

Theoretische Physik V  
Thermodynamik und Statistische Physik

Mario Liu

18. Juni 2009

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung und Motivation</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Homogene Systeme</b>	<b>9</b>
2.1	Das Grundpostulat der Thermodynamik . . . . .	9
2.2	Konsistenz thermodynamischer Notation . . . . .	10
2.3	Maxwell-Relationen . . . . .	11
2.4	Thermisches Gleichgewicht . . . . .	12
2.5	Druckgleichgewicht . . . . .	14
2.6	Energie-Minimierung . . . . .	16
2.7	Thermometer und Wärmebad . . . . .	17
2.8	Dichten als Variable . . . . .	18
2.9	Zustandsgleichungen . . . . .	20
2.9.1	Galilei-Transformation . . . . .	20
2.9.2	Materialabhängige Zustandsgleichungen . . . . .	21
2.10	Vorzeichen der Suszeptibilitäten . . . . .	23
2.10.1	Fluktuationen einer Variablen . . . . .	23
2.10.2	Fluktuationen von 2 Variablen . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Inhomogene Systeme</b>	<b>26</b>
3.1	Dynamik . . . . .	26
3.1.1	Lokales Gleichgewicht . . . . .	26
3.1.2	Kontinuitätsgleichungen . . . . .	28
3.1.3	Die Erhaltung von Drehimpuls und Booster . . . . .	31
3.1.4	Gravitation . . . . .	32
3.1.5	Randbedingungen . . . . .	33
3.2	Globales Gleichgewicht . . . . .	34
3.2.1	System in Ruhe . . . . .	35
3.2.2	Makroskopische Bewegung . . . . .	37
3.2.3	Freie Oberfläche . . . . .	39
3.3	Die Navier-Stokes Gleichungen . . . . .	41
3.4	Das Hydrodynamische Moden-Spektrum . . . . .	43

<b>4</b>	<b>Offene Systeme</b>	<b>50</b>
4.1	Die Legendre Transformation . . . . .	50
4.2	Anwendungen . . . . .	52
4.2.1	System mit Wärmereservoir . . . . .	52
4.2.2	System A mit Druckreservoir . . . . .	53
4.2.3	System mit Wärme- und Druckbad . . . . .	53
4.2.4	Legendre-Transformation der Entropie . . . . .	54
4.2.5	Inhomogene Systeme . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Mehr zur Thermodynamik</b>	<b>55</b>
5.1	Die Hauptsätze . . . . .	55
5.1.1	1. Hauptsatz . . . . .	55
5.1.2	2. Hauptsatz . . . . .	55
5.1.3	3. Hauptsatz . . . . .	55
5.2	Vorzeichen von $T, P$ und $\mu$ . . . . .	57
5.2.1	Negative Temperatur . . . . .	58
5.2.2	Negativer Druck . . . . .	59
5.2.3	Positives Chemische Potential . . . . .	60
5.3	Beeinflussung Chemischer Gleichgewichte . . . . .	62
5.3.1	Prinzip des kleinsten Zwangs . . . . .	62
5.3.2	Ideale Gase, Massenwirkungs-Gesetz . . . . .	63
5.4	Phasenübergang Erster Art . . . . .	63
5.4.1	Entmischung . . . . .	63
5.4.2	Die Clausius-Clapeyron Gleichung . . . . .	68
5.4.3	Die Gibbs'sche Phasenregel . . . . .	71
5.5	Phasenübergang zweiter Art . . . . .	71
5.5.1	Ehrenfest'sche Klassifikation . . . . .	71
5.5.2	Spontane Symmetrie-Brechung . . . . .	72
5.5.3	Die Ginzburg-Landau Theorie . . . . .	78
<b>6</b>	<b>Statistische Mechanik</b>	<b>82</b>
6.1	Statistische Gesamtheiten . . . . .	82
6.1.1	Das Mikrokanonische Ensemble . . . . .	82
6.1.2	Das Kanonische Ensemble . . . . .	82
6.1.3	Das Großkanonische Ensemble . . . . .	83
6.1.4	Die Verbindung zur Thermodynamik . . . . .	84
6.1.5	Die Verallgemeinerte Entropie . . . . .	85
6.2	Auswertung Einiger Zustansummen . . . . .	86
6.2.1	Ein Teilchen, Zwei Niveaus . . . . .	87
6.2.2	Ein Freies Teilchen . . . . .	87
6.2.3	N Freie Teilchen . . . . .	89
6.2.4	Der Gleichverteilungssatz . . . . .	91
6.2.5	Gas aus Teilchen mit Innerer Struktur . . . . .	92

6.3	Das Entartete Quantengas . . . . .	95
6.3.1	Die Bose-Einstein-Verteilung . . . . .	95
6.3.2	Die Fermi-Dirac-Verteilung . . . . .	98
6.3.3	Wärmestrahlung und Phononengas . . . . .	100
6.3.4	Das Bosegas . . . . .	103
6.3.5	Das Fermigas . . . . .	106
6.4	Fluktuationen Thermodynamischer Größen . . . . .	109
<b>7</b>	<b>Irreversibilität</b>	<b>113</b>
7.1	Zeitumkehrinvarianz . . . . .	113
7.1.1	Die Newton'sche Bewegungsgleichung . . . . .	113
7.1.2	Die Maxwell-Gleichungen . . . . .	113
7.1.3	Die Schrödinger-Gleichung . . . . .	114
7.1.4	Die Makroskopische Zeitumkehrparität . . . . .	114
7.2	Die Relaxationsgleichung . . . . .	115
7.3	Die Zeitumkehrinvarianz der Entropieproduktion . . . . .	116
7.4	Die Onsager Relation . . . . .	120
7.4.1	Herleitung . . . . .	120
7.4.2	Transformationseigenschaft . . . . .	122
7.4.3	Nichtlineare Onsager-Relation . . . . .	122
<b>8</b>	<b>Zähe Flüssigkeiten</b>	<b>123</b>
8.1	Die Standard Prozedur . . . . .	123
8.2	Binäre Flüssigkeiten . . . . .	125
8.2.1	Zwei Inerte Komponenten . . . . .	125
8.2.2	Mit Chemischer Reaktion . . . . .	128
<b>9</b>	<b>Maxwell-Theorie in Kontinuierlichen Medien</b>	<b>132</b>
9.1	Introduction . . . . .	132
9.2	Deriving the Maxwell Equations . . . . .	135
9.2.1	Coarse-Graining Revisited . . . . .	135
9.2.2	The Key Role of Locality . . . . .	139
9.2.3	Electro- and Magnetostatics . . . . .	140
9.2.4	Electrodynamics and Dissipation . . . . .	141
9.3	Electrodynamics Including Dissipation . . . . .	142
9.3.1	Rarefied Plasmas . . . . .	143
9.3.2	Weakly Dissociated Liquids . . . . .	145
9.3.3	The Hydrodynamic Maxwell Theory . . . . .	150

Dieses Manuskript basiert zum Teil auf den geT<sub>E</sub>Xten Vorlesungsniederschriften von **Susanne Glaser, Thorsten Kellermann, N.J. Hammer, Norbert Lages**, und insbesondere **Christian Lerrahn**. **Norbert Lages** hat die vorliegende Version im Zuge seiner Prüfungsvorbereitung außerdem auf Fehler und Unklarheiten hin überprüft. Ich danke ihnen allen für ihre freundliche Mitarbeit.

# Kapitel 1

## Einführung und Motivation

In den Kursen der theoretischen Physik sind wir fortwährend damit beschäftigt, den Gültigkeitsbereich unserer Betrachtungen zu vergrößern. Bei der relativistischen Physik geht es um Verallgemeinerungen auf beliebige Schnelligkeit, um das bei  $v \rightarrow c$  veränderte Verhalten von Raum-Zeit. In der Quantenmechanik geht es um die Kleinheit der untersuchten Objekte, um deren unvermeidliche Zustandsveränderungen, auch wenn der bei der Untersuchung notwendige Energie- oder Impuls-Übertrag den Minimalwert einnimmt,  $\Delta E \Delta t, \Delta P \Delta x \rightarrow \hbar$ . Makroskopisch sinnvolle Vorgehensweisen, zB bei der Untersuchung das Objekt auszu-leuchten, ist beim Studium eines Elektrons wegen der Veränderung seiner Bahn durch ein einziges Photon nicht mehr möglich. In der **Thermodynamik und Statistischen Mechanik** geht es • um die Komplexität makroskopischer Systeme, • um unsere prinzipielle Ignoranz einer exakten Dynamik, • um die im Vergleich zur mikroskopischen Dynamik sehr langen Zeiten, und • um die so akkumulierten, am Ende dominierenden Ungenauigkeiten.

Wenn wir die Dynamik von  $10^{23}$  Teilchen betrachten, ist es naheliegend, den Begriff des **Phasenraums** einzuführen: 1 Teilchen wird (klassisch) charakterisiert durch sechs Zahlen für  $\mathbf{v}, \mathbf{r}$ , ist also ein Punkt in diesem 6-dimensionalen Phasenraum. 2 Teilchen werden durch 12 Zahlen für  $\mathbf{v}_1, \mathbf{r}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{r}_2$  charakterisiert, sind ein Punkt im 12-dimensionalen Phasenraum. Und  $N \approx 10^{23}$  Teilchen stellen einen Punkt im  $6N$ -dimensionalen Phasenraum dar. Quantenmechanisch haben wir Wellenfunktionen im  $3N$ -dimensionalen Raum.

Die Bewegungsgleichungen geben vor, wie sich ein **Zustand** durch den Phasenraum bewegt: sie definieren also die Abfolge von Punkten, die nacheinander angesteuert werden. Die Bewegungsgleichungen sind so beschaffen, daß nur bestimmte Phasenraum-Sektionen, oder **Hyperflächen**, erreicht werden, zB die mit der gleichen Gesamtenergie  $E$ , eine Erhaltungsgröße. Auch andere Erhaltungsgrößen wie Impuls, Drehimpuls schränken die Hyperfläche ein.

Wir können ohne weiteres gleichzeitig mehr **Zustände** im Phasenraum betrachten, die unabhängige, nebeneinander existierende Systeme darstellen, über die wir geeignet mitteln können. (Eine Ungenauigkeit in den Anfangsbedingun-

gen ist ein Beispiel, wo so ein Vorgehen sinnvoll ist.) Diese Gruppe von Zuständen werden **Schar**, **Ensemble** oder **statistische Gesamtheit** genannt. Eine Schar von Zuständen ist ein Farbkleck, der sich gemäß den Bewegungsgleichungen im Phasenraum verschiebt, dreht und zerläuft. Und man kann für sie analog zu realen Teilchen eine Dichte  $\rho$  einführen. Da die Zustände nicht verloren gehen können, gilt die Kontinuitäts-Gleichung,  $\dot{\rho} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0$ , wo  $\mathbf{v}$  die  $6N$ -dimensionale Geschwindigkeit ist. Für die Hamilton'sche Dynamik gilt, daß die Dichte im Phasenraum inkompressibel ist, siehe zB *Becker, Theorie der Wärme, Abschnitt „Γ-Raum“*, dh es gilt  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ , oder  $\dot{\rho} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = 0$  (**Liouvill'scher Satz**). All das ist formal elegant, aber es soll nicht darüber hinwegtäuschen, daß diese nur Buchhaltungs-Techniken bei der Betrachtung mikroskopischer Dynamik sind. Die Grundthese, von der wir ausgehen werden, ist hingegen ein neuer Input. Sie lautet,

$$\boxed{\text{jeder erreichbare Zustand ist gleich wahrscheinlich.}} \quad (1.1)$$

Erreichbare Zustände sind alle Punkte der Hyperfläche einer bestimmten Energie und anderer Erhaltungsgrößen. Sie seien also alle gleich wahrscheinlich, unabhängig davon, wie und von welchen Anfangsbedingungen aus sie in der zeitlichen Abfolge angesteuert werden. Dieser These werden wir eine vergleichbare Stellung einräumen wie der Maxwell Theorie oder der Schrödinger-Gleichung, denn unzählige Konsequenzen sind aus ihr deduziert und verifiziert worden.

Man kann Eq (1.1) als Konsequenz der Tatsache verstehen, daß *mikroskopische Bewegungsgleichungen auf makroskopischen Zeitskalen irrelevant sind*. Denn erstens entsprechen diese nicht der exakten Dynamik, und zweitens können auch umsichtig abgeschlossene Systeme kleinste, stochastische Störungen nicht ausschließen. Die Ungenauigkeiten akkumulieren sich, und sogar wenn wir den Ausgangszustand genau kennen, wissen wir nach einer makroskopisch langen Zeit nicht mehr, in welchem Zustand unser System sich befindet. Das angemessene Ensemble, das diesen Vorgang beschreibt, hat am Anfang nur einen Zustand, der sich entsprechend der Bewegungsgleichung verändert. Im Laufe der Zeit fällt die Wahrscheinlichkeit, daß das System in diesem Ausgangszustand verharrt; im gleichen Ausmaß wächst die Anzahl der Zustände, in dem sich unser System befinden kann, bzw die Anzahl  $g$  der Phasenraum-Punkte, in dem sich unser System gerade aufhält — bis am Ende alle Punkte der Hyperfläche gleich wahrscheinlich sind. Für diesen Zerfall der Anfangsinformation ist  $g$  eine wichtige Kenngröße, oder die **Entropie**  $S \equiv \ln g$ . Beide wachsen als Folge des Informations-Zerfalls.

Es ist wichtig zu verstehen, daß der Informations-Zerfall prinzipiell ist, also Realität und nicht nur eine subjektive Ignoranz des Beobachters impliziert. Da der Wechsel von Bahnkurven auf makroskopischen Zeitskalen häufig passiert, ist für Experimente die Information der gesamten Hyperfläche relevant. In anderen Worten, das schnell wechselnde System täuscht vor, als seien alle Systeme des Ensembles gleichzeitig realisiert. Wie wir bald sehen werden, modifiziert jede

thermodynamische Veränderung wie Wärmezufuhr oder Kompression die Hyperfläche, und Messungen von Spezifischen Wärmen oder Kompressibilitäten proben genau diese Information. Zum Beispiel ergibt die Messung der Schallgeschwindigkeit Information über die Kompressibilität. Das ist eine Messung, die innerhalb der Inversen Frequenz von, sagen wir,  $10^{-6}$ s beendet ist.)

Folgende Punkte sind noch der obigen Überlegung nachzutragen: • Genauere Kenntnis der Bewegungsgleichung und bessere Abgeschlossenheit führt zu einer längeren Degradationszeit der Anfangs-Information, nicht zu einem anderen Endergebnis. • Die Hyperflächen sind durch die Erhaltungsgrößen der Dynamik definiert. Ungenauigkeit in den Bewegungsgleichungen verändern diese nicht. • Stochastische Störungen können die Erhaltungs-Größen im Prinzip schon verändern, aber viel langsamer als die Gleichstellung der Phasenraum-Punkte. Die Gleichstellung passiert deshalb so schnell, weil realistische Systeme chaotisch sind, und Zustände an benachbarten Punkten sich exponentiell schnell von einander entfernen. Also sind winzige Veränderungen auf mittlere Sicht genauso folgenreich wie größere Veränderungen.

Wenn die Anzahl der Zustände  $n$  als Funktion einer makroskopischen Meßgröße  $M$  ein Maximum  $n_{max}$  hat, und alle  $n$  Zustände gleich wahrscheinlich sind, wird  $M(n_{max})$  am häufigsten gemessen. Falls das Maximum sehr scharf ist, wird  $M(n_{max})$  praktisch immer gemessen. Jede der  $n$  Zustände ist ein **Mikro-Zustand**, ein bestimmter Wert von  $M$  ist ein **Makro-Zustand**. Ein Makro-Zustand ist um so wahrscheinlicher, je größer die Anzahl  $n$  der zugehörigen Mikro-Zustände, der **Mikro-Realisierungen** ist.

