niedriger QPC Strom) ist die linke Tunnelrate minimal und die rechte maximal, für einen leeren Quantenpunkt ist es umgekehrt. Wird dabei das Energieniveau des Quantenpunktes nicht geändert, verhält sich das setup wie ein Maxwell'scher Dämon.

gegen die Bias-Spannung. Links davon ist eine Region, in welchem das kalte Reservoir gekühlt wird und gleichzeitig das heiße Reservoir aufgeheizt wird. Hier wird chemische Arbeit benutzt, um Wärme aus dem kalten Reservoir ins heiße Reservoir zu pumpen, dies ist der Betriebsmodus einer Wärmepumpe.

### 4.1.5 Beispiel: Ein elektronischer Maxwell-Dämon

#### Externer Maxwell-Dämon

Ein Maxwell'scher Dämon kann durch einen Experimentator simuliert werden. Der Behälter mit dem Gas wird ersetzt durch einen Quantenpunkt mit zwei Kontakten. Durch einen nahe platzierten Quantenpunktkontakt (QPC) wird der zeitabhängige Ladungszustand des Quantenpunktes gemessen. Abhängig vom Ladungszustand des Quantenpunktes werden jetzt durch zusätzliche gates die Tunnelraten stückweise konstant modifiziert. Für einen unbesetzten Quantenpunkt wird die linke Tunnelrate erhöht (niedrige Barriere) und die rechte Tunnelrate erniedrigt (hohe Barriere). Ist der Quantenpunkt besetzt, wird genau das Gegenteil davon getan, vgl. Abb. 4.2. In diesem Falle wird die Ratengleichung modifiziert, da mit Hilfe von Information über die Besetzung des Quantenpunktes die Tunnelraten  $\Gamma_\alpha$  geändert werden. Im Extremfall zeigen schon sehr einfache Erwägungen, dass nur durch zeitabhängige Tunnelraten  $\Gamma_\alpha$  Elektronen entgegen dem Potentialbias transportiert werden können. Ist z.B. die minimale Tunnelrate Null, kann der Transport nur noch in eine Richtung gehen.

Um den Prozess der Messung zu modellieren, schauen wir uns die Messergebnisse separat an. Misst man einen leeren Quantenpunkt zum Zeitpunkt  $t$  und wendet dann die konditionierte Ratenmatrix

$$\mathcal{L}_E = \sum_{\alpha} \Gamma_{\alpha}^E \begin{pmatrix} -f_{\alpha}(\epsilon) & +[1 - f_{\alpha}(\epsilon)] \\ +f_{\alpha}(\epsilon) & -[1 - f_{\alpha}(\epsilon)] \end{pmatrix} \quad (4.64)$$

nach der Messung an, lautet die Wahrscheinlichkeitsverteilung zur Zeit  $\Delta t$  nach der Messung

$$\begin{pmatrix} P_E^{(E)}(t + \Delta t) \\ P_F^{(E)}(t + \Delta t) \end{pmatrix} = e^{\mathcal{L}_E \Delta t} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = e^{\mathcal{L}_E \Delta t} \frac{1}{P_E(t)} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_E(t) \\ P_F(t) \end{pmatrix}. \quad (4.65)$$

Macht man dasselbe für das andere Messresultat, d.h. mit auf "gefüllt" konditionierten Tunnelraten

$$\mathcal{L}_F = \sum_{\alpha} \Gamma_{\alpha}^F \begin{pmatrix} -f_{\alpha}(\epsilon) & +[1 - f_{\alpha}(\epsilon)] \\ +f_{\alpha}(\epsilon) & -[1 - f_{\alpha}(\epsilon)] \end{pmatrix} \quad (4.66)$$

führt dies auf

$$\begin{pmatrix} P_E^{(F)}(t + \Delta t) \\ P_F^{(F)}(t + \Delta t) \end{pmatrix} = e^{\mathcal{L}_F \Delta t} \frac{1}{P_F(t)} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_E(t) \\ P_F(t) \end{pmatrix}. \quad (4.67)$$

Mittelt man gewichtet über beide Resultate und betrachtet den Limes einer kontinuierlichen Messung  $\Gamma_\alpha^{(E/F)} \Delta t \ll 1$

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} P_E(t + \Delta t) \\ P_F(t + \Delta t) \end{pmatrix} &= e^{\mathcal{L}_E \Delta t} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_E(t) \\ P_F(t) \end{pmatrix} + e^{\mathcal{L}_F \Delta t} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_E(t) \\ P_F(t) \end{pmatrix} \\ &\approx \left\{ \mathbf{1} + \Delta t \left[ \mathcal{L}_E \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \mathcal{L}_F \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \right\} \begin{pmatrix} P_E(t) \\ P_F(t) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.68)$$

Dies führt auf eine effektive Ratenmatrix unter kontinuierlicher Messung und Rückkopplung (feedback)

$$\frac{\begin{pmatrix} P_E(t + \Delta t) \\ P_F(t + \Delta t) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} P_E(t) \\ P_F(t) \end{pmatrix}}{\Delta t} \xrightarrow{\Delta t \rightarrow 0} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} P_E(t) \\ P_F(t) \end{pmatrix} = \mathcal{L}_{\text{eff}} \begin{pmatrix} P_E(t) \\ P_F(t) \end{pmatrix}. \quad (4.69)$$

Multipliziert man die Matrizen, erhält man einfach

$$\mathcal{L}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} -\Gamma_L^E f_L - \Gamma_R^E f_R & +\Gamma_L^F (1 - f_L) + \Gamma_R^F (1 - f_R) \\ +\Gamma_L^E f_L + \Gamma_R^E f_R & -\Gamma_L^F (1 - f_L) - \Gamma_R^F (1 - f_R) \end{pmatrix}. \quad (4.70)$$

Diese effektive Ratenmatrix erhält natürlich immer noch die Summe der Wahrscheinlichkeiten. Jedoch erfüllen die Sprungraten jetzt nicht mehr die Bedingung des lokalen detaillierten Gleichgewichts für das linke bzw. rechte Reservoir. Die Energieströme aus den Reservoiren  $\nu \in \{L, R\}$  werden zu

$$\begin{aligned} I_E^{(\nu)} &= \epsilon \mathcal{L}_{\text{eff}}^{10, \nu} P_0 - \epsilon \mathcal{L}_{\text{eff}}^{01, \nu} P_1 = \epsilon \Gamma_\nu^E f_\nu P_0 - \epsilon \Gamma_\nu^F (1 - f_\nu) P_1, \\ I_M^{(\nu)} &= \mathcal{L}_{\text{eff}}^{10, \nu} P_0 - \mathcal{L}_{\text{eff}}^{01, \nu} P_1 = \Gamma_\nu^E f_\nu P_0 - \Gamma_\nu^F (1 - f_\nu) P_1. \end{aligned} \quad (4.71)$$

Diese verschwinden nicht mehr im Gleichgewicht, d.h. durch den sortierenden Eingriff erhält man trotz  $f_L = f_R$  einen endlichen Strom! Es gilt zwar weiterhin im steady state die Erhaltung der Energie- und Teilchenströme

$$\bar{I}_E^{(L)} = -\bar{I}_E^{(R)}, \quad \bar{I}_M^{(L)} = -\bar{I}_M^{(R)}. \quad (4.72)$$

Die Verletzung des lokalen detaillierten Gleichgewichtes führt auf

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{L}_{\text{fb}}^{01, \nu}}{\mathcal{L}_{\text{fb}}^{10, \nu}} &= \frac{\Gamma_\nu^F (1 - f_\nu)}{\Gamma_\nu^E f_\nu} = \frac{\Gamma_\nu^F}{\Gamma_\nu^E} e^{+\beta_\nu (\epsilon - \mu_\nu)}, \\ \frac{\mathcal{L}_{\text{fb}}^{10, \nu}}{\mathcal{L}_{\text{fb}}^{01, \nu}} &= \frac{\Gamma_\nu^E f_\nu}{\Gamma_\nu^F (1 - f_\nu)} = \frac{\Gamma_\nu^E}{\Gamma_\nu^F} e^{-\beta_\nu (\epsilon - \mu_\nu)}, \end{aligned} \quad (4.73)$$

woran man sieht, dass damit die Entropie-Bilanz (4.47) verändert wird. Man erhält einen zusätzlichen Strom – interpretierbar als Informationsstrom – in der Entropieproduktionsrate.