Betrachten wir ein System von  $N$  Münzen (oder  $N \frac{1}{2}$ -Spins).  $N_+$  sei die Anzahl der Münzen, die nach oben zeigen; und  $N_-$  die Anzahl, die nach unten zeigen, wo  $N = N_+ + N_-$  und  $M \equiv N_+$ . Es gibt nur eine Möglichkeit,  $g = 1$ , daß alle Spins nach oben zeigen, mit  $M \equiv N_+ = N$ . Es gibt  $g = N$  Möglichkeiten, daß ein Spin nach unten zeigt, mit  $M = N - 1$ . Allgemein gibt es  $g = N!/(N_+!N_-!)$  Möglichkeiten, und die meisten Möglichkeiten ( $g = g_{Max}$ ) gibt es für die Gleichverteilung,  $N_+ = N_- = N/2$ , dh jeweils die Hälfte der Spins zeigen nach oben und unten,  $M = N/2$ . Für eine große Anzahl von Teilchen ist diese binomiale Verteilung eine scharfe Gaußverteilung. Der maximale Wert von  $N_+ = N_- = N/2$  wird daher praktisch immer vom System eingenommen. (Man bemerke, diese Überlegung enthält nur Statistik und keine Dynamik, dh die „mikroskopische“ Mechanik des Münzwurfs ist – wie oben betont – irrelevant.)

Falls  $g_1$  die Anzahl der erreichbaren Zustände für System 1,  $g_2$  die Anzahl der erreichbaren Zustände für System 2, und  $g_\Sigma$  die gesamten erreichbaren Zustände für System 1 und 2 ist, gilt  $g_\Sigma = g_1 g_2$ . Daher führen wir die Entropie

$$S \equiv \ln g \tag{1.2}$$

ein, um ein additives Maß für die Wahrscheinlichkeit zu schaffen. Denn

$$S_\Sigma = \ln g_\Sigma = \ln g_1 g_2 = \ln g_1 + \ln g_2 = S_1 + S_2. \tag{1.3}$$

Dementsprechend kann man auch eine Entropie-Dichte definieren,

$$S = \int s \, d^3r. \quad (1.4)$$

Führen wir die Wahrscheinlichkeit  $w$  für eine makroskopische Meßgröße  $M$  ein, gilt

$$w = g/g_{tot} \sim e^S, \quad (1.5)$$

wo  $g$  die Anzahl der Mikro-Realisierungen für  $M$  ist, und  $g_{tot}$  die Gesamtzahl der erreichbaren Mikro-Zustände. (Im obigen Beispiel ist  $g_{tot} = 2^N$ .)

Diese Vorlesung untersucht die Konsequenzen von Eq (1.1). Dabei studiert die **Thermodynamik** die allgemeinen Eigenschaften der Entropie  $S(E \dots)$  als eine unspezifizierte Funktion von Energie  $E$  und anderen Erhaltungsgrößen, während die **statistische Mechanik** die konkrete Funktion  $S(E)$  aus Modell-Hamiltonian berechnet, zB über die Formel,

$$S - E/T = \ln \sum_i \exp(-\varepsilon_i/T), \quad (1.6)$$

für einen Hamilton-Operator mit dem Spektrum  $\varepsilon_i$  ( $T$  ist die fest Temperatur). Wir werden diese Formel in Kapitel 6 herleiten.

Es gibt viele, die Eq (1.1) anders verstehen. Sie sind nicht bereit, die Irrelevanz der Dynamik, der Bewegungsgleichungen zu akzeptieren. Also gehen sie von der berechtigten Annahme aus, daß eine exakte Dynamik (auch wenn wir sie nicht kennen) existiert. Stochastische Störungen sind dabei nur physikalische Ereignisse, die man nicht berücksichtigt hat, aber doch im Prinzip berücksichtigen kann. Mit der **Ergoden-Hypothese** sehen sie diese exakte, allumfassende Dynamik als ursächlich verantwortlich<sup>1</sup> für die Gültigkeit von Eq (1.1) an. Diese Hypothese postuliert für die Dynamik, daß sie ein System von einem beliebigen Anfangspunkt aus im Laufe der Zeit zu jedem anderen Punkt der Hyperfläche führt. Wenn wir darüber hinaus annehmen, daß alle Punkte gleich häufig erreicht werden, ist klar, daß eine zeitliche Mittelung über eine einzige Bahnkurve äquivalent ist zu der Mittelung über das Ensemble aller Punkte der Hyperfläche. (Das steht unter dem Schlagwort **Scharmittelung** gleich **Zeitmittelung**.) In dieser Überlegung besteht die Ungenauigkeit allein in dem vergrößerten Zeitraster, und wir mitteln nur deshalb über die Schar, weil es praktischer ist. Wir könnten auch sukzessiv über immer größere Zeit-Intervalle mitteln, wie oben über ein größer werdendes Ensemble, und wenn wir über die ganze Bahnkurve auf einmal mitteln, ist es evident equivalent zu der Schar-Mittelung über die Hyperfläche.

---

<sup>1</sup>Das ist ein ewiger Kampf: Die Realos der Physik wollen eine einfache und partielle, den Raum-, Zeit- und Energieskalen angemessene Physik formulieren, während die Fundis immerfort auf der Suche nach der **Grundgleichungen** sind – eine Weltformel, aus der sie die gesamte Breite der Natur-Phänomene herleiten wollen — etwa *Dinosaurier als metastabile Lösung der Schrödinger Gleichung* ...

Es ist letztlich unerheblich, wie man zu Eq (1.1) kommt, die als Ausgangs-Position tragfähig bleibt. Aber über die folgenden konzeptuellen Schwierigkeiten sollte man sich dennoch Gedanken machen.

- Zuerst ist zu erwähnen, daß die Ergoden-Hypothese (die eine beweispflichtige Zusatz-Anforderung an jede Dynamik darstellt) nicht bewiesen und in dieser Strenge wohl auch nicht richtig ist.

- Eine Bahnkurve (oder quantenmechanisch ein Energie-Eigenzustand) ist eben nur ein Zustand,  $n = 1$ , und die zugehörige Entropie  $S = \ln g$  ist immer null. Da erscheint es schwierig, die oben eingeführte, natürliche Definition der Entropie beizubehalten. Eine Auflösung könnte allerdings darin bestehen, nach der Entropie des Untersystems zu fragen. Denn obwohl die exakte, allumfassende Dynamik nur eine Bahnkurve des Gesamtsystems beschreibt, ist der Zustand des (nicht perfekt abgeschlossenen) Untersystems indeterminiert, und muß mit dem Ensemble beschrieben werden, das wir oben eingeführt haben.

- Das *Wiederkehr-Argument* birgt streng genommen zeitliche Widersprüche: Es ist plausibel, daß falls man als Anfangsbedingung einen Phasenraumpunkt wählt, der einem unwahrscheinlichen Makro-Zustand entspricht (sagen wir, alle  $10^{23}$  Teilchen befinden sich in einer Ecke des Behälters), das System im nächsten Augenblick zu Punkten kommt, die wahrscheinlicheren Makrozuständen (gleichmäßigere Teilchen-Verteilung) entsprechen. Das entspricht der Beobachtung und wird erstmal akzeptiert. Wegen der Ergoden-Hypothese muß so ein Vorgang aber auch rückwärts laufen, weil auch der Anfangspunkt wieder ange- laufen wird. Diese *Wiederkehr* wird nicht beobachtet, und das wird damit erklärt, daß das Durchlaufen der Bahnkurve zu lange dauert. Aber das steht im Wider- spruch zu der oben diskutierten Tatsache, daß zB eine vergleichsweise schnell erfolgte Messung der Schallgeschwindigkeit, die einer Messung der Kompressibi- lität gleichkommt, die ganze Hyperfläche, und deshalb die gesamte Bahnkurve probt. Also muß sie während so einer thermodynamischen Messung (von etwa  $\sim 10^{-6}$ s) mindestens einmal durchlaufen worden sein.

Natürlich gibt es den Ausweg, daß eine typische thermodynamische Messung nicht die ganze Bahnkurve bzw das ganze Ensembles erfaßt, sondern nur einen geringen Bruchteil davon, der aber schon recht charakteristisch für die ganze Bahnkurve ist, und deshalb mit unserer Berechnung, die das ganze Ensemble berücksichtigt, übereinstimmt. Das ist nicht ausgeschlossen, stellt aber eine zweite beweispflichtige Zusatz-Anforderung an die mikroskopische Dynamik dar.

# Kapitel 2

## Homogene Systeme

Die Entropie

$$S = S(c_i, f_j) \quad (2.1)$$

ist eine Funktion von  $c_i, f_i$ , wobei  $c_i$  die **additiven** Erhaltungsgrößen des Systems sind, zB. Energie  $E = \int \varepsilon d^3r$ , Teilchenzahl  $N = \int \rho d^3r$ , Impuls  $G = \int g d^3r$ , Drehimpuls  $L = \int r \times g d^3r$ , zusätzlich zu Volumen  $V$ , während  $f_i$  die inneren Freiheitsgrade des Systems sind, also alle übrigen makroskopischen Größen. ( $E = \int \varepsilon d^3r$  gilt nur für ausreichend große makroskopische Systeme, wo Volumenenergie  $\gg$  Oberflächenenergie gilt.) **Gleichgewicht** ist der Zustand, der sich in einem *abgeschlossenen* System nach *ausreichend* langer Zeit einstellt. **Abgeschlossenheit** bedeutet, daß alle Erhaltungsgrößen erhalten bleiben, aber sonstige kleine Störungen zugelassen sind.

### 2.1 Das Grundpostulat der Thermodynamik

Im Gleichgewicht ist die Entropie maximal bezüglich Variationen von allen  $f_j$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial f_j} \right|_{\forall c_i} = 0, \quad f_j = f_j^{eq}(c_i). \quad (2.2)$$

(Somit bleiben nur eine handvoll Variable!) Wir schreiben  $S(c_i)$  infinitesimal,

$$dS = \sum_i \frac{\partial S}{\partial c_i} dc_i = \frac{\partial S}{\partial N} dN + \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV \dots \quad (2.3)$$

Es ist oft günstiger, die Energie als die abhängige Größe zu betrachten (lokale Invertierbarkeit), und den ersten Ableitungen einen Namen zu geben,

$$dE = \underbrace{\frac{\partial E}{\partial S}}_{T(S,N,\dots)} dS + \underbrace{\frac{\partial E}{\partial N}}_{\mu(S,N,\dots)} dN + \underbrace{\frac{\partial E}{\partial \mathbf{G}}}_{\mathbf{v}} \cdot d\mathbf{G} + \underbrace{\frac{\partial E}{\partial V}}_{-P(S,N,\dots)} dV \dots \quad (2.4)$$

Das ist die **Gibbs'sche Fundamental Beziehung**

$$\boxed{dE = TdS + \mu dN + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{G} - PdV \dots} \quad (2.5)$$

Obwohl  $T(S, N, \mathbf{G}, V \dots)$ ,  $P(S, N, \mathbf{G}, V \dots)$ ,  $\mathbf{v}, \mu \dots$  erstmal irgend welche Ableitungen sind, können wir bereits festlegen, sie als *Zustandsgleichungen* zu bezeichnen. Diese sind *intensiv* (unabhängig von  $V$ ), während die thermodynamischen Variablen (da additiv) *extensiv* sind (dh.  $\sim V$ ). Das ist aber (trotz gegenteiliger Behauptungen) keineswegs eine essenzielle Eigenschaft.

Die verschiedenen Terme können wir als verschiedene Energieveränderungen interpretieren [übliche Einführung von Eq (2.5)]: mechanische Energieänderung:  $-PdV$ , chemische Energieänderung:  $\mu dN$ , kinetische Energieänderung:  $\mathbf{v} \cdot d\mathbf{G}$ , und Wärmeänderung, oder präziser, die Veränderung der Energien aller impliziten, mikroskopischen Freiheitsgrade:  $TdS$ . ( $TdS$  is kein vollständiges Differential, da  $T$  nicht nur von  $S$  abhängt, daher schreibt man häufiger  $TdS \equiv \delta Q$ .)

Wir können verschiedene Einheiten-Systeme benutzen.

$$\begin{aligned} \text{Entweder } [E] &= [T] = [\mu], & [S] &= [N] = 1; \\ \text{oder } [T] &= K = [E/k_B] & \Rightarrow [S] &= [k_B]; \\ \text{auch } dE &= \mu d(mN) \equiv \mu dM, & \Rightarrow [\mu] &= [E/m]. \end{aligned}$$

**Ein wenig Geschichte zur Energieerhaltung** (Referenz: Ingo Müller):

**Lavoisier** Wärme = gewichtslose Flüssigkeit (Kalorik)

**Rumford** Kanonen mit kühleren Röhren schießen weiter. 2 dünnere Jacken.

**Mayer** Energie-Erhaltung, Leserbrief an die Augsburger Allgemeine, 1849,

**Joule** mechanisches Wärme-Equivalent, Temp-Messung auf  $0,05^\circ$  genau

**Helmholtz** mathematisch formulierte Energie-Erhaltung,

E1 18.10.2006

## 2.2 Konsistenz thermodynamischer Notation

Frage: Ist es in Ordnung,

$$dS = \frac{1}{T} dE - \frac{\mu}{T} dN + \frac{P}{T} dV + \dots \quad (2.6)$$

zu schreiben? Antwort: Ja, denn

$$\text{falls } \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_N \equiv T, \quad \text{dann gilt } \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_N = \frac{1}{T} \quad (\text{trivial}). \quad (2.7)$$

$$\text{und falls } \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_S \equiv \mu, \quad \text{gilt } \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_E = -\frac{\mu}{T} \quad (\text{Beweis folgt}). \quad (2.8)$$

Vor dem Beweis zunächst ein paar nützliche Rechenregeln zum Variablenwechsel. Wir nützen die Eigenschaften der Jacobi-Determinante,

$$D \equiv \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \equiv \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_y \frac{\partial g}{\partial y} \Big|_x - \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_x \frac{\partial g}{\partial x} \Big|_y : \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_y, \quad \frac{\partial(x, g)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial g}{\partial y} \Big|_x, \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(g, f)} = -1, \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}. \quad (2.12)$$

Eq (2.12) kann man sich klar machen, in dem man bei einem Flächenintegral zwei Mal die Variablen wechselt. Da  $\int f(r_1) d^2 r_1 = \int f(r_2) D_{1 \rightarrow 2} d^2 r_2 = \int f(r_3) D_{1 \rightarrow 2} D_{2 \rightarrow 3} d^2 r_3 = \int f(r_3) D_{1 \rightarrow 3} d^2 r_3$ , gilt  $D_{1 \rightarrow 3} = D_{1 \rightarrow 2} D_{2 \rightarrow 3}$ .

Nun der Beweis von Eq (2.8):

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{T} &= \frac{\partial E}{\partial N} \Big|_S \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_N^{-1} = \frac{\partial E}{\partial N} \Big|_S \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_N \quad (2.13) \\ &= \frac{\partial(E, S)}{\partial(N, S)} \frac{\partial(S, N)}{\partial(E, N)} = \frac{\partial(E, S)}{\partial(N, S)} \underbrace{\frac{\partial(S, N)}{\partial(N, S)}}_{-1} \frac{\partial(N, S)}{\partial(E, N)} \\ &= - \frac{\partial(E, S)}{\partial(N, S)} \frac{\partial(N, S)}{\partial(E, N)} = - \frac{\partial(E, S)}{\partial(E, N)} = - \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_E \quad \square \end{aligned}$$

Man kann also tatsächlich die infinitesimalen Größen wie algebraische Ausdrücke behandeln, und es ist unwesentlich, welche Größe die Funktion ist, und welche die unabhängigen Variablen sind.

Noch eine Regel (die nützlich ist, wenn sich die festgehaltene Größe ändert):  
Aus  $d\mu = \partial\mu/\partial S|_N dS + \partial\mu/\partial N|_S dN$  folgt

$$\frac{\partial\mu}{\partial N} \Big|_T = \frac{\partial\mu}{\partial S} \Big|_N \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_T + \frac{\partial\mu}{\partial N} \Big|_S. \quad (2.14)$$

## 2.3 Maxwell-Relationen

In der Thermodynamik bedient man sich häufig der sogenannten Maxwell-Relationen. Wie aus der Mathematik bekannt, gilt unter recht allgemeinen Voraussetzungen  $\partial^2 f(x, y)/\partial x \partial y = \partial^2 f(x, y)/\partial y \partial x$ . Wendet man diese Beziehung auf die verschiedenen thermodynamischen Potentiale wie z.B. die Energie  $E$  oder

Entropie  $S$  an, erhält man zB

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_V, \quad (2.15)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial N} \right|_S = \frac{\partial^2 E}{\partial N \partial S} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|_N. \quad (2.16)$$

(Nachdem  $P$  und  $T$  ihre spezifischen Bedeutungen zugeordnet bekommen haben, sind diese Beziehungen durchaus nützlich, und nicht mehr gar so trivial.) Dies sind nur zwei Beispiele für Maxwell-Relationen, die man aus der Energie gewinnen kann. Auch alle anderen thermodynamischen Potentiale, die im Laufe der Vorlesung noch eingeführt werden, lassen sich zur Bildung von Maxwell-Relationen heranziehen. Beipielhaft sei hier schon einmal die freie Energie  $F = E - TS$  mit dem Differential

$$dF = dE - d(TS) = -SdT + \mu dN - PdV \quad (2.17)$$

angeführt, aus der sich Maxwell-Relationen wie z.B.

$$- \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_T = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial N} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_N \quad (2.18)$$

bilden lassen.