Das ist genau wie beim Maxwell-Dämon, welcher die Energie-bilanz invariant lässt, aber die Entropiebilanz verändert. Parametrisiert man die Feedback-Parameter mittels

$$\Gamma_L^E = e^{\delta_L^E} \Gamma_L, \quad \Gamma_R^E = e^{\delta_R^E} \Gamma_R, \quad \Gamma_L^F = e^{\delta_L^F} \Gamma_L, \quad \Gamma_R^F = e^{\delta_R^F} \Gamma_R, \quad (4.74)$$

wobei  $\delta_\alpha^\beta \rightarrow 0$  den Fall ohne feedback reproduziert und  $\delta_\alpha^\beta > 0 (< 0)$  die Tunnelrate vom Kontakt  $\alpha$  zum Quantenpunkt vergrößert (bzw. verringert), vereinfacht sich die Diskussion etwas. Insbesondere wird es jedoch möglich, nur mittels Information über die Besetzung des Quantenpunktes die Elektronen entgegen dem Bias zu treiben, vgl. Abb. 4.3 Der allgemeine

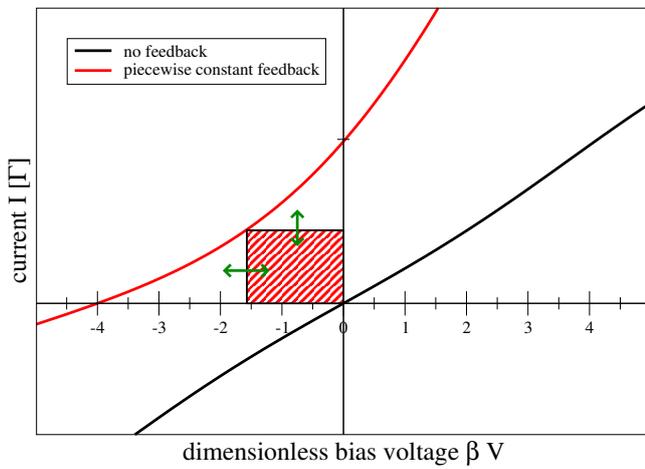
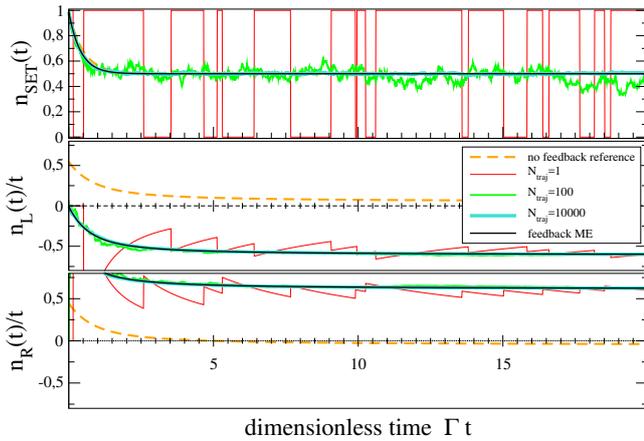


Abbildung 4.3: Vergleich einer einzelnen Trajektorie (rot, gleiche Realisierung in allen Panels) und dem Mittelwert mehrerer Trajektorien mit der Lösung der effektiven Mastergleichung (dünn schwarz) für die Besetzung des Quantenpunktes (oben), die Zahl der aus dem linken Reservoir gesprungenen Teilchen (Mitte) und der aus dem rechten Reservoir gesprungenen Teilchen (unten). Die Referenzkurve ohne feedback (orange gestrichelt) zeigt, dass die Richtung des Stromes durch genügend starke Rückkopplung umgekehrt werden kann. Parameter:  $\Gamma_L = \Gamma_R \equiv \Gamma$ ,  $f_L = 0.45$ ,  $f_R = 0.55$ ,  $\delta_L^E = \delta_R^E = 1.0$ ,  $\delta_R^E = \delta_L^E = -10.0$  und  $\Gamma\Delta t = 0.01$ .

Abbildung 4.4: Strom-Spannungs Charakteristik für endliche feedback-Stärke  $\delta = 1$  (rote Kurve) und ohne feedback  $\delta = 0$  (schwarze Kurve). Für  $\delta \neq 0$  kann der Strom in andere Richtung fließen als durch die Spannung eigentlich vorgegeben.

Strom von links nach rechts wird zu

$$I_M = \frac{f_L(1-f_R)\Gamma_L^E\Gamma_R^F - (1-f_L)f_R\Gamma_L^F\Gamma_R^E}{\Gamma_L^E f_L + \Gamma_L^F(1-f_L) + \Gamma_R^E f_R + \Gamma_R^F(1-f_R)}, \quad (4.75)$$

und wir haben weiterhin  $I_E = \epsilon I_M$ . Für  $\Gamma_\alpha^\beta \rightarrow \Gamma_\alpha$  fällt dies auf den bereits berechneten Strom (4.63) zurück. Für endliche feedback Stärke wird man jedoch selbst bei verschwindender Bias-Spannung  $V = 0 = \mu_L - \mu_R$  und gleichen Temperaturen  $\beta_L = \beta_R = \beta$  einen endlichen Strom finden, vgl. Abb. 4.4.

### Autonomer Maxwell-Dämon

Da beim vorherigen Beispiel der Mechanismus des Dämon nicht explizit modelliert wurde, trägt er nichts zur Entropieproduktion bei, und der zweite Hauptsatz erhält einen zusätzlichen Term in der Entropieproduktionsrate. Macht man den Wirkmechanismus des Dämons explizit und inkludiert man diesen in der Beschreibung des Systems, kann man genauere Aussagen zur Entropieproduktion des Dämons treffen.

Das setup besteht aus dem bekannten einzelnen Quantenpunkt mit zwei Reservoiren (single-electron-transistor, SET), welcher zusätzlich an einen weiteren Quantenpunkt mit eigenem Reservoir gekoppelt ist.

$$H_S = \epsilon_d c_d^\dagger c_d + \epsilon_s c_s^\dagger c_s + U c_d^\dagger c_d c_s^\dagger c_s, \quad (4.76)$$

wobei  $\epsilon_s$  und  $\epsilon_d$  die on-site Energien des SET Quantenpunktes und des weiteren Quantenpunktes, welcher der Rolle des Dämons übernimmt, darstellen. Elektronen können zwischen linken und rechtem Reservoir ausgetauscht werden, zwischen dem Dämon-dot und dem SET wirkt jedoch nur eine kapazitive Wechselwirkung.

Bezeichnen wir die SET-Zustände mit  $E$  (empty) und  $F$  (filled) und die Dämon-Zustände mit 0 (leer) und 1 (gefüllt), ergibt sich für die Wahrscheinlichkeiten  $P_{E0}$ ,  $P_{E1}$ ,  $P_{F0}$  und  $P_{F1}$  nach Fermis Goldener Regel eine additiv zerlegbare Ratenmatrix  $\mathcal{L} = \mathcal{L}_D + \mathcal{L}_L + \mathcal{L}_R$  mit

$$\mathcal{L}_D = \begin{pmatrix} -\Gamma_D f_D & +\Gamma_D(1-f_D) & 0 & 0 \\ +\Gamma_D f_D & -\Gamma_D(1-f_D) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\Gamma_D^U f_D^U & +\Gamma_D^U(1-f_D^U) \\ 0 & 0 & +\Gamma_D^U f_D^U & -\Gamma_D^U(1-f_D^U) \end{pmatrix},$$

$$\mathcal{L}_\alpha = \begin{pmatrix} -\Gamma_\alpha f_\alpha & 0 & +\Gamma_\alpha(1-f_\alpha) & 0 \\ 0 & -\Gamma_\alpha^U f_\alpha^U & 0 & +\Gamma_\alpha^U(1-f_\alpha^U) \\ +\Gamma_\alpha f_\alpha & 0 & -\Gamma_\alpha(1-f_\alpha) & 0 \\ 0 & +\Gamma_\alpha^U f_\alpha^U & 0 & -\Gamma_\alpha^U(1-f_\alpha^U) \end{pmatrix}, \quad \alpha \in \{L, R\}, \quad (4.77)$$

mit den Abkürzungen  $\Gamma_\alpha = \Gamma_\alpha(\epsilon_s)$  und  $\Gamma_\alpha^U = \Gamma_\alpha(\epsilon_s + U)$  für  $\alpha \in \{L, R\}$  und  $\Gamma_D = \Gamma_D(\epsilon_d)$  und  $\Gamma_D^U = \Gamma_D(\epsilon_d + U)$  für die Tunnelraten und analog für die Fermi-Funktionen  $f_\alpha = f_\alpha(\epsilon_s)$ ,  $f_\alpha^U = f_\alpha(\epsilon_s + U)$ ,  $f_D = f_D(\epsilon_d)$  und  $f_D^U = f_D(\epsilon_d + U)$ . Alle separaten Einträge befolgen lokale detaillierte Gleichgewichtsrelationen (4.39), so dass die Entropieproduktionsrate immer positiv ist. Zusätzlich gelten im Langzeitlimes die Erhaltungssätze

$$I_M^{(L)} + I_M^{(R)} = 0, \quad I_M^{(D)} = 0, \quad I_E^{(L)} + I_E^{(R)} + I_E^{(D)} = 0, \quad (4.78)$$

wobei  $I_E^{(\nu)}$  und  $I_M^{(\nu)}$  die stationären Energie- und Teilchenströme aus dem Terminal  $\nu$  darstellen. Damit wird die stationäre Entropieproduktionsrate für  $\beta_L = \beta_R = \beta \neq \beta_D$  zu

$$\begin{aligned} \dot{S}_i &= - \sum_\nu \beta^{(\nu)} (I_E^{(\nu)} - \mu^{(\nu)} I_M^{(\nu)}) \\ &= -\beta (I_E^{(L)} - \mu_L I_M^{(L)} + I_E^{(R)} - \mu_R I_M^{(R)}) - \beta_D I_E^{(D)} \\ &= (\beta - \beta_D) I_E^{(D)} + \beta (\mu_L - \mu_R) I_M^{(L)} \geq 0. \end{aligned} \quad (4.79)$$

Die elektrische Leistung ist hierbei wie zuvor  $P = (\mu_L - \mu_R) I_M^{(R)} = -(\mu_L - \mu_R) I_M^{(L)}$ . Wenn der Strom entgegen dem Potential-bias fließt  $P > 0$ , führt dieser Term zu einem negativen Betrag zur gesamten Entropieproduktion. Da der zweite Hauptsatz gilt, muss dieser überkompensiert werden durch einen positiven Beitrag des anderen Terms.

Dies kann geschehen durch  $T_D > T$  und  $I_E^{(D)} > 0$ , wobei dann Wärme aus dem Reservoir des Dämons benutzt wird um Elektronen gegen die Potentialbarriere zu treiben. Eine andere Möglichkeit ist jedoch, das Dämonen-Reservoir kälter als die SET-Reservoire zu wählen und Wärme in das Bad des Dämons zu dissipieren, d.h.  $\beta_D > \beta_S$  und  $I_E^{(D)} < 0$ . In diesem Fall wird ein Teil der Wärme aus den heißen SET-Reservoiren in chemische Arbeit umgewandelt, der Rest wird als Wärme in das Reservoir des Dämons dissipiert. Die Effizienz dieses Prozesses kann aus der chemischen Leistung  $P = -(\mu_L - \mu_R) I_M^{(L)}$  und der einfließenden Wärme  $\dot{Q}_L + \dot{Q}_R = -I_E^{(D)} - (\mu_L - \mu_R) I_M^{(L)} = \dot{Q}_{\text{diss}} + P$  konstruiert werden, wobei  $\dot{Q}_{\text{diss}} = -I_E^{(D)}$  die ins kalte Dämon-Reservoir dissipierte Wärme ist. Aus  $\dot{S}_i \geq 0$  folgt wieder, dass Carnot-Effizienz nicht übertroffen werden kann

$$\eta = \frac{P}{\dot{Q}_{\text{diss}} + P} \leq 1 - \frac{T_D}{T} = \eta_{\text{Ca}}. \quad (4.80)$$

Um diesen Prozess der Energie-Umwandlung jedoch wahrscheinlich werden zu lassen, müssen die Raten gewisse Bedingungen erfüllen. Dies kann man am Beispiel einer Trajektorie verstehen: Anfangs ist der SET leer und der Dämon dot ist besetzt. Wenn

$$\Gamma_R^U \gg \Gamma_L^U \quad (4.81)$$

erfolgt die Besetzung des SET dots mit hoher Wahrscheinlichkeit von rechts, was entsprechend die Übergangsfrequenz des Dämons ändert (1). Wenn weiterhin die Tunnelraten des Dämons viel größer sind als die vom SET

$$\Gamma_D, \Gamma_D^U \gg \Gamma_L, \Gamma_R, \Gamma_L^U, \Gamma_R^U, \quad (4.82)$$

wird zunächst der Dämon-dot mit seinem Reservoir equilibrieren, d.h. in diesem Fall das Elektron ins Reservoir entlassen (2). Erst dann wird ein weiterer elektronischer Sprung am SET stattfinden. Damit dieser vorzugsweise nach links stattfindet (3), benötigt man weiterhin

$$\Gamma_L \gg \Gamma_R \quad (4.83)$$

Da der SET jetzt leer ist, ändert sich die Übergangsfrequenz des Dämon-Quantenpunktes wieder auf  $\epsilon_d$ , d.h. der Dämon-Dot wird wegen der viel größeren Tunnelraten des Dämon-Reservoirs wieder gefüllt (4), was den Anfangszustand wieder herstellt. Effektiv wird damit ein Elektron gegen den Bias durch den SET Stromkreis geschleust, während die Nettoenergie  $U$  vom Dämon in sein Reservoir dissipiert wird.

Für praktische Anwendungen ist man jedoch eher an der Effizienz bei maximaler Leistung interessiert, vgl. Abb. 4.5.

Wir können die Ratengleichung (4.77) schreiben als  $\dot{P}_\alpha = \mathcal{L}_{\alpha\alpha'} P_{\alpha'}$ , wobei  $\alpha \in \{E0, E1, F0, F1\}$  die Eigenzustände des SET dots und des Dämon-dots durchnummeriert. Identifizieren wir  $\alpha = (ij)$  mit  $i \in \{E, F\}$  (SET-Zustände) und  $j \in \{0, 1\}$  (Dämon-Zustände) können wir äquivalent schreiben

$$\dot{P}_{ij} = \sum_{i' \in \{E, F\}} \sum_{j' \in \{0, 1\}} \mathcal{L}_{ij, i'j'} P_{i'j'}. \quad (4.84)$$

Die marginale Wahrscheinlichkeit nur für den SET Zustand wird dann über  $P_i = \sum_{j \in \{0, 1\}} P_{ij}$  erhalten, man bekommt dann eine Nicht-Markovsche Entwicklungsgleichung für die Besetzungen des SET Quantenpunktes

$$\dot{P}_i = \sum_{i'} \sum_{jj'} \mathcal{L}_{ij, i'j'} P_{i'j'} = \sum_{i'} \left[ \sum_{jj'} \mathcal{L}_{ij, i'j'} \frac{P_{i'j'}}{P_{i'}} \right] P_{i'} = \mathcal{W}_{ii'}(t) P_{i'}. \quad (4.85)$$

Diese Gleichung ist nicht-Markovsch, weil für die Bestimmung der zeitabhängigen Raten  $\mathcal{W}_{ii'}(t)$  die Lösung der kompletten Ratengleichung aufintegriert werden müsste, d.h. sie hängen von der Systembesetzung in der Vergangenheit ab. Jedoch ist  $\frac{P_{i'j'}}{P_{i'}}$  die bedingte Wahrscheinlichkeit, dass der Dämon im Zustand  $j'$  ist, wenn der SET im Zustand  $i'$  ist.

Unter der Annahme der Zeitskalenseparation der Equilibrierung von SET und Dämon (4.82) kann man diese bedingte Wahrscheinlichkeit ersetzen durch die entsprechende Gleichgewichtsverteilung des Dämon-dots, d.h.

$$P_{j'|i} = \frac{P_{i'j'}}{P_{i'}} \rightarrow \frac{\bar{P}_{i'j'}}{\bar{P}_{i'}}. \quad (4.86)$$

Dann wird die reduzierte Ratenmatrix zu

$$\mathcal{W}_{ii'} = \sum_{jj'} \mathcal{L}_{ij, i'j'} \frac{\bar{P}_{i'j'}}{\bar{P}_{i'}}. \quad (4.87)$$

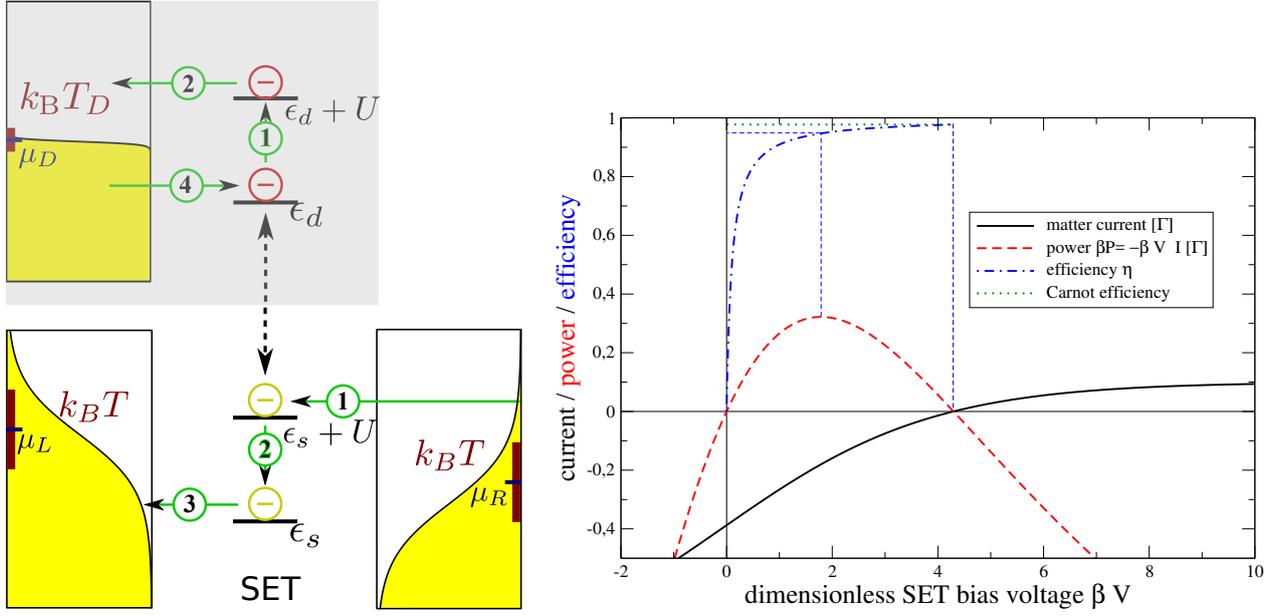


Abbildung 4.5:

**Links:** Skizze der Fermi-Funktionen und der Energieniveaus des Systems. Ist der andere Quantenpunkt besetzt, ändert sich die Übergangsfrequenz jedes Quantenpunktes um die Coulomb-Wechselwirkungsenergie  $U$ . Die gezeigte Trajektorie, welche effektiv ein Elektron entgegen dem bias transportiert wird wahrscheinlicher im Maxwell-Dämon Modus.

**Rechts:** Plot des dimensionslosen Teilchenstromes  $I_M/\Gamma$  durch den SET (schwarz), der dimensionslosen Leistung  $-\beta VI/(\epsilon\Gamma)$  (rot gestrichelt), und der Effizienz  $\eta$  (blau) über der dimensionslosen Spannung. Carnot-Effizienz (gepunktet grün) wird nur bei verschwindender Leistung erreicht, beim Leistungsmaximum ist die Effizienz jedoch immer noch nahe am Carnot-Wert.