## 2.4 Thermisches Gleichgewicht

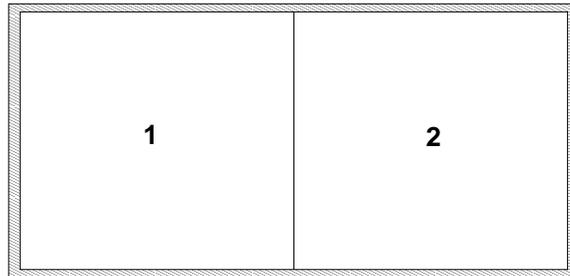


Abbildung 2.1: Abgeschlossenes System mit wärmedurchlässiger Trennwand

Gegeben sei ein abgeschlossenes System wie in Abb. 2.1 zu sehen. Die Trennwand zwischen System 1 und 2 läßt Energieübertrag zu, aber verhindert Teilchenübertrag, d.h.  $dN_1 = dN_2 = 0$ .

Die Entropien der Teilsysteme lassen sich schreiben als

$$S_1 = S_1(E_1), \quad S_2 = S_2(E_2), \quad (2.19)$$

da ja die Teilchenzahlen (und auch die Volumina) fest sind.

Wir finden nun für die gesamte Entropiedifferenz

$$dS = dS_1 + dS_2 \quad (2.20)$$

$$= \frac{1}{T_1} dE_1 + \frac{1}{T_2} dE_2 \quad (2.21)$$

$$= \frac{1}{T_1} \underbrace{(dE_1 + dE_2)}_{=0} + \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dE_2 \quad (2.22)$$

Im Gleichgewicht muß gelten  $dS = 0$ , da die Entropie maximal werden muß. Da das System abgeschlossen ist, ist  $dE_1 = -dE_2$ , also verschwindet der erste Term. Da im zweiten Term  $dE_2$  beliebig sein kann, muß

$$T_1 = T_2 \quad (2.23)$$

gelten, unabhängig davon welchen funktionalen Zusammenhang  $S_1(E)$ ,  $S_2(E)$  haben. Man bemerke auch, daß sobald  $E_2$  keine Erhaltungsgröße mehr ist, es [wie alle  $f_j$ , cf Eq (2.2)] den Wert annimmt, der die Entropie maximiert. Die Ambivalenz zwischen  $c_i$  und  $f_j$  ist offenbar nützlich.

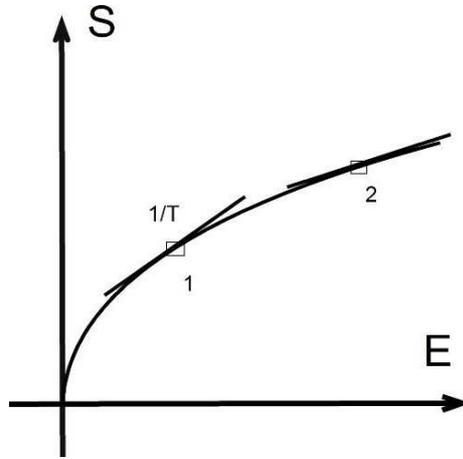


Abbildung 2.2: Energieübertrag bei Teilsystemen verschiedener Temperatur

**Intuitives Temperatur-Konzept:** Es gilt ganz allgemein, daß eine höhere Temperatur,  $T_2 > T_1$ , mit einer größeren Energie verknüpft ist,  $E_2 > E_1$  (monotone Funktion  $T(E)$ , oder  $\partial T/\partial E > 0$ , Beweis später). Höhere Temperatur bedeutet kleinere Ableitung,  $1/T = \partial S/\partial E$ , also hat die Funktion  $S(E)$  einen konkaven, nach unten gekrümmten Verlauf,

$$\frac{\partial(1/T)}{\partial E} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = \frac{\partial^2 S}{\partial^2 E} < 0. \quad (2.24)$$

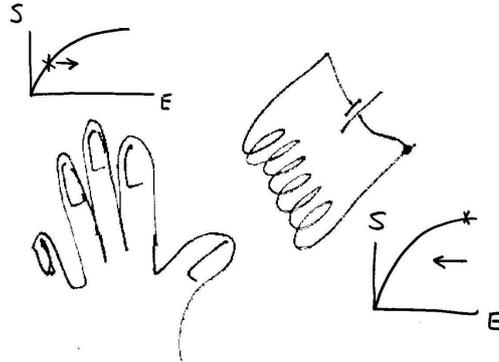


Abbildung 2.3: intuitives Konzept der Temperatur. Der Heizdraht gibt Energie ab, der Daumen nimmt es auf, bis beide Steigungen gleich sind.

Bei zwei identischen Untersystemen gibt das heißere Untersystem 2 Energie ab, das kühlere Untersystem 1 nimmt Energie auf, und sie treffen sich in der Mitte, siehe Abb. 2.2. Der Energiestrom sollte  $\sim T_2 - T_1$  sein, und lokal  $\sim \nabla T$ . Falls die zwei Systeme nicht identisch sind, gibt weiter der heißere Teil (zB Heizdraht) die Energie an den kühleren Teil (zB Daumen) ab. Das ist die Grundlage des intuitiven Konzeptes von der Temperatur, an die wir nun angeknüpft haben.

## 2.5 Druckgleichgewicht

Die Trennwand im System aus Abb.2.1 ist nun verschiebbar. Die Entropien der Teilsysteme lassen sich jetzt darstellen als

$$dS_i = \frac{1}{T_i} dE_i + \frac{P_i}{T_i} dV_i. \quad (2.25)$$

Für die Entropie des Gesamtsystems bedeutet dies

$$\begin{aligned} dS = dS_1 + dS_2 &= \frac{1}{T_1} \underbrace{(dE_1 + dE_2)}_{=0} + \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dE_2 \\ &+ \frac{P_1}{T_1} \underbrace{(dV_1 + dV_2)}_{=0} + \left( \frac{P_2}{T_2} - \frac{P_1}{T_1} \right) dV_2 \end{aligned} \quad (2.26)$$

Wieder gilt  $dE_1 = -dE_2$  und außerdem  $dV_1 = -dV_2$ . Im Gleichgewicht ist  $S$  maximal bezüglich  $E_2$  und  $V_2$ , also gilt

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2. \quad (2.27)$$

Aber was gilt, wenn die Wand nicht Wärme durchläßt? Etwa  $dE_2 = 0$  und

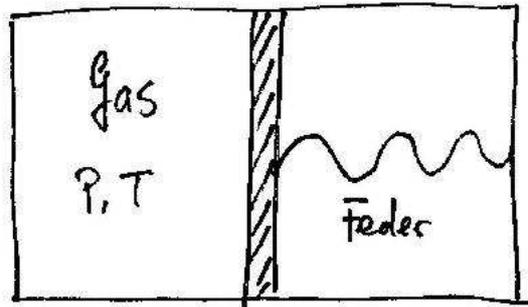


Abbildung 2.4: Druck versus Feder

deshalb  $P_2/T_2 = P_1/T_1$ ? Daß diese Antwort nicht in Ordnung ist, sieht man an der folgenden Überlegung: Ersetzt man Untersystem 2 durch eine Feder in Vakuum bei  $T_2 = 0$ , gilt  $dE_2 = T_2 dS_2 - f dX$ , oder  $dS_2 = \frac{1}{T_2} dE_2 + \frac{f}{T_2} dX$ . Und als Gleichgewichtsbedingung bekommt man  $P_1/T_1 = f/T_2 \rightarrow \infty$ , was nicht richtig sein kann. Tatsächlich ist die Energieveränderung bei der Verschiebung der Membran nicht null, sondern  $dE_2 = -P_2 dV_2$ . [Die Verschiebung ist *adiabatisch*, dh der Wärmeaustausch ist null,  $dS = 0$ . In Eq (2.25) eingesetzt, bekommt man  $dE = -PdV$ .] Die beiden nicht-verschwindenden Terme in Eq (2.26) ergeben

$$dS = (P_2 - P_1) dV_2 / T_1, \quad (2.28)$$

oder  $P_2 = P_1$ . Druck-Gleichgewicht gilt also auch ohne Temperatur-Ausgleich. Die intuitive Bedeutung vom Druck bekommt man über  $dV_2 = AdX$ , wo  $A$  die Fläche ist. In Eq (2.28) eingesetzt, und falls man  $P_2 = f/A$  nimmt, gilt  $P_1 = f/A$ , womit der Druck auf die Federkraft zurückgeführt wurde.

(An den entsprechenden Stellen in Callen wird argumentiert, daß diese – wegen des fehlenden Temperatur-Ausgleichs – keine thermodynamisch sinnvolle Fragestellung sei, mit Überschießen der Trennwand etc. Das ist nicht richtig.)

**Teilchen-Gleichgewicht** ist kein eigener Abschnitt mehr wert: Es ist einfach durch  $\mu_1 = \mu_2$  gegeben.

## 2.6 Energie-Minimierung

Wie oben dargelegt, läßt sich das Gleichgewicht als Zustand maximaler Entropie bei fester Energie darstellen. Es ist aber auch möglich, es als Zustand minimaler Energie bei fester Entropie zu sehen. Schreiben wir nun

$$dE_1 = T_1 dS_1 - P_1 dV_1 \quad (2.29)$$

$$dE_2 = T_2 dS_2 - P_2 dV_2 \quad (2.30)$$

$$dE = T_1(dS_1 + dS_2) + (T_2 - T_1)dS_2 - P_1(dV_1 + dV_2) - (P_2 - P_1)dV_2 \quad (2.31)$$

Also ist in der Tat  $T_2 = T_1$  falls Entropie-Austausch (oder Wärme-Austausch) stattfindet,  $dS_2 \neq 0$ . Unabhängig davon gilt  $P_1 = P_2$  falls Volumen-Austausch stattfindet,  $dV_2 \neq 0$  – auch wenn die Temperaturen verschieden sind.

Beide Operationen sind nicht äquivalent, aber infinitesimal ist erhaltene Energie  $dE = 0$  und Stationarität der Entropie  $dS = 0$  nicht zu unterscheiden vom umgekehrten Fall, erhaltene Entropie und Stationarität der Energie. Man kann die Labels austauschen, ohne die Algebra zu verändern, und die Gleichgewichtsbedingungen  $f = f^{eq}$  (zB  $T_1 = T_2$ ) bleiben die gleichen.

Das Problem läßt sich gut graphisch veranschaulichen, siehe Figur 2.5. Hier

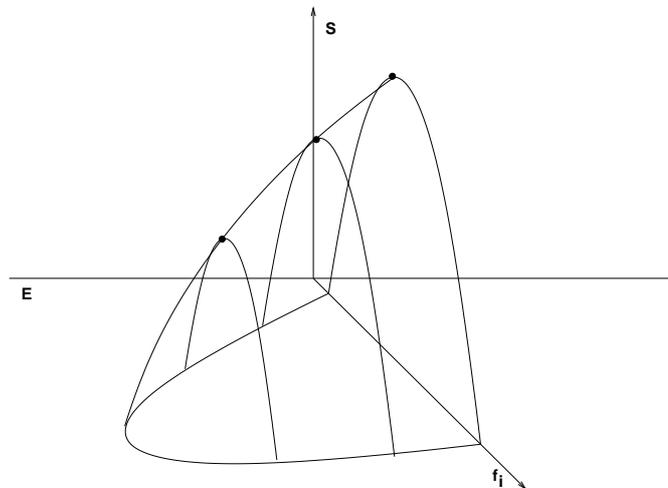


Abbildung 2.5:  $S$  maximal vs.  $E$  minimal

sind jeweils Flächen gleicher Energie angedeutet, auf denen man den Gleichgewichtswert von  $f_i$  bei maximaler Entropie findet. Genauso kann man natürlich auch bei Flächen gleicher Entropie den Gleichgewichtswert von  $f_i$  bei minimaler Energie finden. (Der Wert von  $f_i^{eq}$  bleibt allerdings nicht. Und wenn man mehr als die nur infinitesimale Betrachtung anstellt, wird der Unterschied ganz offensichtlich: Nimmt man den Schnittpunkt von der  $f$ -Achse mit dem Cockpit als Anfangspunkt, rutscht er für  $E = \text{const}$  hoch, und für  $S = \text{constant}$  nach links.)

Man bemerke, daß  $S(E, f_i^{eq})$  eine konkave Funktion ist – das und  $T > 0$  haben die Orientierung des Cockpits festgelegt. Für negative Temperaturen entspricht maximale Entropie einer maximaler Energie, siehe Abb. 2.6.

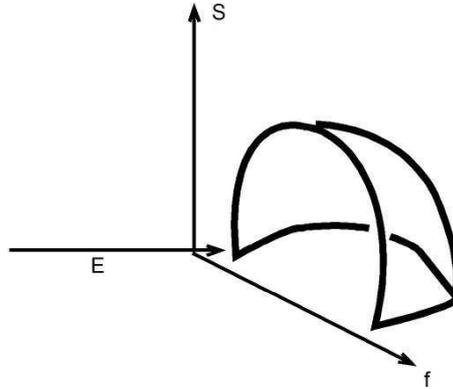


Abbildung 2.6:  $S$  maximal vs.  $E$  maximal, bei  $T < 0$

Eine Minimierung der Energie ist die einfachere Prozedur, weil die rechte Seite von Eq (2.5) aus experimentell unabhängigen Beiträgen besteht. Das ist wohl auch der Grund, weshalb der Ausdruck schon viel länger existiert.

## 2.7 Thermometer und Wärmebad

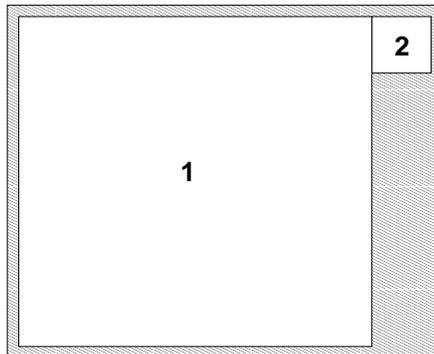


Abbildung 2.7: Thermometer

Abb. 2.7 zeigt ein Wärmebad (1) und ein Thermometer (2). Das viel größere System 1 überträgt dem kleinen System 2 ein wenig Entropie, die bereits ausreicht, das kleinen System soweit zu verändern, daß Temperatur-Gleichgewicht herrscht. Nachdem System 1 fast unverändert ist und seine Temperatur beibehält,

hat es praktisch dem System 2 seine Temperatur  $T_1$  aufgeprägt. Umgekehrt formuliert, mißt 2 die Temperatur von 1, ohne sie erheblich zu verändern. Quantitative gilt, die Endtemperatur  $T$  des Systems lautet (mit  $\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$ )

$$T = T_1 + \int \frac{\partial T}{\partial S_1} dS_1 \approx T_1 + \frac{\partial T}{\partial S_1} \Delta S_1 \quad (2.32)$$

$$= T_2 + \int \frac{\partial T}{\partial S_2} dS_2 \approx T_2 - \frac{\partial T}{\partial S_2} \Delta S_1, \quad (2.33)$$

wobei die jeweils rechten Ausdrücke nur für kleinen Entropieübertrag  $\Delta S_1$  gelten (reicht für qualitative Überlegung). Daraus folgen

$$\Delta S_1 = (T_2 - T_1) / \left( \frac{\partial T}{\partial S_1} + \frac{\partial T}{\partial S_2} \right), \quad (2.34)$$

$$T - T_1 = \frac{\partial T}{\partial S_1} \Delta S_1 = (T_2 - T_1) / \left( 1 + \frac{\partial T}{\partial S_2} / \frac{\partial T}{\partial S_1} \right), \quad (2.35)$$

$$T - T_2 = -\frac{\partial T}{\partial S_2} \Delta S_1 = (T_1 - T_2) / \left( 1 + \frac{\partial T}{\partial S_1} / \frac{\partial T}{\partial S_2} \right). \quad (2.36)$$

Falls  $\partial T / \partial S_2 \gg \partial T / \partial S_1$  (zB weil System 1 viel größer als System 2 ist, und  $S_1 \sim V_1 \gg S_2 \sim V_2$ ), ist wegen Eq (2.35)  $T - T_1 \ll T_2 - T_1$ , oder  $T \approx T_1$ , dh die Temperatur des Bades ändert sich fast nicht, während das Thermometer die Temperatur des Bades annimmt. Die Ungleichung  $\partial T / \partial S_2 \gg \partial T / \partial S_1$  stellt also sicher, System 1 ist groß genug, um als Bad zu fungieren, und System 2 ist empfindlich genug, als Thermometer zu dienen.