Speziell für das studierte Modell wird im Limes  $\Gamma_D^{(U)} \gg \Gamma_{L/R}^{(U)}$

$$\begin{aligned}
 P_{0|E} &\rightarrow \frac{\bar{P}_{E0}}{\bar{P}_E} = 1 - f_D, & P_{1|E} &\rightarrow \frac{\bar{P}_{E1}}{\bar{P}_E} = f_D, \\
 P_{0|F} &\rightarrow \frac{\bar{P}_{F0}}{\bar{P}_F} = 1 - f_D^U, & P_{1|F} &\rightarrow \frac{\bar{P}_{F1}}{\bar{P}_F} = f_D^U.
 \end{aligned} \tag{4.88}$$

Nimmt man weiterhin an, dass die Temperatur des Dämon-Bades sehr niedrig ist und das entsprechende chemische Potential gerade so getunt ist, dass  $f_D \rightarrow 1$  and  $f_D^U \rightarrow 0$ , wird der Dämon-dot sich sofort füllen wenn der SET dot geleert ist und andersherum. In diesem Fall erhält man wieder eine Markovsche Ratengleichung für den SET

$$\mathcal{L} = \begin{pmatrix} -L_{FE} & +L_{EF} \\ +L_{FE} & -L_{EF} \end{pmatrix}, \tag{4.89}$$

jedoch verletzen die grobgekörnnten Übergangsraten das detaillierte Gleichgewicht

$$\begin{aligned}
 L_{EF} &= L_{E0,F0} \frac{\bar{P}_{F0}}{\bar{P}_F} + L_{E1,F1} \frac{\bar{P}_{F1}}{\bar{P}_F} \\
 &= [\Gamma_L(1 - f_L) + \Gamma_R(1 - f_R)] (1 - f_D^U) + [\Gamma_L^U(1 - f_L^U) + \Gamma_R^U(1 - f_R^U)] f_D^U, \\
 L_{FE} &= L_{F0,E0} \frac{\bar{P}_{E0}}{\bar{P}_E} + L_{F1,E1} \frac{\bar{P}_{E1}}{\bar{P}_E} \\
 &= [\Gamma_L f_L + \Gamma_R f_R] (1 - f_D) + [\Gamma_L^U f_L^U + \Gamma_R^U f_R^U] f_D.
 \end{aligned} \tag{4.90}$$

Hierin steckt noch eine energetische Rückwirkung des Dämons auf das System, sichtbar in der Abhängigkeit der Fermi-Funktionen von der Wechselwirkungsenergie  $U$ . Für sehr große SET Temperaturen  $\beta_{L/R}U \ll 1$  kann man diese jedoch vernachlässigen  $f_L^U \approx f_L$  and  $f_R^U \approx f_R$ . Damit es überhaupt einen Effekt gibt, benötigt man jedoch immer noch energieabhängige Tunnelraten, d.h.  $\Gamma_{L/R}^U \neq \Gamma_{L/R}$ . In diesem Fall wird die effektive Feedback-Ratengleichung (4.70) exakt reproduziert, identifiziert man  $\Gamma_\alpha^E$  mit  $\Gamma_\alpha$  und  $\Gamma_\alpha^F$  mit  $\Gamma_\alpha^U$ .

#### 4.1.6 Beispiel: Drei-Terminal Kältemaschine

Die vorherigen Beispiele haben immer mit Systemen gearbeitet, welche sowohl Energie als auch Teilchen mit dem Reservoir austauschen können. Haben wir nur die Möglichkeit mit Energie-Austausch zu arbeiten, kann man sich fragen, ob es der zweite Hauptsatz zulässt, ein kaltes Reservoir  $\beta_c$  zu kühlen nur unter Zuhilfenahme eines heißen Reservoirs  $\beta_h$  und eines Arbeitsreservoirs  $\beta_w$ . Wir betrachten also den Fall

$$\beta_c > \beta_h, \beta_w, \quad (4.91)$$

bzw.  $T_c < T_h, T_w$ . Der 2. Hauptsatz lautet im steady state

$$-\beta_c I_E^{(c)} - \beta_h I_E^{(h)} - \beta_w I_E^{(w)} = (\beta_w - \beta_c) I_E^{(c)} + (\beta_w - \beta_h) I_E^{(h)} \geq 0, \quad (4.92)$$

wobei die Erhaltung der Energieströme ausgenutzt wurde. Wenn Wärme aus dem kalten Reservoir in das warme Reservoir gepumpt wird, gilt  $I_E^{(c)} > 0$  und  $I_E^{(h)} < 0$ . Wegen  $\beta_w - \beta_c < 0$  ist jedoch der erste Term negativ, so dass, um eine positive gesamte Entropieproduktion zu erreichen, die Temperaturen eine Hierarchie einhalten müssen

$$\beta_c > \beta_h > \beta_w. \quad (4.93)$$

Man kann leicht zeigen, dass es für ein Zwei-Niveau-System mit  $E_0 < E_1$  nicht funktionieren kann: Die Ratenmatrix lautet

$$W_2 = \Gamma_c \begin{pmatrix} -n_c & +(1+n_c) \\ +n_c & -(1+n_c) \end{pmatrix} + \Gamma_h \begin{pmatrix} -n_h & +(1+n_h) \\ +n_h & -(1+n_h) \end{pmatrix} + \Gamma_w \begin{pmatrix} -n_w & +(1+n_w) \\ +n_w & -(1+n_w) \end{pmatrix}, \quad (4.94)$$

wobei

$$n_\nu = \frac{1}{e^{\beta_\nu \Delta E} - 1}, \quad \Delta E = E_1 - E_0 > 0. \quad (4.95)$$

Der stationäre Zustand wird zu

$$\begin{aligned} \bar{P}_0 &= \frac{\Gamma_c(1+n_c) + \Gamma_h(1+n_h) + \Gamma_w(1+n_w)}{\Gamma_c(1+2n_c) + \Gamma_h(1+2n_h) + \Gamma_w(1+2n_w)}, \\ \bar{P}_1 &= \frac{\Gamma_c n_c + \Gamma_h n_h + \Gamma_w n_w}{\Gamma_c(1+2n_c) + \Gamma_h(1+2n_h) + \Gamma_w(1+2n_w)}, \end{aligned} \quad (4.96)$$

woraus man den stationären Energiestrom aus dem kalten Reservoir in das System berechnen kann

$$I_E^{(c)} = (E_1 - E_0) \frac{\Gamma_c [\Gamma_h(n_c - n_h) + \Gamma_w(n_c - n_w)]}{\Gamma_c(1+2n_c) + \Gamma_h(1+2n_h) + \Gamma_w(1+2n_w)} < 0. \quad (4.97)$$

Es gilt nämlich  $\beta_c > \beta_w$  und  $\beta_c > \beta_h$  auch immer  $n_c < n_w$  und auch  $n_c < n_h$ , denn in die Bose-Funktionen geht ja immer dieselbe Energiedifferenz ein. Weiterhin sieht man für z.B.  $\Gamma_w \rightarrow 0$

den Energiestrom durch ein bosonisches zwei-Terminal-System, welcher immer vom heißen zum kalten Reservoir fließt

$$\lim_{\Gamma_w \rightarrow 0} I_E^{(c)} = (E_1 - E_0) \frac{\Gamma_c \Gamma_h (n_c - n_h)}{\Gamma_c (1 + 2n_c) + \Gamma_h (1 + 2n_h)}. \quad (4.98)$$

Die Situation ändert sich für ein Drei-Niveau-System

$$E_0 < E_1 < E_2. \quad (4.99)$$

Hier ist es möglich, das kalte Reservoir zu kühlen, wenn dominanterweise der Übergang  $E_0 \leftrightarrow E_2$  durch das heiße Reservoir, der Übergang  $E_1 \leftrightarrow E_2$  durch das Arbeitsreservoir und  $E_0 \leftrightarrow E_1$  durch das kalte Reservoir getrieben werden. Nimmt man drei bosonische Reservoir an, lautet die Ratenmatrix

$$W = \begin{pmatrix} -\Gamma_c n_c - \Gamma_h n_h & \Gamma_c (1 + n_c) & \Gamma_h (1 + n_h) \\ \Gamma_c n_c & -\Gamma_c (1 + n_c) - \Gamma_w n_w & \Gamma_w (1 + n_w) \\ \Gamma_h n_h & \Gamma_w n_w & -\Gamma_h (1 + n_h) - \Gamma_w (1 + n_w) \end{pmatrix}. \quad (4.100)$$

Da die Reservoir verschiedene Übergänge treiben, gilt

$$n_c = \frac{1}{e^{\beta_c (E_1 - E_0)} - 1}, \quad n_h = \frac{1}{e^{\beta_h (E_2 - E_0)} - 1}, \quad n_w = \frac{1}{e^{\beta_w (E_2 - E_1)} - 1}. \quad (4.101)$$

Aus der Ratenmatrix kann man wieder wie beschrieben den stationären Zustand analytisch berechnen und daraus dann den stationären Energiestrom vom kalten Reservoir in das System. Im Limes eines unendlich heißen Arbeitsreservoirs  $n_w \rightarrow \infty$  vereinfacht sich dieser zu

$$I_E^{(c)} = (E_1 - E_0) \frac{\Gamma_c \Gamma_h (n_c - n_h)}{\Gamma_c (1 + 3n_c) + \Gamma_h (1 + 3n_h)}. \quad (4.102)$$

Im Unterschied zum vorherigen Ansatz kann jetzt jedoch  $n_c > n_h$  werden wenn

$$\beta_h (E_2 - E_0) < \beta_c (E_1 - E_0), \quad (4.103)$$

was durch eine entsprechende Konfiguration der Energie-Niveaus erreicht werden kann. Man benötigt also um in so einer Konfiguration das kälteste Reservoir zu kühlen mindestens drei Energieniveaus.

## 4.2 Die Fokker-Planck-Gleichung

Die mittlere Bewegung eines Teilchens der Masse  $m$  in einer Lösung wird gut durch die Fokker-Planck-Gleichung beschrieben. Hierbei werden Stoßprozesse zwischen dem Teilchen und den Molekülen der Lösung effektiv durch eine Diffusionskonstante  $D$  und einen Reibungsterm  $\gamma$  beschrieben, welche durch die **Einstein-Smoluchowski-Relation**

$$D = \frac{\gamma k_B T}{m^2} \quad (4.104)$$

mit der Temperatur  $T$  des Bades (d.h. der Lösung) verbunden sind. Für die Wahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens  $p(x, v, t)$  oder  $p(x, t)$  leitet man eine partielle Differentialgleichung ab, welche die Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichte beschreibt.

### 4.2.1 Unterdämpfte Fokker-Planck-Gleichung

Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(x, v, t)$  für ein Teilchen der Masse  $m$  im Potential  $V(x)$ , welches mit einem Medium durch Reibung und Stöße Energie austauschen kann, wird durch die **unterdämpfte Fokker-Planck-Gleichung** bzw. **Kramers-Gleichung** beschrieben

$$\partial_t p(x, v, t) = \left[ +\frac{\gamma}{m} - v\partial_x + \left( \frac{1}{m} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\gamma}{m} v \right) \partial_v + D\partial_v^2 \right] p(x, v, t). \quad (4.105)$$

Die Größe  $P = p(x, v, t)dx dv$  ist dann die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Phasenraum-Volumenelement mit Größe  $dx dv$  um den Punkt  $(x, v)$  zur Zeit  $t$  anzutreffen.

- Integriert man die Gleichung über  $\int \int [\dots] dx dv$ , sieht man mittels partieller Integration und unter der Annahme, dass  $p(x, v, t)$  schnell genug im Unendlichen verschwindet, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit erhalten ist. Mit passender Normierung gilt also für alle Zeiten

$$\int p(x, v, t) dx dv = 1. \quad (4.106)$$

- Man zeigt auch leicht durch Einsetzen, dass die kanonische Verteilung

$$\bar{p}(x, v) \propto \exp \left[ -\beta \left( \frac{1}{2} m v^2 + V(x) \right) \right] \quad (4.107)$$

eine stationäre Lösung der Fokker-Planck-Gleichung ist.

- Weiterhin zeigt man leicht durch partielle Integration, dass sich die Mittelwerte

$$\langle x \rangle = \int x p(x, v, t) dx dv, \quad \langle v \rangle = \int v p(x, v, t) dx dv \quad (4.108)$$

verhalten wie man es für ein Teilchen mit Reibung im Potential  $V(x)$  gewohnt ist

$$\partial_t \langle x \rangle = \langle v \rangle, \quad \partial_t \langle v \rangle = -\frac{\gamma}{m} \langle v \rangle - \frac{1}{m} \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle. \quad (4.109)$$

Betrachtet man z.B. einen harmonischen Oszillator mit  $V(x) = 1/2 k x^2$ , erhält man daraus schon ein geschlossenes System, der Oszillator wird einfach gedämpft bis die Erwartungswerte im Mittel verschwinden.

- Analog zeigt man für die zweiten Momente für ein allgemeines Potential  $V(x)$

$$\begin{aligned} \partial_t \langle x^2 \rangle &= 2 \langle x v \rangle, & \partial_t \langle v^2 \rangle &= 2D - 2\frac{\gamma}{m} \langle v^2 \rangle - \frac{2}{m} \left\langle v \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle, \\ \partial_t \langle x v \rangle &= \langle v^2 \rangle - \frac{1}{m} \left\langle x \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle - \frac{\gamma}{m} \langle x v \rangle. \end{aligned} \quad (4.110)$$

Speziell für einen harmonischen Oszillator schließt auch dieses Gleichungssystem, denn für ein harmonisches Potential ist  $\partial V / \partial x = kx$

$$\begin{aligned} \partial_t \langle x^2 \rangle &= 2 \langle x v \rangle, & \partial_t \langle v^2 \rangle &= 2D - 2\frac{\gamma}{m} \langle v^2 \rangle - \frac{2k}{m} \langle x v \rangle, \\ \partial_t \langle x v \rangle &= \langle v^2 \rangle - \frac{k}{m} \langle x^2 \rangle - \frac{\gamma}{m} \langle x v \rangle. \end{aligned} \quad (4.111)$$

Die Änderung der mittleren Energie des Teilchens (System) ist für ein harmonisches Oszillatorpotential gegeben durch

$$I_E = \partial_t \langle E \rangle = \frac{m}{2} \partial_t \langle v^2 \rangle + \frac{k}{2} \partial_t \langle x^2 \rangle = mD - \gamma \langle v^2 \rangle = \int [mD - \gamma v^2] p(x, v, t) dx dv \quad (4.112)$$

Da keinerlei Arbeit verrichtet wird, entspricht dies genau dem zeitabhängigen Wärmestrom aus dem Reservoir in das System. Die stationäre Lösung von (4.111) liefert dann

$$\langle \bar{x}^2 \rangle = \frac{k_B T}{k}, \quad \langle \bar{v}^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}, \quad \langle \bar{x} \bar{v} \rangle = 0, \quad (4.113)$$

so dass wir für den stationären Erwartungswert der Energie gerade

$$\langle \bar{E} \rangle = k_B T \quad (4.114)$$

erhalten, wie für den harmonischen Oszillator in klassischer Rechnung zu erwarten. Daraus sehen wir auch, dass der Wärmestrom im Gleichgewicht verschwindet.

Da nur ein Reservoir vorliegt, setzen wir für Entropieproduktionsrate an

$$\begin{aligned} \dot{S}_i &= -k_B \left[ \partial_t \int p(x, v, t) \ln p(x, v, t) dx dv + \beta I_E(t) \right] \\ &= -k_B \int \{ [\partial_t p(x, v, t)] \ln p(x, v, t) + [\beta m D - \beta \gamma v^2] p(x, v, t) \} dx dv. \end{aligned} \quad (4.115)$$

Dieser Ausdruck entspricht gerade der Summe aus der Änderung der System-Entropie (erster Term) und der Änderung der Reservoir-Entropie (zweiter Term). Zu zeigen, dass dieser Ausdruck manifest positiv ist, erfordert mehrfache partielle Integration (unter der Annahme, dass  $p$  im Unendlichen schnell genug verschwindet)

$$\begin{aligned} \dot{S}_i &= -k_B \int dx dv \ln p \left[ \frac{\gamma}{m} p - v \partial_x p + \left( \frac{k}{m} x + \frac{\gamma}{m} v \right) \partial_v p + D \partial_v^2 p \right] - k_B \int dx dv [\beta m D - \beta \gamma v^2] p \\ &= -k_B \int dx dv \left[ \frac{\gamma}{m} p \ln p + v \partial_x p - \frac{k}{m} x \partial_v p - \frac{\gamma}{m} p \partial_v (v \ln p) - D (\partial_v p)^2 p^{-1} + \beta m D p - \beta \gamma v^2 p \right] \\ &= +k_B \int dx dv \left[ \frac{\gamma}{m} v (\partial_v p) + D \frac{(\partial_v p)^2}{p} - \beta m D p (\partial_v v) + \beta \gamma v^2 p \right] \\ &= +k_B \int dx dv \left[ 2\beta m D v (\partial_v p) + D \frac{(\partial_v p)^2}{p} + \beta \gamma v^2 p \right] \\ &= k_B \int \frac{[\gamma v p + D m (\partial_v p)]^2}{D m^2 p} dx dv \geq 0. \end{aligned} \quad (4.116)$$

Im Gleichgewichtszustand verschwindet auch der Integrand wie es sein soll. Damit ist der zweite Hauptsatz zu allen Zeiten erfüllt.

## 4.2.2 Überdämpfte Fokker-Planck-Gleichung

Für Systeme, in welchem die Reibung dominiert, kann man in der klassischen Bewegungsgleichung  $m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \partial_x V(x) = F_{\text{stoch}}$  den Beschleunigungsterm vernachlässigen  $m\ddot{x} \approx 0$ . Entsprechend sind Geschwindigkeit und Ort des Teilchens immer miteinander verknüpft und wir haben nur eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Ort, welche durch die überdämpfte Fokker-Planck-Gleichung

$$\partial_t p(x, t) = \partial_x \left( \frac{1}{\gamma} (\partial_x V) p(x, t) \right) + \frac{m^2}{\gamma^2} D \partial_x^2 p(x, t) \quad (4.117)$$

beschrieben wird. Man zeigt leicht folgende Eigenschaften:

- Die Gesamtwahrscheinlichkeit ist erhalten

$$\partial_t \int p(x, t) dx = 0. \quad (4.118)$$

- Der mittlere Ort des Teilchens erfüllt die klassisch zu erwartende Bewegungsgleichung

$$\partial_t \langle x \rangle = -\frac{1}{\gamma} \langle \partial_x V \rangle. \quad (4.119)$$

- Für ein harmonisches Potential  $V(x) = k/2x^2$  folgt für den Erwartungswert  $\langle x^2 \rangle$  die DGL

$$\partial_t \langle x^2 \rangle = 2D \frac{m^2}{\gamma^2} - 2\frac{k}{\gamma} \langle x^2 \rangle. \quad (4.120)$$

Die stationäre Lösung hiervon hat die potentielle Energie  $\langle V(x) \rangle = \langle \frac{1}{2}kx^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T$ .

- Allgemein kann man zeigen, dass die kanonische Verteilung

$$\bar{p} \propto e^{-\beta V(x)} \quad (4.121)$$

eine stationäre Lösung der Fokker-Planck-Gleichung ist.