Bei der Messung der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  sind die Verhältnisse vollkommen analog – wie  $\partial T / \partial S_2$  soll nun  $\partial \mathbf{v} / \partial \mathbf{G}_2 = 1/M$  groß sein. Das heißt, ein Styroporkügelchen ist geeignet, die Fluidgeschwindigkeit zu messen, weil es diese am wenigsten verändert.

Druckmessungen:  $\partial P / \partial V_2$  groß bedeutet zB eine harte Feder. Die mißt den Druck, ohne diesen durch übermäßiges Nachgeben (beim Volumenaustausch) zu verändern. (Allerdings ist dann die Messung typischerweise ungenau.)

Messung des chemischen Potentials (anders wie beim Thermometer) nicht **universell**, da es verschiedene Teilchensorten gibt.

**E2** 19.10.06

## 2.8 Dichten als Variable

Ein homogenes System habe die Energie  $E(S, M, \mathbf{G}, V)$  ( $M \equiv mN$ ). Ein doppelt so großes System wird sowohl das Doppelte an  $S, M, \mathbf{G}, V$  haben, wie auch die doppelte Energie. Also können wir schreiben

$$\lambda E = E(\lambda S, \lambda M, \lambda \mathbf{G}, \lambda V). \quad (2.37)$$

Läßt man darauf die Ableitung  $\partial/\partial\lambda$  wirken, ergibt sich

$$E = \frac{\partial E}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial\lambda} + \frac{\partial E}{\partial(\lambda M)} \frac{\partial(\lambda M)}{\partial\lambda} + \dots$$

oder

$$E = TS + \mu M + \mathbf{v} \cdot \mathbf{G} - PV, \quad (2.38)$$

ein Ausdruck, der *Duhem-Gibbs Relation* heißt und dafür steht, daß die Variablen nicht unabhängig sind, denn es gibt eine Beziehung zwischen den *konjugierten Variablen*  $T, \mu, \mathbf{v}, P$ . [Bekommt man Eq (2.5), wenn man Eq (2.38) ableitet?] Nehmen wir  $\lambda = 1/V$ , und definieren wir

$$\varepsilon = \frac{E}{V}, \quad s = \frac{S}{V}, \quad \mathbf{g} = \frac{\mathbf{G}}{V}, \quad \rho = \frac{M}{V}, \quad (2.39)$$

folgt daraus

$$\varepsilon = E(s, \rho, \mathbf{g}, 1) \equiv \varepsilon(s, \rho, \mathbf{g}), \quad (2.40)$$

mit

$$T = \frac{\partial \varepsilon}{\partial s} = \frac{\partial E}{\partial S}, \quad \mu = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = \frac{\partial E}{\partial M}, \quad \mathbf{v} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{g}} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{G}}. \quad (2.41)$$

Also gilt

$$\boxed{d\varepsilon = Tds + \mu d\rho + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{g}}. \quad (2.42)$$

Wenn wir  $dE = d(\varepsilon \cdot V) = \varepsilon dV + Vd\varepsilon$ ,  $TdS = T(Vds + sdV) \dots$  in Eq (2.5) einsetzen, bekommen wir

$$d\varepsilon = Tds + \mu d\rho + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{g} + (Ts + \mu\rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g} - P - \varepsilon) dV/V.$$

Die Forderung,  $\varepsilon$  hänge (mit  $s, \rho, \mathbf{g}$  fest) nicht von  $V$  ab, führt dann zum gleichen Resultat. Die Duhem-Gibbs Relation läßt sich auch als

$$\text{mit } P + \varepsilon = Ts + \mu\rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g} \quad (2.43)$$

schreiben. Mit Eq (2.42) kombiniert, führt das auf

$$dP = sdT + \rho d\mu + \mathbf{g} \cdot d\mathbf{v}, \quad (2.44)$$

was  $P = P(T, \mu, \mathbf{v})$  bedeutet, mit  $\partial P/\partial T = s$ ,  $\partial P/\partial \mu = \rho$ ,  $\partial P/\partial \mathbf{v} = \mathbf{g}$ . Oder man kann schreiben

$$\nabla P = s\nabla T + \rho\nabla\mu + \mathbf{g} \cdot \nabla\mathbf{v}. \quad (2.45)$$

Man kann auch  $\lambda = 1/M$  setzen. Dann hat man Dichten pro Masseneinheit,  $e \equiv E/M$ ,  $\sigma \equiv S/M$  und  $\tilde{\mathbf{g}} \equiv \mathbf{G}/M (= \mathbf{v}?)$ , mit  $e = E(\sigma, 1, \tilde{\mathbf{g}}, 1/\rho) \equiv e(\sigma, \tilde{\mathbf{g}}, 1/\rho)$ . Und es gilt

$$de = Td\sigma - Pd(1/\rho) + \mathbf{v} \cdot d\tilde{\mathbf{g}}. \quad (2.46)$$

## 2.9 Zustandsgleichungen

### 2.9.1 Galilei-Transformation

Halten wir  $S, M, V$  fest, bleibt von Eq (2.5) nur  $dE = \mathbf{v} \cdot d\mathbf{G}$  übrig. In Anknüpfung an die Mechanik fordern wir andererseits, daß die Energie-Differenz zwischen einem Ruhesystem und einem bewegten (bzw. unter einer Galilei-Transformation, mit  $S, M, V$  fest)  $G^2/2M$  beträgt. Für  $M$  fest gilt aber

$$dE = d(G^2/2M) = (\mathbf{G}/M) \cdot d\mathbf{G}. \quad (2.47)$$

Also haben wir  $\mathbf{v} = \mathbf{G}/M$ , und entsprechend

$$\boxed{\mathbf{G} = M\mathbf{v} \quad \succ \quad \mathbf{g} \equiv \mathbf{G}/V = \rho\mathbf{v}, \quad \tilde{\mathbf{g}} \equiv \mathbf{G}/M = \mathbf{v}.} \quad (2.48)$$

Als nächstes überzeugen wir uns davon, daß die Temperatur und der Druck Galilei-invariante Größen sind, aber das chemische Potential keine ist,

$$\boxed{T = T_0, \quad \mu = \mu_0 - v^2/2, \quad P = P_0.} \quad (2.49)$$

$T_0, \mu_0, \varepsilon_0 \dots$  sind die Größen im Ruhesystem  $\mathbf{v} = 0$ , mit

$$d\varepsilon_0 = \mu_0 d\rho + T_0 ds. \quad (2.50)$$

( $\rho$  als eine Erhaltungsgröße und  $s = \ln g/V$  können sich durch eine Galilei-Transformation nicht verändern.) Da  $G^2/2MV = g^2/2\rho$ , gilt  $\varepsilon = \varepsilon_0 + g^2/2\rho$ , oder

$$d\varepsilon = d\varepsilon_0 + \left. \frac{\partial(g^2/2\rho)}{\partial \mathbf{g}} \right|_{\rho} \cdot d\mathbf{g} + \left. \frac{\partial(g^2/2\rho)}{\partial \rho} \right|_{\mathbf{g}} d\rho \quad (2.51)$$

$$= \mu_0 d\rho + T_0 ds + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{g} - (v^2/2) d\rho \quad (2.52)$$

$$= (\mu_0 - v^2/2) d\rho + T_0 ds + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{g}. \quad (2.53)$$

Ein Vergleich mit Eq (2.42) liefert die ersten zwei Beziehungen von Eq (2.49). Die dritte folgt direkt aus der Duhem-Gibbs Relation Eq (2.43),

$$P = -\varepsilon + \mu\rho + Ts + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g} \quad (2.54)$$

$$= -(\varepsilon_0 + \rho v^2/2) + (\mu_0 - v^2/2)\rho + T_0 s + \rho v^2 \quad (2.55)$$

$$= -\varepsilon_0 + \mu_0 \rho + T_0 s = P_0. \quad (2.56)$$

**2. Weg:** Mit  $\tilde{\mathbf{g}} = \mathbf{v}$ , gilt  $de = Td\sigma - Pd(1/\rho) + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{v}$ , oder

$$d(e - v^2/2) = Td\sigma - Pd(1/\rho). \quad (2.57)$$

Da  $e \equiv E/M$ , gilt  $e = e_0 + v^2/2$ , also

$$de_0 = T_0 d\sigma - P_0 d(1/\rho) = Td\sigma - Pd(1/\rho).$$

Das bedeutet sofort:  $T = T_0$ ,  $P = P_0$ . Die Beziehung  $\mu = \mu_0 - v^2/2$  kann man dann entweder mit Duhem-Gibbs bekommen, oder man definiert das Potential

$$d(\varepsilon - \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}) = Tds + \mu d\rho - \mathbf{g} \cdot d\mathbf{v}, \quad (2.58)$$

aus dem wir die Maxwell-Relation,

$$-\left. \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial \rho} \right|_v = \left. \frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{v}} \right|_\rho = \frac{\partial^2(\varepsilon - \mathbf{v} \cdot \mathbf{g})}{\partial \rho \partial \mathbf{v}}, \quad (2.59)$$

gewinnen. Da  $\mathbf{g} = \rho \mathbf{v}$ , gilt  $\partial \mu / \partial \mathbf{v} = -\mathbf{v}$ , oder  $\mu = \mu_0 - v^2/2$ .

Die Dichten-Potentiale  $\varepsilon, e \dots$  bedingen viele zusätzlichen Maxwell Relationen, zB  $\partial \mu / \partial s = \partial T / \partial \rho$ , oder  $\partial T / \partial \rho^{-1} = -\partial P / \partial \sigma$ .

## 2.9.2 Materialabhängige Zustandsgleichungen

Die ersten thermodynamischen Ableitungen (konjugierte Variable wie  $T, P, \mathbf{v}, \mu$ ) sind zustandsabhängige Größen. (Im Kontakt mit einem Wärmebad nimmt jedes System die Temperatur des Bades an.) Die zweiten Ableitungen (wieviel Energie aufgenommen werden muß, um die Badtemperatur zu erlangen) ist hingegen materialabhängig. Eq (2.57) zeigt, daß es (sogar für ein bewegtes System) nur 3 unabhängige Ableitungen gibt (2x diagonal-, 1x gekreuzt),

$$\left. \frac{\partial T}{\partial \sigma} \right|_\rho, \quad - \left. \frac{\partial P}{\partial \rho^{-1}} \right|_\sigma, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial \rho^{-1}} \right|_\sigma = - \left. \frac{\partial P}{\partial \sigma} \right|_\rho, \quad (2.60)$$

die als Funktion von  $\sigma, \rho$  den Unterschied zwischen isotropen Systemen (wie Luft, Wasser, Honig und flüssigem Blei) charakterisieren. Mit diesen 3 Größen bekommt man die explizite Form von  $e_0$ , und daher auch von  $e = e_0 + v^2/2$ ,  $\varepsilon = e\rho$  und  $E = eM$ . Die Diagonal-Ableitungen sind immer positiv (Beweis später). Wegen der mathematischen Analogie zur magnetischen Suszeptibilität werden diese Größen auch Suszeptibilitäten genannt.

**Beispiel:** Gegeben sei

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy,$$

mit  $\partial f / \partial x = y + 2x$ ,  $\partial f / \partial y = x$ . Was ist  $f$ ?

Antwort:  $f = \int (\partial f / \partial y) dy + g(x) = xy + g(x)$ . Da  $\partial f / \partial x = y + g' = y + 2x \implies g = x^2$ , und  $\boxed{f = xy + x^2}$ .

Nimmt man  $T, P$  als die unabhängigen Variablen, haben wir

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right|_P, \quad \left. \frac{\partial \rho^{-1}}{\partial P} \right|_T, \quad \left. \frac{\partial \rho^{-1}}{\partial T} \right|_P = - \left. \frac{\partial \sigma}{\partial P} \right|_T. \quad (2.61)$$

Diese Größen hängen mit der spezifische Wärme, der Kompressibilität und dem thermischen Expansions-Koeffizient eng zusammen: Je nach Meßvorschrift gibt es verschiedene spezifische Wärmen,

$$c_P \equiv \frac{T}{V} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{P,M} = \frac{1}{V} \left[ \frac{dQ}{dT} \right] = T\rho \frac{\partial \sigma}{\partial T} \Big|_P, \quad (2.62)$$

$$c_V \equiv \frac{T}{V} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V,M} = T\rho \frac{\partial \sigma}{\partial T} \Big|_\rho. \quad (2.63)$$

Auch die Kompressibilität gibt es (mindestens) zweifach,

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_{T,M} = -\rho \frac{\partial \rho^{-1}}{\partial P} \Big|_T, \quad (2.64)$$

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_{S,M} = -\rho \frac{\partial \rho^{-1}}{\partial P} \Big|_\sigma. \quad (2.65)$$

Man bemerke die Analogien  $T \leftrightarrow -P$ ,  $\sigma \leftrightarrow \rho^{-1}$  in  $de_0 = Td\sigma - Pd\rho^{-1}$ , woraus auch  $\kappa_T \leftrightarrow c_P/T$  und  $\kappa_S \leftrightarrow c_V/T$  folgen.

Der thermische Expansions-Koeffizient ist definiert als

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P,M} = \rho \frac{\partial \rho^{-1}}{\partial T} \Big|_P \quad (2.66)$$

$$= -\frac{1}{V} \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_{T,M} = -\rho \frac{\partial \sigma}{\partial P} \Big|_T. \quad (2.67)$$

Angenommen,  $c_P, c_V, \kappa_T, \kappa_S$  sind positiv (zeigen wir im nächsten Abschnitt), gilt

$$\boxed{c_P > c_V, \quad \kappa_T > \kappa_S.} \quad (2.68)$$

Denn mit Eq (2.14) haben wir

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} \Big|_\rho = \frac{\partial \sigma}{\partial T} \Big|_P + \frac{\partial \sigma}{\partial P} \Big|_T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_\rho.$$

Wir können hier eine Maxwell-Relation verwenden,

$$\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_\rho = \frac{\partial \sigma}{\partial \rho^{-1}} \Big|_T = \frac{\partial \sigma}{\partial P} \Big|_T \frac{\partial P}{\partial \rho^{-1}} \Big|_T.$$

Also ist

$$\frac{\partial \sigma}{\partial P} \Big|_T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_\rho = \frac{\partial \sigma}{\partial P} \Big|_T^2 \frac{\partial P}{\partial \rho^{-1}} \Big|_T < 0.$$

Das heißt  $c_P > c_V$ , und wegen der obigen Analogien auch  $\kappa_T > \kappa_S$ .

**E3** 25.10.2006

## 2.10 Vorzeichen der Suszeptibilitäten

### 2.10.1 Fluktuationen einer Variablen

Wir betrachten wieder das System von der Abb. 2.7: Wärmebad 1, kleines System 2, eine Wand, die nur Energie durchläßt. Im Gleichgewicht ist  $T_1 = T_2$ , eine Fluktuation aus dem Gleichgewicht hat die Energie von Eq (2.31), die für verschwindende  $dS_1 + dS_2$ ,  $dV_1$ ,  $dV_2$  sich auf

$$dE = (T_2 - T_1)dS_2 \quad (2.69)$$

reduziert. Nun gilt

$$T_2 = T + \frac{\partial T}{\partial S_2}dS_2 \approx T_1 + \frac{\partial T}{\partial S_2}dS_2. \quad (2.70)$$

[Das Minuszeichen im Vergleich zu Eq (2.33) kommt dadurch, daß hier  $T$  die Anfangs- und  $T_2$  die Endtemperatur ist.] Eingesetzt bekommen wir

$$dE = \frac{\partial T_2}{\partial S_2}(dS_2)^2. \quad (2.71)$$

Im Gleichgewicht ist die Energie minimal. Also muß die zusätzliche Energie bezüglich der Fluktuation  $dS_2$  positiv sein,  $\partial T_2/\partial S_2 > 0$ . Dann wird diese unterdrückt, und das Gleichgewicht ist stabil. Darüber hinaus kann das Vorzeichen der Suszeptibilität  $\partial T_2/\partial S_2$  (als ein gegebenes Material-Parameter) nicht davon abhängen, ob ein Bad angehängt ist. Also folgern wir in der Nähe des Gleichgewichts, aber sonst ganz allgemein

$$\boxed{\left. \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right|_{V,M} = \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_{V,M} > 0.} \quad (2.72)$$

Natürlich gilt dann auch  $\partial^2 \varepsilon/\partial s^2 = \partial T/\partial s > 0$ ,  $\partial^2 e/\partial \sigma^2 = \partial T/\partial \sigma > 0$ . Analog folgern wir, daß alle zweiten Diagonalableitungen positiv sind,

$$\boxed{\frac{\partial \mu}{\partial N}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial \rho}, \quad -\frac{\partial P}{\partial V}, \quad -\frac{\partial P}{\partial \rho^{-1}} > 0.} \quad (2.73)$$

Damit sind die in Abschnitt 2.9.2 gemachten Annahmen,  $c_P, c_V, \kappa_S, \kappa_T > 0$  bewiesen.

Hätten wir die Betrachtung in der entropischen Darstellung durchgeführt, hätten wir (weil  $S$  maximal ist) eine nach unten gestülpte Parabel gefordert, und Resultate wie

$$\boxed{\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon^2} = \frac{\partial(1/T)}{\partial \varepsilon} < 0, \quad \frac{\partial^2 s}{\partial \rho^2} = -\frac{\partial(\mu/T)}{\partial \rho} < 0,} \quad (2.74)$$

bekommen. Diese sind natürlich nicht unabhängig, aber mitunter nützlicher. [Die erste Ungleichung bedeutet, daß  $s(\varepsilon)$  bzw  $S(E)$  konkave Funktionen sind, vgl. Eq (2.24).]

## 2.10.2 Fluktuationen von 2 Variablen

Wir untersuchen nun die simultane Fluktuation von Druck und Temperatur. Eq (2.31) gibt

$$dE = (T_2 - T_1)dS_2 - (P_2 - P_1)dV_2, \quad (2.75)$$

die wieder positiv sein soll. Da  $T_1$  und  $P_1$  constant sind (Wärme- und Volumenbad), können wir um diese entwickeln,

$$T_2 = T_1 + \frac{\partial T}{\partial S_2}dS_2 + \frac{\partial T}{\partial V_2}dV_2, \quad (2.76)$$

$$P_2 = P_1 + \frac{\partial P}{\partial V_2}dV_2 + \frac{\partial P}{\partial S_2}dS_2. \quad (2.77)$$

Eingesetzt bekommen wir

$$dE = (dS_2, dV_2) \cdot \begin{pmatrix} \partial T/\partial S & \partial T/\partial V \\ -\partial P/\partial S & -\partial P/\partial V \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} dS_2 \\ dV_2 \end{pmatrix}. \quad (2.78)$$

Damit die Energie für beliebige Fluktuation  $dS_2, dV_2$  positiv bleibt, muß gelten:  $\partial T/\partial S > 0$ ,  $-\partial P/\partial V > 0$ , und

$$\boxed{\frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} \equiv \frac{\partial P}{\partial S} \frac{\partial T}{\partial V} - \frac{\partial T}{\partial S} \frac{\partial P}{\partial V} > 0.} \quad (2.79)$$

**Einschub:** Dies läßt sich so verstehen:

$$E = (x, y) \cdot \begin{pmatrix} a & b \\ b & c \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} > 0 \quad (2.80)$$

für beliebige  $x, y$  ist dann gegeben, wenn  $E/y^2 = az^2 + c + 2bz > 0$  ist, mit  $z = x/y$ .  $E/y^2$  ist für  $a > 0$  eine nach oben geöffnete Parabel. Sie hat nur positive Werte, wenn sie keine Nullstelle hat, oder  $ac > b^2$ .

Es ist systematischer, die Stabilitäts-Bedingungen für zwei Variable als

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0 \quad (2.81)$$

zu schreiben, wobei die Variablen natürlich beliebig ausgetauscht werden können. Man bemerke, daß die drei Bedingungen nicht unabhängig sind: Zum Beispiel wenn die zweite und dritte Größen positiv sind, muß auch die erste (also  $\partial^2 E/\partial S^2$ ) größer null sein. Man kann auch die Bedingungen in der Energiedichte formulieren, zB

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial s^2}, \quad \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho^2}, \quad \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial s^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho^2} - \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial s \partial \rho} \right)^2 > 0 \quad (2.82)$$

oder eben

$$\frac{\partial T}{\partial s}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial \rho}, \quad \frac{\partial(T, \mu)}{\partial(s, \rho)} > 0. \quad (2.83)$$

Es gibt weitere Beziehungen für 3,4... gleichzeitige Fluktuationen, aber das ist jetzt nur noch (häßliche) Algebra. Im Prinzip müssen nur alle Eigenwerte der (symmetrischen) Matrix der 2. Ableitungen positiv sein.

# Kapitel 3

## Inhomogene Systeme

### 3.1 Dynamik

#### 3.1.1 Lokales Gleichgewicht

Nach einer externen Störung sind alle Freiheitsgrade erstmal angeregt. Nach einer bestimmten Zeit  $\tau$  sind die meisten wieder im *lokalen Gleichgewicht*. Das heißt, die (ausreichend makroskopischen) Volumenelemente sind in dem Gleichgewicht, das durch die lokalen Werten von Erhaltungsgrößen (Energie, Dichte...) charakterisiert werden,  $f_i(\mathbf{r}, t) = f_i^{eq}[\rho(\mathbf{r}, t), \varepsilon(\mathbf{r}, t), \mathbf{g}(\mathbf{r}, t)]$ , und

$$s(\mathbf{r}, t) = s[\rho(\mathbf{r}, t), \varepsilon(\mathbf{r}, t), \mathbf{g}(\mathbf{r}, t), f_i^{eq}]. \quad (3.1)$$

Statt  $10^{23}$  Freiheitsgrade brauchen wir uns also nur um diese 5 Felder kümmern

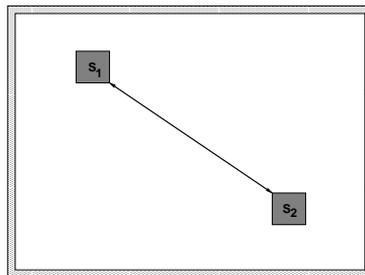


Abbildung 3.1: lokales Gleichgewicht

(die sich im Gleichgewicht auf maximal 11 Zahlen reduzieren – wegen Drehimpuls und Booster, cf Abschnitt 3.1.3). Die Bewegungsgleichungen dieser Felder beschreiben die Dynamik der Herstellung des globalen Gleichgewichtes durch Transport von Erhaltungsgrößen wie Energie, Dichte, usw. Dieses System an Gleichungen wird häufig als die *Hydrodynamische Theorie* bezeichnet. Sie ist nur

gültig auf großen Zeit- und Raumskalen, dh. für kleine Frequenzen  $\omega$  und Wellenvektoren  $q$  der Erhaltungsgrößen,

$$\omega\tau \ll 1, \quad q\xi \ll 1. \quad (3.2)$$

Die erste Gleichung besagt einfach, daß das lokale Gleichgewicht abgewartet werden muß, das sich erst nach  $\tau$  einstellt. Die zweite hat zwei Ursachen: Die triviale ist, daß das infinitesimale Volumenelement hinreichend makroskopisch sein muß, um ein Gleichgewicht definieren zu können. Also ist  $\xi$  die minimale Linear-Ausdehnung eines Volumenelements, in dem ein Gleichgewicht definiert werden kann. Die zweite Ursache hat mit der ersten Gleichung zu tun. Die Dauer des Transports ( $1/\omega$ ) wächst mit dem Transportweg ( $1/q$ ). Also hängen  $\omega$  und  $q$  von einander ab. Eine typische Beziehung ist die einer Diffusions-Gleichung,  $|\omega(q)| = Dq^2$  (vergleiche Abschnitt 3.4). Eine obere Schranke für die Frequenz,  $\omega\tau \ll 1$ , beinhaltet also auch eine für den Wellenvektor,  $Dq^2\tau \ll 1$ , dh.  $q^2\xi^2 \ll 1$  mit

$$\xi = \sqrt{D\tau}. \quad (3.3)$$

$\xi$  ist die Transport-Entfernung, die das System in der Zeit  $\tau$  schafft. Wenn sich das lokale Gleichgewicht nach der Zeit  $\tau$  einstellt, sind die Erhaltungsgrößen auf dem Radius von  $\xi$  auch egalisiert. Also legt Eq (3.3) die untere Grenze für die Auflösung oder Pixelgröße der hydrodynamischen Felder fest, siehe Abb. 3.2.

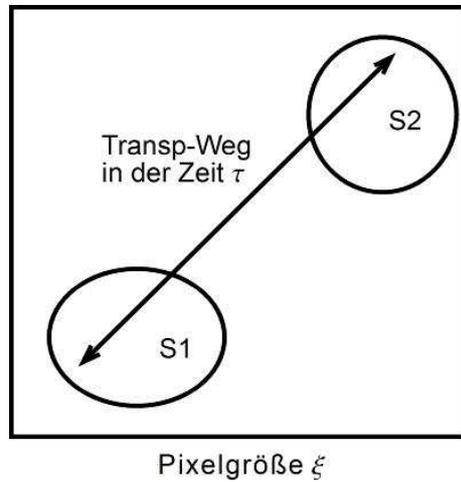


Abbildung 3.2: Räumliche Auflösung der hydrodynamischen Theorie

Den gleichen Sachverhalt kann man sich in verdünnten Systemen alternativ wie folgt klar machen: In diesen Systemen sind die Begriffe mittlere Stoßzeit  $\tau_c$  und mittleren freien Weglänge  $\xi_f = v\tau_c$  nützlich. Lokales Gleichgewicht herrscht für  $\omega\tau_c \ll 1$  und  $q\xi_f \ll 1$ . Die übliche Abschätzung des Diffusionskoeffizienten

in verdünnten Systemen ist  $D = v^2\tau_c$ , oder  $\xi_f = v\tau_c = \sqrt{D\tau_c}$ . Also kann man  $\tau = \tau_c$ ,  $\xi = \xi_f$  identifizieren.

Es ist klar: Je höher die Transport-Geschwindigkeit oder Diffusionskoeffizient  $D$ , desto größer ist die hydrodynamische Pixelgröße des Systems. Wenn diese Geschwindigkeit bzw  $D$  aber – auch wenn nur in einer Richtung – abnormal klein ist, können (fast) mikroskopisch kleine, aber hydrodynamisch beschreibbare Strukturen existieren. Ein Beispiel ist der Temperatur-Sprung (also eine Diskontinuität in einem hydrodynamischen Feld) an flüssig-festen Grenzflächen (Kapitza-Widerstand, siehe Abb. 3.3. Kapitza erhielt den Nobelpreis vom 1978.) Je steiler die Steigung der Temperatur, desto kleiner ist der Wärme-Diffusionskoeffizient. An der Grenzfläche ist sie praktisch null. Entsprechend verschwindet die Pixel-Ausdehnung in dieser Richtung.

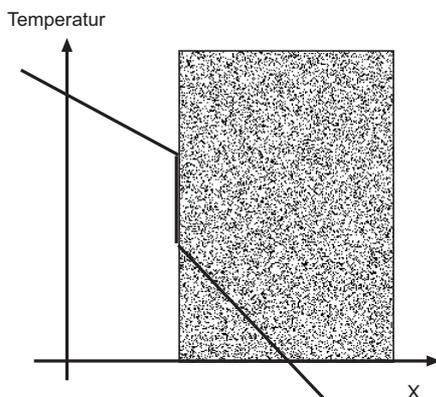


Abbildung 3.3: Wärmetransport durch eine flüssig-feste Grenzfläche

### 3.1.2 Kontinuitätsgleichungen

Wir werden hier eine einfache, teilweise an die Plausibilität appellierende Herleitung der Bewegungsgleichungen der fünf Erhaltungsgrößen präsentieren. (Eine strenge Herleitung gibt es später, im Kapitel 8.) Wie die meisten von Ihnen bereits wissen, gehorcht die Dichte der Kontinuitätsgleichung

$$\dot{\rho} = -\nabla \cdot \mathbf{j} = -\nabla_i j_i, \quad \mathbf{j} = \rho \mathbf{v}. \quad (3.4)$$

(Wir verwenden hier die Einstein'sche Summen-Konvention, und summieren über all doppelt vorkommenden Indizes,  $\nabla_i j_i \equiv \sum_i \nabla_i j_i$ .) Integrieren wir diese Gleichung über ein beliebiges, aber zeitlich konstantes Volumen,

$$\frac{d}{dt} \int \rho d^3r = \int \dot{\rho} d^3r = - \int \nabla_i j_i d^3r = - \oint j_i dA_i,$$

sehen wir, daß sich die Masse im Volumen nur dadurch ändern kann, wenn der Strom  $\mathbf{j}$  (als eine lokale Funktion der thermodynamischen Variablen) die Masse durch die gegebene Oberfläche führt. Da das für alle Erhaltungsgrößen gilt, müssen die Bewegungsgleichungen für  $\varepsilon$  und  $\mathbf{g}$  die gleiche Struktur besitzen,

$$\dot{\varepsilon} + \nabla_j Q_j = 0, \quad (3.5)$$

$$\dot{g}_i + \nabla_j \pi_{ij} = 0. \quad (3.6)$$

(Die Impulserhaltung gilt komponentenweise, und Eq (3.6) ist für  $i = 1, 2, 3$  jeweils eine Kontinuitätsgleichung.) Da die Entropie keine Erhaltungsgröße ist, schreiben wir

$$\dot{s} + \nabla_j f_j = R/T, \quad (3.7)$$

wo  $R/T > 0$  eine Quelle darstellt, die sicher stellt, daß die  $S = \int \text{sd}^3r$  immer größer wird. ( $R/T < 0$  wäre eine Senke.)

E4 26.10.2006

**Lokalität der Ströme:** Wir nehmen ein beliebiges Vektorfeld  $\mathbf{h}$ , das keine Erhaltungsgröße ist, und zerlegen  $\dot{\mathbf{h}}$  in zwei Anteile,  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{B}$ , wo der erste wirbelfrei und der zweite quellfrei ist,  $\nabla \times \mathbf{E} = 0$ ,  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ . Das ist immer möglich, falls  $\mathbf{h}$  im Unendlichen schnell genug verschwindet.

Die zwei anderen Ableitungen nennen wir Dichte und Strom,  $\nabla \cdot \mathbf{E} = \nabla \cdot \dot{\mathbf{h}} \equiv \rho$ ,  $\nabla \times \mathbf{B} = \nabla \times \dot{\mathbf{h}} \equiv \mathbf{j}$ . Nun kann man die Größe  $\dot{\mathbf{h}}$  (mit  $\mathbf{E} = \nabla\Phi$ ,  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ ) als

$$\dot{h}_i = E_i + B_i = \nabla_j (\Phi \delta_{ij} + \epsilon_{ijk} A_k)$$

schreiben. Ist  $\mathbf{h}$  nun doch erhalten, mit dem Strom  $-\hat{\pi}_{ij} = \Phi \delta_{ij} + \epsilon_{ijk} A_k$ , vergleiche Eq (3.6)? Die Antwort ist NEIN. Und der Grund ist, der Strom  $\hat{\pi}_{ij}$  ist keine lokale Funktion von  $\mathbf{h}$ ,  $\nabla \mathbf{h} \dots$ . Denn statt  $\hat{\pi}_{ij}(r, t) = \hat{\pi}_{ij}[h_i(r, t), \nabla_i h_j(r, t) \dots]$  gilt

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \text{d}r' = \int \frac{\nabla' \cdot \dot{\mathbf{h}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \text{d}r',$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \int \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \text{d}r' = \int \frac{\nabla' \times \dot{\mathbf{h}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \text{d}r',$$

und die Kenntnis von  $\dot{\mathbf{h}}$  im ganzen Raum ist nötig, um so einen „Strom“ (Zeitpunkt für Zeitpunkt) zu konstruieren. Das ist immer möglich, und impliziert keine Erhaltung.