Wir schauen uns speziell die Entropieproduktion an. In der überdämpften Näherung vernachlässigt man den Anteil der kinetischen Energie an der Gesamtenergie. Um den Wärmestrom zu berechnen, muss man also nur die Änderung der potentiellen Energie betrachten. Man zeigt man leicht, dass der Energiestrom vom Reservoir (Lösung) ins System (Teilchen) gegeben ist durch

$$I_E = \partial_t \langle V \rangle = \frac{m^2}{\gamma^2} D \langle \partial_x^2 V \rangle - \frac{1}{\gamma} \langle (\partial_x V)^2 \rangle = \int \left[ \frac{m^2}{\gamma^2} D (\partial_x^2 V) - \frac{1}{\gamma} (\partial_x V)^2 \right] p(x, t) dx. \quad (4.122)$$

Addiert man die Entropie-Änderungen von System (im dynamischen Nicht-Gleichgewicht) und Reservoir (im Gleichgewicht)

$$\begin{aligned} \dot{S}_i &= -k_B \frac{d}{dt} \int p(x, t) \ln p(x, t) dx - k_B \beta I_E \\ &= -k_B \int dx \left\{ \left[ \partial_x \left( \frac{1}{\gamma} (\partial_x V) p \right) + \frac{m^2}{\gamma^2} D \partial_x^2 p \right] \ln p + \left[ \beta \frac{m^2}{\gamma^2} D (\partial_x^2 V) - \frac{\beta}{\gamma} (\partial_x V)^2 \right] p \right\} \\ &= +k_B \int dx \left\{ \frac{1}{\gamma} (\partial_x V) (\partial_x p) + \frac{m^2}{\gamma^2} D (\partial_x p)^2 \frac{1}{p} + \beta \frac{m^2}{\gamma^2} D (\partial_x V) (\partial_x p) + \frac{\beta}{\gamma} (\partial_x V)^2 p \right\} \\ &= +k_B \int dx \left\{ \frac{1}{\gamma} (\partial_x V) (\partial_x p) + \frac{m^2}{\gamma^2} D (\partial_x p)^2 \frac{1}{p} + \beta \frac{m^2}{\gamma^2} D (\partial_x V) (\partial_x p) + \frac{\beta}{\gamma} (\partial_x V)^2 p \right\} \\ &= +k_B \int dx \left\{ \frac{2}{\gamma} (\partial_x V) (\partial_x p) + \frac{m^2}{\gamma^2} D (\partial_x p)^2 \frac{1}{p} + \frac{\beta}{\gamma} (\partial_x V)^2 p \right\} \\ &= +k_B \int dx \left[ \sqrt{\frac{p\beta}{\gamma}} (\partial_x V) + \sqrt{\frac{m^2 D}{\gamma^2 p}} (\partial_x p) \right]^2 \geq 0, \end{aligned} \quad (4.123)$$

so erhält man den zweiten Hauptsatz in der Form, dass die Summe von System- und Reservoir-entropie immer zunehmen muss. Im Gleichgewicht verschwindet die Entropieproduktionsrate wieder.

### 4.2.3 Verbindung zur Ratengleichung

Beide Versionen der Fokker-Planck-Gleichung sind analog zu Ratengleichungen mit nur einem Reservoir zu verstehen.

#### Überdämpfte Fokker-Planck-Gleichung

Diskretisiert man die überdämpfte Fokker-Planck-Gleichung im Ort  $x \rightarrow x_i$  mit  $P(x, t) \rightarrow P(x_i, t) = P_i(t)$ , erhält man für hinreichend glatte Potentiale  $V(x) \rightarrow V(x_i) = V_i$  eine Ratengleichung der Form

$$\dot{P}_i = \frac{1}{\gamma 2\Delta x} \left[ \frac{V_{i+2} - V_i}{2\Delta x} P_{i+1} - \frac{V_i - V_{i-2}}{2\Delta x} P_{i-1} \right] + \frac{m^2 D}{\gamma^2 \Delta x^2} [P_{i+1} - 2P_i + P_{i-1}]. \quad (4.124)$$

Die Raten werden damit zu

$$W_{i,i+1} = \frac{1}{\Delta x^2} \left[ \frac{m^2}{\gamma^2} D + \frac{V_{i+2} - V_i}{4\gamma} \right], \quad W_{i,i-1} = \frac{1}{\Delta x^2} \left[ \frac{m^2}{\gamma^2} D - \frac{V_i - V_{i-2}}{4\gamma} \right]. \quad (4.125)$$

Ersetzt man im zweiten Term  $i \rightarrow i+1$  und nutzt  $V_{i+1} = V_i + \Delta V$ , ergibt sich eine detaillierte Gleichgewichtsbeziehung zwischen den Raten

$$\frac{W_{i,i+1}}{W_{i,i-1}} = \frac{\frac{m^2}{\gamma^2} D + \frac{\Delta V}{2\gamma}}{\frac{m^2}{\gamma^2} D - \frac{\Delta V}{2\gamma}} = 1 + \frac{\Delta V}{k_B T} + \mathcal{O}\{\Delta V^2\} = e^{\beta \Delta V} + \mathcal{O}\{\Delta V^2\}. \quad (4.126)$$

Der Energiestrom in das System berechnet sich über

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle E \rangle &= \sum_i [(V_{i+1} - V_i) W_{i+1,i} - (V_i - V_{i-1}) W_{i-1,i}] P_i \\ &= \sum_i \left[ \frac{V_{i+1} - 2V_i + V_{i-1}}{\Delta x^2} \frac{m^2}{\gamma^2} D - \frac{1}{\gamma} \left( \frac{V_{i+1} - V_{i-1}}{2\Delta x} \right)^2 \right] P_i. \end{aligned} \quad (4.127)$$

Im Übergang zum Kontinuumslimites  $P_i \rightarrow p(x, t) dx$  ergibt sich dann wieder (4.122).

#### Unterdämpfte Fokker-Planck-Gleichung

Wenn man die unterdämpfte Fokker-Planck-Gleichung in  $x$  und  $p = mv$  diskretisiert sind detaillierte Gleichgewichtsrelationen zwischen benachbarten Phasenraum-Volumenelementen nicht ersichtlich. Für ein harmonisches Potential  $V(x) = k/2x^2$  sind die Kurven konstanter Energie einfach Ellipsen, d.h. man kann die Fokker-Planck-Gleichung mittels der Transformation

$$x = \sqrt{\frac{2E}{k}} \cos \theta, \quad v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \sin \theta \quad (4.128)$$

auf die Variablen  $E$  und  $\theta$  umschreiben. Nimmt man weiter an, dass  $p(E, \theta, t) = p(E, t)$  gar nicht vom Winkel  $\theta$  abhängt (Zustände mit gleicher Energie sind gleichverteilt), vereinfachen sich die Ableitungen weiter, da nur Ableitungen  $\partial_E p(E, t)$  und  $\partial_E^2 p(E, t)$  berücksichtigt werden müssen. Integriert man die verbleibenden  $\theta$ -Abhängigkeiten aus, erhält man eine Fokker-Planck-Gleichung für die marginale Wahrscheinlichkeitsverteilung in der Energie

$$\begin{aligned} \partial_t \tilde{p}(E, t) &= \partial_E E \left( \frac{\gamma}{m} + mD \partial_E \right) \tilde{p}(E, t) \\ &= \left[ \frac{\gamma}{m} + \left( mD + \frac{\gamma}{m} E \right) \partial_E + mDE \partial_E^2 \right] \tilde{p}(E, t). \end{aligned} \quad (4.129)$$

Diese Gleichung hat wieder die stationäre Lösung  $\bar{p} \propto e^{-\beta E}$ . Diskretisiert man die Ableitungen durch Differenzenquotienten

$$\partial_E \tilde{p} = \frac{P_{i+1} - P_i}{2\Delta E}, \quad \partial_E^2 \tilde{p} = \frac{P_{i+1} - 2P_i + P_{i-1}}{\Delta E^2} \quad (4.130)$$

wobei  $\Delta E$  die Dicke einer Energieschale bezeichnet, ergibt sich eine Ratengleichung der Form

$$\dot{P}_i = W_{i,i+1}P_{i+1} + W_{i,i-1}P_{i-1} - [W_{i+1,i} + W_{i-1,i}]P_i, \quad (4.131)$$

wobei die Übergangsraten sich zu

$$W_{i,i\pm 1} = \pm \frac{mDE_i}{\Delta E^2} \pm \frac{mD + \gamma/mE_i}{2\Delta E} = \frac{\gamma}{m\Delta E} \left[ k_B T \frac{E_i}{\Delta E} \pm \frac{(k_B T + E_i)}{2} \right] \quad (4.132)$$

berechnen. Für  $\Delta E \ll E_i$  (für diesen gilt ja auch nur diese Approximation der Ableitungen durch Differenzenquotienten) sind diese Raten immer positiv. Damit folgt mittels  $E_{i\pm 1} = E_i \pm \Delta E$ , dass die Raten detailliertes Gleichgewicht erfüllen

$$\frac{W_{i,i+1}}{W_{i+1,i}} = 1 + \frac{\Delta E}{k_B T} + \mathcal{O}\{\Delta E^2\} = e^{\beta \Delta E} + \mathcal{O}\{\Delta E^2\}. \quad (4.133)$$

In dieser Darstellung wird der Energiestrom in das System zu

$$\frac{d}{dt} \langle E \rangle = \sum_i [(E_{i+1} - E_i)W_{i+1,i} - (E_i - E_{i-1})W_{i-1,i}] P_i = \sum_i \frac{\gamma}{m} [k_B T - E_i] P_i. \quad (4.134)$$

Im Kontinuumsmlimes  $P_i \rightarrow \tilde{p}(E, t)dE$  wird dies zu

$$\frac{d}{dt} \langle E \rangle = \int \frac{\gamma}{m} [k_B T - E] \tilde{p}(E, t) dE. \quad (4.135)$$

Das ist genau derselbe Ausdruck, welchen man aus (4.112) unter Annahme der Winkelunabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsverteilung erhalten würde unter Einsetzen der Transformation  $v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \sin \theta$  und Ausintegration des Winkels  $\theta$ . Alternativ kann man das auch direkt aus (4.129) ableiten.