Im folgenden werden wir die Dissipation fürs erste vernachlässigen,  $R \equiv 0$ , und nehmen plausiblerweise an, daß erstens der Entropiestrom sich wie der Dichtestrom schreiben läßt,

$$\mathbf{f} = s\mathbf{v}, \quad (3.8)$$

und zweitens, daß eine „verschmierte“ Newton'sche Bewegungsgleichung,

$$\int \rho \frac{\text{d}}{\text{d}t} \mathbf{v} \text{d}^3r = - \oint P \text{d}\mathbf{A} \quad (3.9)$$

mit dem Druck  $P$  als der Flächenkraftdichte, gilt. Wir können die rechte Seite auch als  $-\int \nabla P d^3r$  schreiben, und da das Integral beliebig ist, es weglassen,

$$\rho(\dot{v}_i + v_j \nabla_j v_i) = -\nabla_i P. \quad (3.10)$$

**Substantielle Ableitung:** *In einer Feldtheorie wie der Hydrodynamik wirkt die zeitliche Ableitung auf die Variable in einem festen Raumpunkt,  $\dot{\rho} \equiv \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t)$  für  $\mathbf{r}$  fest. Wenn wir die zeitliche Ableitung einer Variablen in einem mit  $\mathbf{v}$  bewegten Punkt berechnen wollen, müssen wir die substantielle Ableitung (oder materielle Ableitung)*

$$\frac{d}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \quad (3.11)$$

verwenden, weil der zweite Term,  $\mathbf{v} \cdot \nabla \rho = \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t}$  die Verrückung von  $\mathbf{r}$  mit  $\mathbf{v}$  berücksichtigt. Bei der Newton'schen Bewegungsgleichung wird die Beschleunigung eines bewegten Teilchens berechnet, und diese gleich der Kraft gesetzt. Also haben wir in Eq (3.9) die substantielle Ableitung verwendet.

Addieren wir zu Eq (3.10) eine Null,

$$0 = v_i [\dot{\rho} + \nabla_j (\rho v_j)],$$

ergibt sich die Impulserhaltung, die Euler Gleichung genannt wird,

$$\dot{g}_i + \nabla_j (g_i v_j + P \delta_{ij}) = 0, \quad (3.12)$$

mit dem Spannungstensor  $\pi_{ij} = g_i v_j + P \delta_{ij}$ , gültig für den dissipationsfreien Grenzfall. (Man bemerke die Analogie zwischen  $g_i v_j$  und  $\rho v_j$  oder  $sv_j$ .) Der Spannungstensor  $\pi_{ij}$  kann im allgemeinen viel komplizierter sein als hier angegeben. Aber wir können ihn immer als eine „Oberflächenkraftdichte“ interpretieren, weil diese Größe die Impulsdichte verändert<sup>1</sup> Die Gesamtkraft auf ein Volumen kann man als

$$\int \dot{g}_i d^3r = \frac{d}{dt} G_i = - \int \nabla_j \pi_{ij} d^3r = - \oint \pi_{ij} dA_j \quad (3.13)$$

ausdrücken, wobei der erste Index  $i$  in die Krafrichtung zeigt, und der zweite  $j$  entlang der Normalen der Angriffsflächen, siehe Abb. 3.4.

---

<sup>1</sup>Ein Zitat zu dem Problem, daß Kraft eigentlich ein mikroskopische Konzept ist, und makroskopisch irreführend sein kann: *consider the hydrodynamic theory for ordinary fluids, such as water or air, in the absence of fields. It consists of a set of partial differential equations including the Navier-Stokes equation. By solving these equations with the appropriate initial and boundary conditions, one is in principle able to predict any experimental outcome – say the trajectory of an airplane – without ever the need to introduce the concept of force. For the convenience of reasoning and arguing, however, we do label certain terms as force densities: in the differential equations, boundary conditions, or the solution under consideration. As a result, these forces depend on the context and geometry – take for instance the form of the airfoil and the associated lift.*

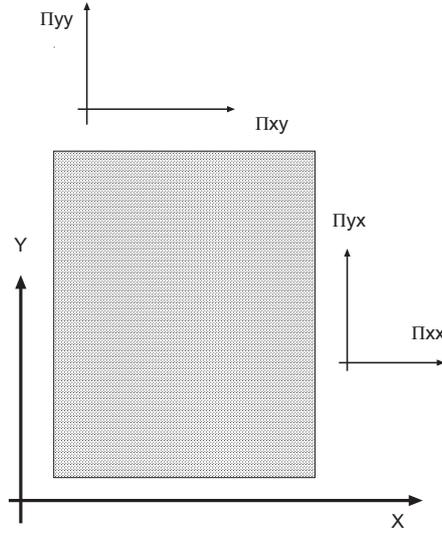


Abbildung 3.4: Tensor  $\pi_{ij}$ , die kleinen Pfeile zeigen in die Richtung der Kraft.

Um den Energiestrom  $Q_i$  zu bekommen, leiten wir  $\varepsilon$  [aus Eq (2.42)] nach der Zeit ab und setzen das Resultat gleich  $-\nabla_i Q_i$ ,

$$\begin{aligned}
 \dot{\varepsilon} &= T\dot{s} + \mu\dot{\rho} + v_i\dot{g}_i \stackrel{!}{=} -\nabla_i Q_i & (3.14) \\
 &= -T\nabla_i(sv_i) - \mu\nabla_i(\rho v_i) - v_i\nabla_j(g_j v_j) \\
 &\quad -v_i(s\nabla_i T + \rho\nabla_i \mu + g_i\nabla_i v_j) \\
 &= -\nabla_i(sT + \mu\rho + \mathbf{g} \cdot \mathbf{v})v_i,
 \end{aligned}$$

[Für das dritte Gleichheitszeichen wurde Eq (2.45) verwendet.] Also haben wir

$$Q_i = (sT + \mu\rho + \mathbf{g} \cdot \mathbf{v})v_i = (\varepsilon + P)v_i. \quad (3.15)$$

Der Term  $\varepsilon v_i$  ist wieder ganz analog zu dem Dichtestrom  $\rho v_i$ .

E4 28.10.2003

### 3.1.3 Die Erhaltung von Drehimpuls und Booster

Sowohl der Drehimpuls  $\mathbf{L} = \int \mathbf{r} \times \mathbf{g}$  wie der Booster  $\mathbf{B} = \int (\rho \mathbf{r} - \mathbf{g}t)$  sind lokale Erhaltungsgrößen. Die eine folgt aus der Rotations-Invarianz, die andere aus der Galilei-Invarianz. Relativistisch sind beide eng verknüpft:  $\mathbf{B}$  ist die nullte Komponente des 4-Drehimpulses und deren Erhaltung eine Folge der Lorentz-Invarianz:  $\ell^{\alpha,\beta} = x^\alpha g^\beta - x^\beta g^\alpha$ ,  $x^\alpha = (ct, \mathbf{r})$ ,  $g^\alpha = (\varepsilon/c \approx \rho c, \mathbf{g})$ . Wenn die Erhaltung des Drehimpulses in allen Bezugssystemen gilt, ist klar, daß auch die nullte Komponente erhalten ist, weil diese in einer Lorentz-Transformation mit den anderen drei mischt.

Wenn wir die lokale Erhaltung von Masse und Impuls voraussetzen,

$$\dot{\rho} + \nabla_j j_j = 0, \quad \dot{g}_i + \nabla_j \pi_{ij} = 0,$$

und die von  $\mathbf{L} = \int \boldsymbol{\ell}$  und  $\mathbf{B} = \int \mathbf{b}$  fordern, finden wir

$$\begin{aligned} \dot{\ell}_m &= (\mathbf{r} \times \dot{\mathbf{g}})_m = \epsilon_{mki} r_k \dot{g}_i = -\epsilon_{mki} r_k \nabla_j \pi_{ij} \\ &= -\nabla_j [\epsilon_{mki} r_k \pi_{ij}] + \epsilon_{mki} \pi_{ik}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \dot{b}_i &= \dot{\rho} r_i - \dot{g}_i t - g_i = -r_i \nabla_j j_j + t \nabla_j \pi_{ij} - g_i \\ &= \nabla_j (t \pi_{ij} - r_i j_j) + j_i - g_i, \end{aligned} \quad (3.17)$$

und schließen, daß  $\epsilon_{mki} \pi_{ik}$  und  $j_i - g_i$  verschwinden müssen. Das bedeutet, der Spannungstensor ist symmetrisch und der Massenfluß durch die Impulsdichte gegeben,

$$\boxed{\pi_{ij} = \pi_{ji}, \quad \mathbf{j} = \mathbf{g}.} \quad (3.18)$$

Diese zwei Eigenschaften sind in Eqs (3.12,3.4) bereits implementiert. Sie sind aber viel allgemeiner als die Euler-Gleichungen.

### 3.1.4 Gravitation

Um Gravitation zu beschreiben, müssen wir berücksichtigen, daß der Impuls nicht mehr erhalten ist, und Eq (3.12) eine Quelle erhält,

$$\dot{g}_i + \nabla_j \pi_{ij} = -\rho \nabla_i \phi. \quad (3.19)$$

$\phi$  ist das Gravitationspotential,  $\phi = \mathcal{G}z$  auf der Erdoberfläche (mit  $\mathcal{G}$  die Gravitationskonstante). Der Energiestrom wird mit verändert: Die Rechnung, die zu Eq (3.14) geführt hat, bekommt einen zusätzlichen Term,

$$\dot{\varepsilon} = \dots + v_i \dot{g}_i = \dots + v_i (-\rho \nabla_i \phi),$$

den man nicht in das  $Q_i$  hineinziehen kann. Also haben wir

$$\dot{\varepsilon} + \nabla \cdot (\varepsilon + P)\mathbf{v} = -v_i \rho \nabla_i \phi. \quad (3.20)$$

Auch die Energie scheint nicht mehr erhalten zu sein.

Zum Konsistenzcheck betrachten wir einen Holzblock, und integrieren Eqs (3.19,3.20) über ein Volumen, das leicht über den Block hinaus geht und mit dem Block fällt. Nun können  $\int \nabla_i Q_i d^3r$ ,  $\int \nabla_j \pi_{ij} d^3r$  in Flächenintegrale umgeschrieben werden, und da  $Q_i, \pi_{ij}$  an der Oberfläche null sind, verschwinden ihre Beiträge. Unter der Annahme, daß  $\mathbf{v}, \nabla_i \phi = \mathcal{G}$  räumlich konstant sind, erhalten wir

$$\dot{G}_i = \frac{d}{dt} \int g_i d^3r = -\mathcal{G} \int \rho d^3r = -M\mathcal{G} \delta iz, \quad (3.21)$$

$$\dot{E} = \frac{d}{dt} \int \varepsilon d^3r = v_z M\mathcal{G}. \quad (3.22)$$

[Man kann natürlich von Eq (3.21) ausgehen, um Eq (3.19) zu bekommen.]

Tatsächlich muß die totale Energie,  $\varepsilon^{\text{tot}} = \varepsilon_0 + \rho\phi(z)$ , auch in Anwesenheit der Gravitation eine lokale Erhaltungsgröße sein – man denke an ein Pendel, dessen Gesamtenergie  $E^{\text{tot}} = E + E^{\text{pot}}$  erhalten ist. Das gilt auch für zwei (oder viel mehr) Pendel, die ab und zu elastisch kollidieren. (Voraussetzung ist nur, daß das Potential  $\phi$  zeitunabhängig ist,  $\partial\phi/\partial t = 0$ .) Das ist in der Tat so. Um uns davon zu überzeugen, addieren wir eine null,  $-\phi[\dot{\rho} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{v})]$ , zu Eq (3.20). Da  $\dot{\phi} = 0$ , lautet die Gleichung nun

$$\dot{\varepsilon}^{\text{tot}} + \nabla \cdot [(\varepsilon^{\text{tot}} + P)\mathbf{v}] = 0. \quad (3.23)$$

Von den vielen Freiheitsgraden eines makroskopischen Systems gibt es nur ganz wenige, die eine *hydrodynamische* Dispersions-Relation haben,  $\omega(k) \rightarrow 0$  für  $k \rightarrow 0$ , wo  $\omega, k$  die Frequenz und Wellenvektor der Variablen sind, siehe Fig. 3.5. Zu diesen gehören die Erhaltungsgrößen, weil die Kontinuitäts-Gleichungen nach einer Fourier Transformation die Gestalt  $-\omega\delta x_i - kQ_i(x_j)$  haben, mit  $x_i$  eine Erhaltungsgröße, und  $Q_i(x_j)$  der entsprechende Fluß. Es lohnt sich also, diese genau zu kennen.

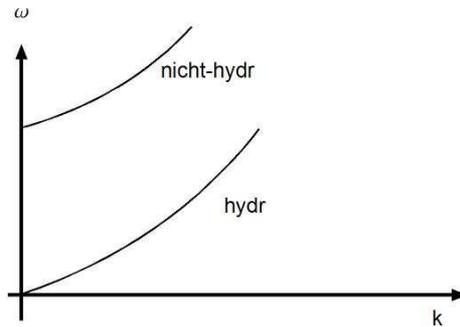


Abbildung 3.5: eine hydrodynamische Dispersionsrelation.

### 3.1.5 Randbedingungen

In der Mathematik stellen Randbedingungen Zusatz-Information dar: Differentialgleichungen liefern eine Schar von möglichen Lösungen, typischerweise in einem beschränkten Raumbereich – außerhalb dessen die Gleichungen nicht gültig sind. Aus diesen selektieren die Randbedingungen eine spezielle Lösung. In einem gewissen Sinne definieren also Randbedingungen den Einfluß, der von außerhalb kommt. In der Physik ist die Situation häufig anders. Hier gelten viele Gleichungen nicht nur in dem betrachteten Raumbereich, sondern auch außerhalb. Und obwohl sie direkt an dem Rand (zB wegen Singularitäten) nicht gelten, kann man doch *Anschlußbedingungen* aus den Bewegungsgleichungen herleiten.



Abbildung 3.6: eine infinitesimal flache Box an einer Grenzfläche

Ein bekanntes Beispiel sind die Maxwell'schen Gleichungen, aus denen man über Flächen-Integration infinitesimal flacher Boxen oder Linien-Integration von unendlich schmalen Rechtecken die Anschluß-Bedingungen  $\Delta E_t, \Delta H_t, \Delta D_n, \Delta B_n = 0$  erhält. ( $\Delta$  denotiert die Differenz der folgenden Größe über die Grenzfläche; die Subskripte  $t, n$  bezeichnen sich auf die – bzgl der Grenzfläche – normale und tangentialen Komponenten.)

Wenn wir das gleiche mit Massen-Erhaltung, Eq (3.4), machen, siehe Fig. 3.6, integrieren wir über die zwei langen Seiten des Rechtecks (die aber Flächen darstellen sollen), und bekommen  $j_n^1 - j_n^2 = 0$ , dh die Stetigkeit der Normalkomponente des Massenstromes,  $\Delta j_n = 0$ . Das können wir offensichtlich mit allen Kontinuitätsgleichungen machen, jeweils mit dem Resultat, daß die Normalstromkomponenten von Massen, Energie und Impuls stetig sind,

$$\Delta j_n, \Delta Q_n, \Delta \pi_{in} = 0. \quad (3.24)$$

Bei der Entropie ist die Sache subtiler, weil der Beitrag von  $R$  häufig singulär ist. Wir werden den Fall später gesondert betrachten. Andererseits bleibt der Impulsstrom trotz Gravitation stetig:  $0 = \int d^3r (\dot{g}_i + \rho \nabla_i \phi + \nabla_j \pi_{ij}) = \int d^3r (\dot{g}_i + \rho \nabla_i \phi) + \oint dA_j \pi_{ij} = A \Delta \pi_{in}$ .

## 3.2 Globales Gleichgewicht

Im Abschnitt 3.1.1 haben wir Eqs (2.42, 2.43, 2.45) verwendet, und uns dabei auf das lokale Gleichgewicht berufen. Der Herleitung (Kap. 2.8) nach gelten diese aber augenscheinlich nur für homogene Systeme. Tatsächlich aber gelten diese ganz allgemein, während Eq (2.5) auf homogene Systeme beschränkt ist. (Wir haben nur deren Äquivalenz für den homogenen Fall gezeigt.)

Der Grund ist der Term  $dE = -PdV \dots$ , der klar vorschreibt, daß die Energie einer Volumen-Veränderung gleich bleibt, unabhängig davon, wie die einhergehende Formveränderung ist. Das kann offensichtlich nur für „strukturlose“, homogene

Systeme richtig sein. Im globalen Gleichgewicht ist das System häufig homogen, dann gilt Eq (2.5). Wenn das System jedoch nicht homogen ist (Grund: Rotation, Gravitation, elektromagnetische Felder), gibt es dafür eine Verallgemeinerung.