### 4.3 Quanten-Otto Kreisprozess

Analog zu klassischen Systemen können wir auch Quantensysteme abwechselnd an Reservoirs verschiedener Temperatur koppeln. Die entsprechenden Prozessschritte beschreiben die Entwicklung des Quantensystems zum thermodynamischen Gleichgewicht hin mit dem entsprechenden Reservoir. Da während dieser Schritte Wärme mit dem Reservoir ausgetauscht wird, ist die Dynamik nicht mehr unitär, sondern wird z.B. durch eine Lindblad-Mastergleichung beschrieben. Um Arbeit zu extrahieren, entkoppeln wir in anderen Prozessschritten das Quantensystem vom Reservoir und ändern einen der Parameter in zeitabhängiger Weise.

Das einfachste Beispiel hierfür ist ein harmonischer Oszillator mit zeitabhängiger Frequenz

$$H(t) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(t)x^2. \quad (4.136)$$

Mit der zeitabhängigen Transformation

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega(t)}}(a^\dagger(t) + a(t)), \quad p = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega(t)}{2}}(a^\dagger(t) - a(t)), \quad (4.137)$$

kann man diesen wie aus der Quantenmechanik bekannt durch Leiteroperatoren darstellen

$$H(t) = \hbar\omega(t) [a^\dagger(t)a(t) + 1/2] . \quad (4.138)$$

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass der Hamilton-Operator mit sich selbst zu verschiedenen Zeiten nicht kommutiert

$$[H(t), H(t')] \neq 0 , \quad (4.139)$$

da die Erzeuger bzw. Vernichter

$$a(t) = \sqrt{\frac{m\omega(t)}{2\hbar}}x + i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega(t)}}p, \quad a^\dagger(t) = \sqrt{\frac{m\omega(t)}{2\hbar}}x - i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega(t)}}p \quad (4.140)$$

nur zu gleichen Zeiten die entsprechende Kommutator-Relation erfüllen. Für verschiedene Zeiten gilt

$$[a(t), a^\dagger(t')] = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\frac{\omega(t)}{\omega(t')}} + \sqrt{\frac{\omega(t')}{\omega(t)}} \right] , \quad (4.141)$$

was im Falle verschwindender Zeitabhängigkeit  $\omega(t) = \omega(t')$  wieder auf die bekannten Resultate zurückfällt.

### 4.3.1 Abgeschlossene (unitäre) Prozessschritte

Während das System von den Reservoiren entkoppelt ist (klassisch entspricht dies adiabatisch abgeschlossenen Prozessschritten), ändern wir den Parameter der Frequenz, so dass die zeitabhängige von-Neumann-Gleichung gegeben ist durch

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [H(t), \rho] . \quad (4.142)$$

Formal wird dies gelöst durch

$$\rho(t) = U^\dagger(t)\rho(0)U(t) , \quad (4.143)$$

wobei  $U(t)$  der Zeitentwicklungsoperator ist, definiert durch

$$\dot{U} = -\frac{i}{\hbar} H(t)U(t) . \quad (4.144)$$

Im Allgemeinen ist dies sehr schwierig zu berechnen. Ist die Entwicklung der Frequenz  $\omega(t)$  jedoch sehr langsam, so kann die quanten-adiabatische Näherung (vgl. VL Fortg. Mathematische Methoden) benutzt werden. Nach dieser bleibt ein Dichteoperator welcher anfänglich diagonal in der Energie-Eigenbasis ( $a^\dagger(0)a(0) |n(0)\rangle = n |n(0)\rangle$ ) des Systems ist, z.B.

$$\rho(0) = \sum_n p_n^0 |n(0)\rangle \langle n(0)| \quad : \quad p_n^0 = e^{-\beta\hbar\omega(n+1)}(e^{\beta\hbar\omega} - 1) \quad (4.145)$$

bei Anwendung des adiabatisch genäherten Zeitentwicklungsoperators  $U \rightarrow U_{\text{ad}}$  diagonal in den instantanen Eigenzuständen ( $a^\dagger(t)a(t) |n(t)\rangle = n |n(t)\rangle$ )

$$\rho(t) = \sum_n p_n^0 |n(t)\rangle \langle n(t)| , \quad (4.146)$$

d.h. obwohl  $|n(t)\rangle \neq |n(0)\rangle$  ändern sich die Wahrscheinlichkeiten für die Zustände nicht.

### 4.3.2 Offene (dissipative) Prozessschritte

Während der Kopplung an das Reservoir lassen wir im Otto-Kreisprozess den Parameter  $\omega$  konstant. Die Entwicklung folge einer Lindblad-Mastergleichung (vgl. z.B. Scully-Zubairy oder Breuer-Petruccione)

$$\begin{aligned} \dot{\rho} = & -\frac{i}{\hbar} [H, \rho(t)] + \Gamma[1 + n_B(\omega)] \left[ a\rho a^\dagger - \frac{1}{2}a^\dagger a\rho - \frac{1}{2}\rho a^\dagger a \right] \\ & + \Gamma n_B(\omega) \left[ a^\dagger \rho a - \frac{1}{2}a a^\dagger \rho - \frac{1}{2}\rho a a^\dagger \right]. \end{aligned} \quad (4.147)$$

Hierbei bezeichnet  $\Gamma$  eine Kopplungsstärke an das Reservoir und

$$n_B(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\omega} - 1} \quad (4.148)$$

die Bose-Verteilung bei der inversen Reservoir-Temperatur  $\beta$ . Man kann jetzt für  $H = \hbar\omega(a^\dagger a + 1/2)$  entsprechend zeigen, dass der stationäre Zustand dieser Gleichung gerade die thermalisierte Dichtematrix

$$\bar{\rho} = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr}\{e^{-\beta H}\}} \quad (4.149)$$

ist. Weiterhin bleiben sämtliche Eigenschaften der Dichtematrix wie Spur, Hermitizität und Positivität unter der Lindblad-Mastergleichung erhalten. Sie ist somit ein Analogon von Raten-gleichungen bzw. der Fokker-Planck-Gleichung in der Quantenstatistik. Schaut man sich nur die Entwicklung der Diagonalen (Populationen) der Dichtematrix  $\langle n | \rho | n \rangle$  an, bilden Sie ein unendlich großes Ratengleichungssystem mit detailliertem Gleichgewichtsrelationen und einem Reservoir der Form (4.3). Die Kohärenzen  $\langle n | \rho | m \rangle$  mit  $n \neq m$  zerfallen einfach im Langzeitli-mes und tragen somit analog zu (3.29) auch zur gesamten Entropieproduktionsrate im System bei.

### 4.3.3 Prozessschritte im Kreisprozess

Der Quanten-Otto-Zyklus besteht aus zwei unitären (adiabatisch abgeschlossen) und zwei dis-sipativen (an ein kaltes ( $\Gamma_c$ ) und heißes ( $\Gamma_h$ ) Reservoir gekoppelt) Prozessschritten:

$A \rightarrow B$  : Im ersten Prozessschritt wird die Frequenz des harmonischen Oszillators von  $\omega(t_A) = \omega_c$  nach  $\omega(t_B) = \omega_h$  durch ein beliebiges Protokoll verändert, die Reservoirs sind entkoppelt  $\Gamma_c(t) = \Gamma_h(t) = 0$  für alle  $t \in [t_A, t_B]$ . Da nur der äußere Parameter  $\omega$  geändert wird, sind sämtliche Energieänderungen des Systems als Arbeit zu interpretieren. Die Zeit-entwicklung folgt der von-Neumann-Gleichung und ist nicht notwendigerweise quanten-adiabatisch. Allerdings bleibt die von-Neumann Entropie hierbei immer konstant.

$B \rightarrow C$  : Im zweiten Prozessschritt wird die Frequenz konstant gehalten  $\omega(t) = \omega_B$  für alle  $t \in [t_B, t_C]$ . Das System ist an das heiße Reservoir gekoppelt, d.h.  $\Gamma_h(t) = \Gamma_h$  und  $\Gamma_c(t) = 0$  für  $t \in [t_B, t_C]$ .

$C \rightarrow D$  : Im dritten Prozessschritt wird die Kopplung an die Reservoirs aufgehoben und der Para-meter der Frequenz wird wieder auf seinen Anfangswert gebracht, das Protokoll hierbei muss nicht dem reversen Protokoll vom ersten Prozessschritt entsprechen. Man hat dann  $\omega(t_C) = \omega_h$  und  $\omega(t_D) = \omega_c$  und die Reservoirs sind entkoppelt  $\Gamma_c(t) = \Gamma_h(t) = 0$  für alle  $t \in [t_C, t_D]$ .

$D \rightarrow A$ : Im letzten Prozessschritt wird der Zyklus geschlossen durch Kopplung an das kalte Reservoir, man hat  $\omega(t) = \omega_c$ ,  $\Gamma_c(t) = \Gamma_c$  und  $\Gamma_h(t) = 0$  für alle  $t \in [t_D, t_A + T]$ , wobei  $T$  die gesamte Dauer des Kreisprozesses ist.

Die komplette zeitabhängige Bewegungsgleichung für die Dichtematrix lässt sich entsprechend schreiben als

$$\begin{aligned} \dot{\rho} = & -i [\omega(t)a^\dagger(t)a(t), \rho] \\ & + \Gamma_h(t)[1 + n_B(\omega_h)] \left[ a_h \rho a_h^\dagger - \frac{1}{2} a_h^\dagger a_h \rho - \frac{1}{2} \rho a_h^\dagger a_h \right] + \Gamma_h(t)n_B(\omega_h) \left[ a_h^\dagger \rho a_h - \frac{1}{2} a_h a_h^\dagger \rho - \frac{1}{2} \rho a_h a_h^\dagger \right] \\ & + \Gamma_c(t)[1 + n_B(\omega_c)] \left[ a_c \rho a_c^\dagger - \frac{1}{2} a_c^\dagger a_c \rho - \frac{1}{2} \rho a_c^\dagger a_c \right] + \Gamma_c(t)n_B(\omega_c) \left[ a_c^\dagger \rho a_c - \frac{1}{2} a_c a_c^\dagger \rho - \frac{1}{2} \rho a_c a_c^\dagger \right], \end{aligned} \quad (4.150)$$

wobei die Frequenz und die Kopplungen an die Reservoirs sich für einen Zyklus schreiben lassen wie oben beschrieben und  $a_h = a(t_B) = a(t_C)$  sowie  $a_c = a(t_D) = a(t_A)$ .

Die zeitabhängige Dichtematrix wird im Allgemeinen fern vom Gleichgewichtszustand sein und muss numerisch gelöst werden. Wir behandeln nur den einfachen Fall sehr langsamen Treibens und unendlich langer Ankopplung an die Reservoirs

$$t_B - t_A \rightarrow \infty, \quad t_D - t_C \rightarrow \infty, \quad t_C - t_B \rightarrow \infty, \quad t_A + T - t_D \rightarrow \infty \quad (4.151)$$

Ist der Zustand zum Zeitpunkt  $t_A$  im thermischen Gleichgewicht mit dem kalten Reservoir

$$\rho(t_A) \approx \frac{e^{-\beta_c \hbar \omega_c a_c^\dagger a_c}}{\text{Tr} \left\{ e^{-\beta_c \hbar \omega_c a_c^\dagger a_c} \right\}}, \quad (4.152)$$

so wird er – wenn die Frequenzänderung von  $\omega_c$  nach  $\omega_h$  genügend langsam (d.h. quantenadiabatisch) erfolgt – einfach für  $t \in [t_A, t_B]$  in den instantanen Energie-Eigenzuständen verbleiben, d.h. man hat

$$\rho(t_B) \approx \frac{e^{-\beta_c \hbar \omega_c a_h^\dagger a_h}}{\text{Tr} \left\{ e^{-\beta_c \hbar \omega_c a_h^\dagger a_h} \right\}}. \quad (4.153)$$

Dieser ist aber nicht der Gleichgewichtszustand mit dem heißen Reservoir. Koppelt man an dieses, wird sich der Zustand in ein neues Gleichgewicht entwickeln (durch Nichtgleichgewichtszustände hindurch), so dass man nach sehr langer Zeit den Gleichgewichtszustand mit dem heißen Reservoir erhält

$$\rho(t_C) \approx \frac{e^{-\beta_h \hbar \omega_h a_h^\dagger a_h}}{\text{Tr} \left\{ e^{-\beta_h \hbar \omega_h a_h^\dagger a_h} \right\}}. \quad (4.154)$$

Fährt man unter den gleichen Bedingungen wie von  $A \rightarrow B$  wieder langsam die Frequenz zurück, bleibt zwar das System im Gleichgewicht, jedoch bei der falschen Temperatur

$$\rho(t_D) \approx \frac{e^{-\beta_h \hbar \omega_h a_c^\dagger a_c}}{\text{Tr} \left\{ e^{-\beta_h \hbar \omega_h a_c^\dagger a_c} \right\}}. \quad (4.155)$$

Eine lange Kopplung an das kalte Reservoir führt dann wieder zu  $\rho(t_A + T) = \rho(t_A)$  usw. Während der unitären Schritte bleibt die von-Neumann-Entropie des Systems konstant, während

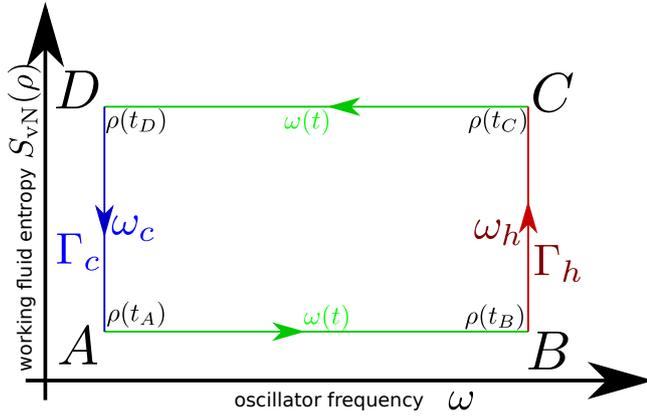


Abbildung 4.6: Abbildung eines Quanten-Otto-Zyklus in der  $S - \omega$  Ebene für langsames Treiben (quanten-adiabatische Entwicklung) und perfekte Equilibrierung. Während der unitären Prozessschritte (analog zu adiabatisch abgeschlossen) wird nur Arbeit verrichtet (grün), während der Kopplung an das heiße (rot) bzw. kalte (blau) Reservoir wird nur Wärme ausgetauscht. Für schnelleres Treiben bleiben die grünen Linien waagrecht, ihr Abstand verringert sich jedoch.

der Kopplung an das heiße Reservoir steigt sie an und während der Kopplung an das kalte Reservoir nimmt sie ab, so dass der Kreisprozess im  $S - \omega$  Diagramm einfach darzustellen ist, vgl. Abb. 4.6.

Arbeit wird nur während der Prozessschritte  $A \rightarrow B$  und  $C \rightarrow D$  verrichtet, da nur hier äußere Parameter geändert werden. Die Energieänderung des Systems während dieser Prozessschritte ist daher vollständig als Arbeit zu interpretieren. Die am System verrichtete Arbeit ist dann

$$\begin{aligned} \Delta W_{AB} &= \text{Tr} \left\{ \hbar\omega_h (a_h^\dagger a_h + 1/2) \rho(t_B) \right\} - \text{Tr} \left\{ \hbar\omega_c (a_c^\dagger a_c + 1/2) \rho(t_A) \right\} = \frac{\hbar\omega_h - \hbar\omega_c}{e^{\beta_c \hbar\omega_c} - 1} + \frac{\hbar(\omega_h - \omega_c)}{2}, \\ \Delta W_{CD} &= \text{Tr} \left\{ \hbar\omega_c (a_c^\dagger a_c + 1/2) \rho(t_D) \right\} - \text{Tr} \left\{ \hbar\omega_h (a_h^\dagger a_h + 1/2) \rho(t_C) \right\} = \frac{\hbar\omega_c - \hbar\omega_h}{e^{\beta_h \hbar\omega_h} - 1} + \frac{\hbar(\omega_c - \omega_h)}{2}. \end{aligned} \quad (4.156)$$

Während der anderen beiden Prozessschritte werden die Energieänderungen als Wärme interpretiert, da die Frequenz hier als konstant angenommen wird, man erhält also

$$\begin{aligned} \Delta Q_{BC} &= \text{Tr} \left\{ \hbar\omega_h a_h^\dagger a_h [\rho(t_C) - \rho(t_B)] \right\} = \frac{\hbar\omega_h}{e^{\beta_h \hbar\omega_h} - 1} - \frac{\hbar\omega_h}{e^{\beta_c \hbar\omega_c} - 1}, \\ \Delta Q_{DA} &= \text{Tr} \left\{ \hbar\omega_c a_c^\dagger a_c [\rho(t_A) - \rho(t_D)] \right\} = \frac{\hbar\omega_c}{e^{\beta_c \hbar\omega_c} - 1} - \frac{\hbar\omega_c}{e^{\beta_h \hbar\omega_h} - 1}. \end{aligned} \quad (4.157)$$

Hierbei vernachlässigen wir z.B., dass eine Kopplung an das Reservoir auch die Änderung von Parametern erfordert, welche eigentlich Beiträge zur Arbeit liefern, die Kopplung an das Reservoir muss also schwach bleiben im Vergleich zu den Systemparametern. Um Wärme vom heißen Reservoir aufzunehmen  $\Delta Q_{BC} > 0$  müssen wir also  $\beta_h \omega_h < \beta_c \omega_c$  erfüllen. Die vom System verrichtete Arbeit  $\Delta W = -\Delta W_{AB} - \Delta W_{CD}$  schreiben wir als

$$\Delta W = (\hbar\omega_h - \hbar\omega_c) \left[ \frac{1}{e^{\beta_h \hbar\omega_h} - 1} - \frac{1}{e^{\beta_c \hbar\omega_c} - 1} \right], \quad (4.158)$$

so dass wir für die Effizienz

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q_{BC}} \Theta(\Delta W) = \left( 1 - \frac{\omega_c}{\omega_h} \right) \Theta(\Delta W) \quad (4.159)$$

erhalten. Diese Effizienz wird offensichtlich maximal, wenn  $\omega_h \gg \omega_c$ . Allerdings haben wir immer noch die Bedingung  $\Delta W \geq 0$  zu erfüllen, dies erfordert neben  $\omega_h > \omega_c$  auch  $\beta_h \omega_h < \beta_c \omega_c$ . Wir können also maximal  $\omega_h^{\max} = \omega_c \frac{\beta_c}{\beta_h}$  wählen um die Effizienz zu maximieren

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{\beta_h}{\beta_c} = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \eta_{\text{Ca}}. \quad (4.160)$$

Leider verschwindet sogar die pro Zyklus extrahierte Arbeit an diesem Arbeitspunkt.

Die Parameter  $\omega_c$  und  $\omega_h$  bei welcher die extrahierte Arbeit  $\Delta W$  maximal wird müssen numerisch gefunden werden. Man findet dann, dass die Curzon-Ahlborn Effizienz

$$\eta_{CA} = 1 - \sqrt{\frac{T_c}{T_h}} \quad (4.161)$$

eine realistischere Schranke ist. Die formale Leistung der Quanten-Wärmekraftmaschine ist natürlich trotzdem noch Null, da wir sämtliche Transformationen als unendlich langsam bzw. lange angenommen haben um die vereinfachte Behandlung zu rechtfertigen.