Wir hätten konsequenterweise mit Eq (2.42) anfangen sollen, dh  $s$  als Funktion von erhaltenen Dichten  $\rho, \varepsilon, \mathbf{g}$ ... postulieren, um die Duhem-Gibbs Relation, Eq (2.43), (oder deren Verallgemeinerung) für nicht-homogene Systeme herzuleiten. Das wäre von Anfang an der richtige Standpunkt, und das Volumen wäre gar nicht neben den Erhaltungsgrößen als Variable aufgetreten. Dieser allgemeine Startpunkt ist insbesondere wegen der Verallgemeinerung auf das lokale Gleichgewicht, Eq (3.1), wichtig. Auch wenn der Weg (wie wir bald sehen werden) ein wenig mühselig ist, müssen wir ihn nun begehen.

### 3.2.1 System in Ruhe

Wir fangen mit Eq (2.42) an, addieren die Gravitationsenergie  $\rho\phi$  hinzu, nennen aber die totale Energie  $\varepsilon$ , ohne das Superskript <sup>tot</sup>, weil dies ja die erhaltene Energie ist, und schreiben

$$d\varepsilon = Tds + (\mu + \phi)d\rho + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{g} + \rho d\phi. \quad (3.25)$$

Wir setzen hier  $\mathbf{v} = 0$ , weil wir ein Ruhesystem betrachten. Nun verlangen wir, daß die Gesamtenergie unter den Zwangsbedingung konstanter Entropie und Masse minimal ist,

$$\int \varepsilon d^3r = \min, \quad \int s d^3r, \quad \int \rho d^3r = \text{const}. \quad (3.26)$$

Mit  $T_L, \mu_L$  als zwei konstanten Lagrange-Parametern schreibt sich die Forderung als

$$\delta \left( \int \varepsilon d^3r - T_L \int s d^3r - \mu_L \int \rho d^3r \right) = 0. \quad (3.27)$$

Setzen wir Eq (3.25) ein, mit  $\delta\phi = 0$  (das Gravitationspotential ist gegeben und kann nicht variiert werden), bekommen wir

$$\int (T - T_L)\delta s d^3r + (\mu + \phi - \mu_L)\delta\rho d^3r = 0, \quad (3.28)$$

und folgern, daß  $T = T_L$ ,  $\mu + \phi = \mu_L$  konstant sind. Wir können diese Gleichgewichtsbedingung lokal formulieren,

$$\nabla T = 0, \quad \nabla(\mu + \phi) = 0. \quad (3.29)$$

Um einen Ausdruck für den Druck  $P$  zu bekommen, betrachten wir die Gesamtenergie  $E$ ,

$$\delta E = \delta \int \varepsilon d^3r = \int \delta\varepsilon d^3r + \int \varepsilon \delta(d^3r). \quad (3.30)$$

Den letzten Term beschreibt die Veränderung des Volumens. Ihn können wir

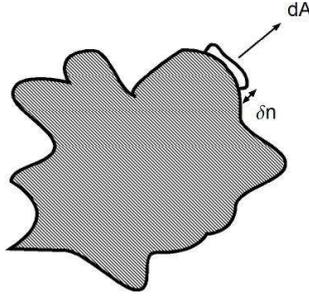


Abbildung 3.7: das Element  $\delta n$  des Linien-Integrals entlang der Flächennormalen von  $\delta A$

als  $\oint \varepsilon \delta n dA$  schreiben, wobei  $\delta n$  ein Element des Linien-Integrals entlang der Flächennormalen von  $\delta A$  ist. Diese geometrische Beziehung (siehe Fig. 3.7),

$$\delta V = \delta \int d^3r = \delta n dA, \quad (3.31)$$

gilt unabhängig von der Variablen  $\varepsilon$ . Also schreiben wir

$$\delta S = \delta \int s = \int \delta s + \oint s \delta n, \quad (3.32)$$

$$\delta M = \delta \int \rho = \int \delta \rho + \oint \rho \delta n. \quad (3.33)$$

(Einfachheitshalber werden wir ab hier  $\int$  und  $\oint$  ohne die Integrationselemente  $d^3r$ ,  $dA_i$  schreiben.) Wenn wir nun Eq (3.25) in (3.30) einsetzen, finden wir

$$\delta E = T \int \delta s + (\mu + \phi) \int \delta \rho + \oint \varepsilon \delta n, \quad (3.34)$$

weil  $T = T_L$  und  $\mu + \phi = \mu_L$  konstant sind. Setzen wir nun Eqs (3.32, 3.33) ein, finden wir

$$\delta E = T_L \delta S + \mu_L \delta M + \oint [\varepsilon - T s - (\mu + \phi) \rho] \delta n. \quad (3.35)$$

Wir definieren den Druck als

$$-P \stackrel{!}{=} \varepsilon - T s - (\mu + \phi) \rho, \quad (3.36)$$

und bemerken, daß er wegen  $\mu^{tot} \equiv \mu + \phi = \partial \varepsilon / \partial \rho$ , vergl. Eq (3.25), immer noch die Duhem-Gibbs Struktur besitzt. Ohne Gravitation,  $\phi = 0$ , sind  $T, \mu$  konstant, und als Funktionen von  $T, \mu$  sind auch  $\varepsilon, s, \rho$  konstant. Also können wir  $P = \text{konstant}$  vor das Integral ziehen, und dem letzten Term von Eq (3.35) die gewohnte Form  $-P \delta V$  geben.

Mit Gravitation ist der Druck inhomogen, und Eq (3.35) kann nicht weiter vereinfacht werden — die Energieveränderung bei Volumenveränderung hängt nun ab, wo diese stattfindet. Mit Eq (3.25) schreiben wir  $\nabla \varepsilon = T \nabla s + (\mu + \phi) \nabla \rho + \rho \nabla \phi$ . In Eq (3.36) eingesetzt finden wir

$$\nabla P = s \nabla T + \rho \nabla (\mu + \phi) - \rho \nabla \phi = -\rho \nabla \phi. \quad (3.37)$$

Für  $\phi = \mathcal{G}z$  und eine inkompressible Flüssigkeit,  $\rho = \text{konstant}$  ist  $P = P_{atm} - \rho\mathcal{G}z$ , gültig für beliebige Form der Gefäße, siehe Fig. 3.8. (Auch das ist ein Resultat vom „Abzählen und Maximierung der Mikrozustände“.) Und falls man annimmt, daß der Druck  $P$  entlang einer freien Oberfläche konstant ist, (wird in Abschn 3.2.3 gezeigt,) dann muß wegen Eq (3.37) auch  $\nabla\phi$  entlang der Oberfläche verschwinden. Das heißt, die freie Oberfläche ist notwendigerweise eine Äquipotentialfläche des Gravitationspotentials.

E5 02.11.2006



Abbildung 3.8: Eine Flüssigkeits-„Säule“ in einer Flasche

**Übung:** Man berechne den Auftrieb. Die Kraft auf einen Körper (Dichte  $\rho_1$ ) in einer Flüssigkeit (Dichte  $\rho_2$ ) ist  $F_i = \int \dot{g}_i d^3r$ , siehe Eq (3.13). Wegen Eq (3.19) gilt  $F_i = - \int \nabla_j \pi_{ij} d^3r - \int \rho_1 \nabla_i \phi d^3r$ .

Da nun  $\int \nabla_j \pi_{ij} d^3r = \oint \pi_{ij} dA_j = \oint \pi_{in} dA$ , und  $\pi_{in}$  stetig ist, siehe Eq (3.24), können wir hierfür den Spannungstensor der Flüssigkeit einsetzen,  $\pi_{ij} = P\delta_{ij}$  aus Eq (3.37), mit  $\nabla_j \pi_{ij} = \nabla_i P = -\rho_2 \nabla_i \phi$ . Also ist die Kraft

$$F_i = \nabla_i \phi \int (\rho_2 - \rho_1) d^3r = \mathcal{G} \hat{e}_z (M_2 - M_1).$$

Der erste Term ist der Auftrieb, der zweite die Schwerkraft.

### 3.2.2 Makroskopische Bewegung

Wir lassen nun makroskopische Bewegung zu<sup>2</sup>, vernachlässigen aber die Gravitation. Die Energie  $\int \varepsilon$  wird minimiert bei konstant gehaltenen Entropie  $S = \int s$ , Masse  $M = \int \rho$ , Impuls  $\mathbf{G} = \int \mathbf{g}$ , Drehimpuls  $\mathbf{L} = \int \mathbf{r} \times \mathbf{g}$  und Booster  $\mathbf{B} = \int (\rho \mathbf{r} - \mathbf{g}t)$ .

Die Variation der Energie mit 11 konstanten Lagrange-Parametern,

$$\delta[\int \varepsilon - T_L \int s - \mu_L \int \rho - \mathbf{U}_L \cdot \int \mathbf{g} - \mathbf{\Omega}_L \cdot \int \mathbf{r} \times \mathbf{g} + \mathbf{\Lambda}_L \cdot \int (\rho \mathbf{r} - \mathbf{g}t)] = 0, \quad (3.38)$$

<sup>2</sup>Siehe Landau/Lifshitz Bd. 5, Kapitel mit gleicher Überschrift, in dem der Booster  $\mathbf{B}$  nicht konstant gehalten wird – formal äquivalent zu  $\mathbf{\Lambda}_L = 0$ . Das ist nicht der allgemeine Fall.

ergibt mit Eq (2.42)

$$\begin{aligned} \int (T - T_L) \delta s + (\mu + \boldsymbol{\Lambda}_L \cdot \mathbf{r} - \mu_L) \delta \rho + \\ (\mathbf{v} - \mathbf{U}_L - \boldsymbol{\Omega}_L \times \mathbf{r} - \boldsymbol{\Lambda}_L t) \cdot \delta \mathbf{g} + \\ (\boldsymbol{\Lambda}_L \rho - \mathbf{g} \times \boldsymbol{\Omega}_L) \cdot \delta \mathbf{r} - \boldsymbol{\Lambda}_L \cdot \mathbf{g} \delta t = 0. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Die Gleichgewichtsbedingungen sollen unter homogenen Transformationen in Raum und Zeit  $\delta \mathbf{r}, \delta t = \text{konstant}$  nicht verändert werden. Also folgern wir

$$M \boldsymbol{\Lambda}_L = \mathbf{G} \times \boldsymbol{\Omega}_L, \quad (\boldsymbol{\Lambda}_L \cdot \mathbf{G} = 0,) \quad T = T_L, \quad (3.40)$$

$$\mu = \mu_L - \boldsymbol{\Lambda}_L \cdot \mathbf{r}, \quad \mathbf{v} = \mathbf{U}_L + \boldsymbol{\Omega}_L \times \mathbf{r} + \boldsymbol{\Lambda}_L t. \quad (3.41)$$

Die Bedingung in Klammern ist nicht unabhängig, sie ergibt sich aus der ersten durch Multiplikation mit  $\mathbf{G}$ . Diese Gleichungen bestehen aus Feldern:  $T(\mathbf{r}, t), \mu(\mathbf{r}, t), \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ , Erhaltungsgrößen:  $M, \mathbf{G}$ , und konstanten Lagrange Parametern:  $T_L, \mu_L, \mathbf{U}_L, \boldsymbol{\Omega}_L, \boldsymbol{\Lambda}_L$ . Eine zeitlich Ableitung der letzten Gleichung ergibt

$$\boldsymbol{\Lambda}_L = \dot{\mathbf{v}}. \quad (3.42)$$

(Da  $t$  und  $\mathbf{r}$  unabhängige Koordinaten sind, ist  $\partial \mathbf{r} / \partial t = 0$ . Das ist anders, als wenn  $\mathbf{r}(t)$  die Bahnkurve eines Teilchens darstellt.) Mehr räumliche und zeitliche Ableitung ergeben die lokalen Gleichgewichtsbedingungen,

$$\boxed{\nabla T = 0, \quad \nabla \mu + \dot{\mathbf{v}} = 0, \quad \nabla_i v_j + \nabla_j v_i = 0.} \quad (3.43)$$

Die nun folgende Überlegung hilft uns, dieses Resultat besser zu verstehen. Die allgemeinste Bewegung, die ein makroskopischer Körper im Gleichgewicht ausführen kann, ist eine gleichförmige Bewegung des Schwerpunktes,  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 + \dot{\mathbf{R}}t$ , überlagert mit einer Rotation um den Schwerpunkt,

$$\begin{aligned} \mathbf{v} = \dot{\mathbf{R}} + \boldsymbol{\Omega} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \\ (\dot{\mathbf{R}} - \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_0) + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r} + (\dot{\mathbf{R}} \times \boldsymbol{\Omega})t. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Mit Eq (3.41) verglichen, finden wir die Bedeutung der Lagrange-Parameter,

$$\mathbf{U}_L = \dot{\mathbf{R}} - \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_0, \quad (3.45)$$

$$\boldsymbol{\Omega} = \boldsymbol{\Omega}_L, \quad \boldsymbol{\Lambda}_L = \dot{\mathbf{R}} \times \boldsymbol{\Omega}. \quad (3.46)$$

Nur wenn  $\dot{\mathbf{R}}$  und  $\boldsymbol{\Omega}$  parallel sind, ist  $\dot{\mathbf{v}} = \boldsymbol{\Lambda}_L = 0$ . Sonst entfernen sich Aufpunkt  $\mathbf{r}$  immer weiter vom Schwerpunkt  $\mathbf{R}$ , dh.  $\dot{\mathbf{v}} \neq 0$  und das chemische Potential ist nicht uniform. Da außerdem  $M \mathbf{R} = \int \rho \mathbf{r}$  gilt, haben wir

$$\mathbf{G} = \int \rho \mathbf{v} = \int \rho [\dot{\mathbf{R}} + \boldsymbol{\Omega} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R})] = M \dot{\mathbf{R}}. \quad (3.47)$$

Und das bedeutet

$$\mathbf{B} = \int(\rho\mathbf{r} - \mathbf{g}t) = M\mathbf{R} - \mathbf{G}t = M(\mathbf{R} - \dot{\mathbf{R}}t) = M\mathbf{R}_0. \quad (3.48)$$

Die Erhaltung von  $\mathbf{B} = M\mathbf{R}_0$ , eine Anfangsbedingung, ist trivial (und man kann häufig  $\mathbf{R}_0$  als den Ursprung des Koordinatensystems wählen), nicht aber die Tatsache, daß  $\mathbf{b}$  eine lokal erhaltene Dichte ist.

Ähnlich wie in Abschnitt 3.2.1, berechnen wir nun wieder  $\delta E = \int \delta\varepsilon + \oint \varepsilon\delta n$ , um die extensive Thermodynamik und einen Ausdruck für den Druck zu bekommen. Wir setzen  $T\delta s + \mu\delta\rho + \mathbf{v} \cdot \delta\mathbf{g}$  für  $\delta\varepsilon$  ein, und verwenden Eq (3.41) für  $T, \mu, \mathbf{v}$ , und bekommen

$$\begin{aligned} \delta E = T_L\delta S + \mu_L\delta M + \mathbf{U}_L \cdot \delta\mathbf{G} \\ + \boldsymbol{\Omega}_L \cdot \delta\mathbf{L} - \boldsymbol{\Lambda}_L \cdot \delta\mathbf{B} - \oint P\delta n, \end{aligned} \quad (3.49)$$

die koordinaten-unabhängige Thermodynamik, die die Energie als Funktion aller spezifizierter Erhaltungsgrößen angibt. Erstaunlicherweise ist der (inhomogene) Druck immer noch durch die Duhem-Gibbs Relation gegeben,

$$\begin{aligned} -P \equiv \varepsilon - T_L s - \mu_L \rho - \mathbf{U}_L \cdot \mathbf{g} - \boldsymbol{\Omega}_L \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{g}) \\ + \boldsymbol{\Lambda}_L \cdot (\rho\mathbf{r} - \mathbf{g}t) = \varepsilon - T s - \mu \rho - \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

### 3.2.3 Freie Oberfläche

Wir betrachten zum Schluß eine rotierende Flüssigkeit mit einer freien Oberfläche und beschreiben sie in seinem Schwerpunktsystem,  $\mathbf{R}_0, \dot{\mathbf{R}} = 0$ , dh für  $\mathbf{G}, \mathbf{B}, \mathbf{U}_L, \boldsymbol{\Lambda}_l = 0$ . Wir minimieren also die Energie für konstante Entropie, Masse, Drehimpuls und Volumen  $V$ ,

$$\delta[\int \varepsilon - T_L \int s - \mu_L \int \rho - \boldsymbol{\Omega}_L \cdot \int \mathbf{r} \times \mathbf{g} + P_L V] = 0, \quad (3.51)$$

setzen Eq (3.25) ein und bekommen

$$\int (T - T_L)\delta s + (\mu + \phi - \mu_L)\delta\rho - (\mathbf{g} \times \boldsymbol{\Omega}_L) \cdot \delta\mathbf{r} \quad (3.52)$$

$$+ (\mathbf{v} - \boldsymbol{\Omega}_L \times \mathbf{r}) \cdot \delta\mathbf{g} + \oint (P_L - P)\delta n = 0,$$

$$P \equiv -\varepsilon + T_L s + \mu_L \rho + \boldsymbol{\Omega}_L \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{g}). \quad (3.53)$$

Wir schließen, daß folgende Größen wie üblich durch

$$T = T_L, \quad \mu + \phi = \mu_L, \quad \mathbf{v} = \boldsymbol{\Omega}_L \times \mathbf{r}, \quad (3.54)$$

$$P \equiv -\varepsilon + T s + (\mu + \phi)\rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g} \quad (3.55)$$

gegeben sind; außerdem gilt an der freien Oberfläche, wo  $\delta n \neq 0$  ist, auch  $\boxed{P = P_L}$ . Kombinieren wir Eq (3.25) und (3.53), finden wir die Verallgemeinerung von Eq (3.37),

$$\nabla P = s\nabla T + \rho\nabla(\mu + \phi) + g_i\nabla v_i - \rho\nabla\phi = \rho\nabla(v^2/2 - \phi). \quad (3.56)$$

Entlang der Oberfläche verschwindet  $\nabla P = \nabla P_L$ , also haben wir, für  $\phi = \mathcal{G}z$  und  $\mathbf{v} = \boldsymbol{\Omega}_L \times \mathbf{r}$ ,

$$\mathcal{G}z - \frac{1}{2}(\boldsymbol{\Omega}_L \times \mathbf{r})^2 = \text{konstant.} \quad (3.57)$$

Das ist eine Parabel,  $z \sim r^2$  — kein überraschendes Ergebnis, aber wegen der rein thermodynamischen Herleitung vollkommen stringent und leicht verallgemeinerbar.

Auch im Innern der Flüssigkeit ist eine Aussage möglich. Wir bemerken zuerst, daß das in Eq (3.53) definierte  $P(T, \mu, \mathbf{v}, \phi)$  (ähnlich wie bei Eq (2.56)) dem Druck ohne Gravitation und im Ruhesystem,  $P_0(T, \mu_0)$ , gleich ist,

$$\begin{aligned} P &\equiv -\varepsilon + Ts + (\mu + \phi)\rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g} \\ &= -(\varepsilon - \phi\rho) + Ts + \mu\rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g} \\ &= -(\varepsilon_0 - \phi\rho) + Ts + \mu_0\rho \equiv P_0. \end{aligned}$$

Eine Inhomogenität von  $P$ , oder  $\nabla P \neq 0$  bedeutet, daß auch  $P_0$  inhomogen ist, und damit auch das chemische Potential  $\mu_0$ , oder die Dichte,  $\nabla P_0 = s\nabla T + \rho\nabla\mu_0 = \rho\nabla\mu_0 = \rho(\partial\mu_0/\partial\rho)|_T\nabla\rho$ . Und da  $\nabla P = \rho\nabla(v^2/2 - \phi) = \nabla P_0 = \rho\nabla\mu_0$ , haben wir die Konstanz des totalen chemischen Potentials, oder

$$\mu_0(\rho, T) - \frac{1}{2}v^2 + \mathcal{G}z = \text{konstant.} \quad (3.58)$$

Im inkompressiblen Limes,  $\rho = \text{konstant}$ , kann man auch

$$P_0 = P_{atm} + \frac{1}{2}\rho v^2 - \rho\mathcal{G}z \quad (3.59)$$

schreiben: Der Druck nimmt nach unten linear mit  $z$  und zum Rand hin quadratisch mit  $\mathbf{v} = \boldsymbol{\Omega}_L \times \mathbf{r}$  zu.

Ganz zum Schluß einige Bemerkungen zu der Anfangsannahme eines konstanten Flüssigkeits-Volumens. Das ist eine gute Näherung, weil die Flüssigkeit in der Tat ziemlich inkompressibel ist. (Nur das Gesamtvolumen ist konstant, Formveränderungen sind erlaubt.) Realistischer ist eine Rechnung, in der die Luft (Subskript  $_2$ ) über der Flüssigkeit (Subskript  $_1$ ) berücksichtigt wird. Das Gesamtvolumen von beiden Systemen sei konstant, deshalb  $\delta V_1 = -\delta V_2$ , oder  $\delta n_1 = -\delta n_2$  an der Flüssig-Luft-Grenzfläche. In Eq (3.51) fällt die Zwangsbedingung bezüglich des Flüssigkeits-Volumens weg, und in Eq (3.52) wird die Klammer  $(P_L - P)\delta n$  durch  $(P_2 - P_1)\delta n$  ersetzt, weil nun zwei Systeme betrachtet werden. Stationarität bezüglich  $\delta n$  bedeutet  $P_1 = P_2$ . Da aber die Veränderung des Luft-Druckes  $\sim \rho_2$  [siehe den Ausdruck für  $\nabla P$  über Eq (3.58)] sehr klein ist, ist der Luftdruck  $P_2$  praktisch konstant, und dieses Endergebnis stimmt mit dem obigen,  $P_1 = P_L$ , überein.

Die Oberflächenform von Eq (3.57) gilt auch für zwei Flüssigkeiten übereinander,  $\rho_1 \neq \rho_2$ . Und Eq (3.56) gilt zweifach, für  $_1$  und  $_2$ . Wir ziehen sie voneinander ab, erhalten  $\nabla(P_1 - P_2) = (\rho_1 - \rho_2)\nabla(v^2/2 - \mathcal{G}z)$ , und schließen mit  $P_1 = P_2$  wieder  $v^2/2 = \mathcal{G}z$ .

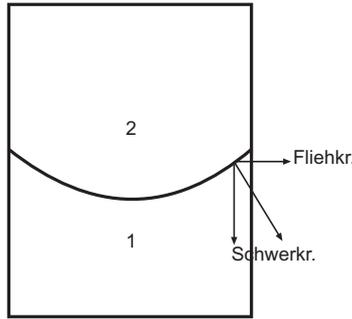


Abbildung 3.9: Kraftgleichgewicht an der Oberfläche zweier Flüssigkeiten

Obwohl man diese Flächenform auch durch eine Betrachtung des Kraftgleichgewichtes an der Oberfläche bekommt (mit der Forderung, daß die tangentielle Komponente verschwindet, vergl. Fig. 3.9), hat man da offensichtlich gerade die Konstanz des Druckes entlang der Oberfläche verwendet, denn  $\nabla P$  ist natürlich eine zusätzliche Kraft.

**E6** 08.11.2006

### 3.3 Die Navier-Stokes Gleichungen

Wir verallgemeinern die Betrachtung von section 3.1.2, und vervollständigen das hydrodynamische Gleichungssystem — insbesondere mit dissipativen Termen. Dazu gehen wir von den Gleichgewichtsbedingungen Eqs (3.43) aus. Im Gleichgewicht sind diese erfüllt. Darüber hinaus sind die Massen- und Entropieverteilungen im mitbewegten, lokalen Ruhesystem statisch,

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\rho = 0, \quad \frac{ds}{dt} = \frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s = 0. \quad (3.60)$$

Wenn wir jeweils noch eine Null hinzuaddieren,  $\rho\nabla \cdot \mathbf{v}$  bzw  $s\nabla \cdot \mathbf{v}$ , kommen wir auf

$$\boxed{\dot{\rho} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{v}) = 0}, \quad \dot{s} + \nabla \cdot (s\mathbf{v}) = 0. \quad (3.61)$$

Wegen Eq (3.18) gilt die erste Gleichung ganz allgemein, die zweite aber nur im Gleichgewicht. Nun betrachten wir die mittlere der Gleichgewichtsbedingungen,  $\dot{v}_i + \nabla_i \mu = 0$ , siehe Eq (3.43). Sie sagt insbesondere aus, daß eine entsprechende Gleichung wie Eq (3.60) für die Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  nicht gilt: Mit  $\mu = \mu_0 - v^2/2$ , siehe Eq (2.49), folgt  $0 = \dot{v}_i + \nabla_i \mu_0 - v_k \nabla_i v_k = \dot{v}_i + v_k \nabla_k v_i + \nabla_i \mu_0$ , da  $\nabla_k v_i + \nabla_i v_k = 0$ . Also ist  $dv_i/dt = -\nabla_i \mu_0$ . Wenn wir die Gleichung mit  $\rho$  multiplizieren, und  $S\nabla_i T = 0$  hinzuzählen, haben wir bereits die Euler-Gleichung, Eq (3.10), oder eben Eq (3.12).

Außerhalb des Gleichgewichtes sind die Gleichgewichts-Bedingungen Eqs (3.43) natürlich nicht erfüllt. Dann sind die Verteilungen von Energie, Masse

und Impuls nicht so, daß die Entropie maximal ist. Die Bewegungsgleichung für die Impulsdichte  $g_i$  behält die Form  $\dot{g}_i + \nabla_j \pi_{ij} = 0$ , weil sie nur lokale Erhaltung ausdrückt. Aber der Strom ändert sich, und wir können oBdA schreiben

$$\boxed{\dot{g}_i + \nabla_j (g_i v_j + P \delta_{ij} - \pi_{ij}^D) = 0.} \quad (3.62)$$

Solange

$$v_{ij} \equiv \frac{1}{2} (\nabla_i v_j + \nabla_j v_i) \quad (3.63)$$

endlich ist, ist die Impuls-Verteilung im System suboptimal, und ein  $\pi_{ij}^D$  wird angeworfen, um die Entropie zu vergrößern. Also ist  $\pi_{ij}^D$  eine Funktion von  $v_{ij}$ , und wir dürfen in der Nähe des Gleichgewichts, für  $v_{ij}$  klein, Proportionalität annehmen,  $v_{ij} \sim \pi_{ij}^D$ , da beide gleichzeitig verschwinden. Nun enthält jeder Tensor wie  $v_{ij}$  oder  $\pi_{ik}^D$  zwei Anteile, die Spur  $v_{\ell\ell}$  oder  $\pi_{\ell\ell}$  als skalare Größen, und den jeweils spurfreien Anteil,  $v_{ij}^0 \equiv v_{ij} - \delta_{ij} v_{\ell\ell}/3$  oder  $\pi_{ij}^0 \equiv \pi_{ik}^D - \delta_{ij} \pi_{\ell\ell}^D/3$ . Wir schreiben also

$$\pi_{ij}^0 = \eta v_{ij}^0, \quad \pi_{\ell\ell} = 3\zeta v_{\ell\ell}, \quad (3.64)$$

denn es gibt keinen Grund, weshalb die Proportionalitäts-Koeffizienten gleich sein sollen. [Die Zähigkeiten sind im Allgemeinen Funktion von thermodynamischen Variablen, zB.  $\eta = \eta(T, \rho)$ ,  $\zeta = \zeta(T, \rho)$ .] Zusammengefaßt, lauten sie

$$\boxed{\pi_{ij}^D = \eta v_{ij}^0 + \zeta \delta_{ij} v_{\ell\ell}.} \quad (3.65)$$

Die Bewegungsgleichung für die Entropie hat im Allgemeinen die Form,

$$\boxed{\dot{s} + \nabla_j (s v_j - f_j^D) = R/T,} \quad (3.66)$$

weil sie außerhalb des Gleichgewichtes nicht mehr erhalten ist, bekommt sie nicht nur den zusätzlichen Strom  $\mathbf{f}^D$ , sondern auch einen Quellterm  $R/T$ . Für  $\nabla_j T \neq 0$ , ist die Verteilungen von Energie bzw Entropie suboptimal. Und  $\mathbf{f}^D \sim \nabla T$  wird angeworfen, um die Verteilung zu verändern,

$$\boxed{f_j^D = \frac{\kappa}{T} \nabla_j T.} \quad (3.67)$$

Es ist üblich, den Proportionalitäts-Koeffizienten (der ja eine Funktion der Temperatur ist) als  $\kappa/T$  zu schreiben.  $\kappa$  nennt man die Wärmeleitfähigkeit. Diese und die Viskositäten nennt man zusammen auch Transport-Koeffizienten.

Wegen Eq (3.18) wissen wir, daß  $j_i = g_i = \rho v_i$  ist, unabhängig davon, ob  $\nabla \mu + \dot{\mathbf{v}}$  endlich ist. Also verschwindet der dissipative Massenstrom identisch,  $j_i^D \equiv 0$ , wie in Eq (3.61) bereits angenommen wurde.

Die Quelle  $R$  ist eine Funktion der Größen, die in den Gleichgewichts-Bedingungen vorkommen. Und weil  $R$  positiv-definit ist, kommen diese Größen quadratisch vor. Darüber hinaus, hängt  $R$  auch von den dissipativen Strömen

$f_i^D, \pi_{ij}^D$  ab, da diese mit dem Ziel angeworfen werden, die Entropie zu vergrößern. Daß es aber gerade die parameterfreie Form hat,

$$R = f_i^D \nabla_i T + \pi_{ij}^D v_{ij},$$

wird in Kapitel 8 gezeigt. Aber wir können jetzt schon die Ströme einsetzen,

$$\boxed{R = \frac{\kappa}{T} (\nabla T)^2 + \eta v_{ij}^0 v_{ij}^0 + \zeta v_{\ell\ell}^2}, \quad (3.68)$$

um einen Ausdruck zu erhalten, dem wir sofort ansehen, daß er für  $\kappa, \eta, \zeta > 0$  immer positiv ist.

### 3.4 Das Hydrodynamische Moden-Spektrum

Die eingerahmten Gleichungen des Abschnitts 3.3 stellen die vollständige hydrodynamische Theorie dar, die für alle neutralen, isotropen und einkomponentigen Flüssigkeiten gültig ist, wie zB Wasser, Flüssig-Stickstoff, Wasserstoff-Gas und flüssiges Metall. (Luft ist ein Gemisch aus sehr vielen Komponenten, das man strikt gesprochen ein wenig verallgemeinert behandeln muß, siehe Abschnitt 8.2. Tatsächlich kann man aber die meisten Aspekte der Luft gut mit diesem Gleichungssystem behandeln.) Die hydrodynamische Theorie ist ein System gekoppelter, nicht-linearer, partieller Differentialgleichungen. Um seine Lösung, die häufig sehr kompliziert ist, kümmern sich ganze Heerscharen von Ingenieuren und Mathematikern, an Uni-Instituten und Industrie-Labors. Wir werden hier nur einige einfachen, grundsätzlichen Überlegungen anstellen.

Ohne Rotation und äußere Felder ist der Gleichgewichtszustand homogen und isotrop, wovon wir kleine, lineare Abweichungen betrachten, mit eindimensionaler, räumlicher Variation entlang  $x$ . Als Variable nehmen wir  $\rho, \sigma \equiv s/\rho$  und  $\mathbf{v}$ , und schreiben die Lösungen der hydrodynamischen Gleichungen als

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho(\mathbf{r}, t), \quad \sigma = \sigma_0 + \delta\sigma(\mathbf{r}, t), \quad \mathbf{v} = \mathbf{v}_0 + \delta\mathbf{v}(\mathbf{r}, t).$$

Der Subskript  $_0$  bedeutet Gleichgewichtswerte, wobei das Bezugssystem  $\mathbf{v}_0 = 0$  gewählt wird. Für die Lösungen setzen wir Fourier-Komponenten an,

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \Delta\rho e^{iqx - i\omega t}, \quad \delta\sigma(\mathbf{r}, t) = \Delta\sigma e^{iqx - i\omega t}, \quad \delta\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \Delta\mathbf{v} e^{iqx - i\omega t},$$

weil wir die allgemeine Lösung superponieren können, und weil das Differentialgleichungssystem damit algebraisiert wird, denn die Differential-Operatoren werden einfach durch Vorfaktoren ersetzt,  $\partial/\partial t \rightarrow -i\omega$ ,  $\nabla_x \rightarrow iq$ . Das Resultat ist ein lineares und homogenes Gleichungssystem,

$$A_{ij} \delta X_j = 0. \quad (3.69)$$

Die Homogenität des Gleichungssystems ist ein Resultat der Tatsache, daß die Gleichgewichtsgrößen  $\rho^0, \sigma^0, \mathbf{v}^0$  eine Lösung des Differential-Gleichungssystems ist. Falls  $\delta X_j$  wie folgt lautet,

$$\delta X_i \equiv \left( \frac{\delta \rho}{\rho_0}, \frac{\delta v_x}{c}, \frac{\delta \sigma}{\sigma_0}, \frac{\delta v_y}{c}, \frac{\delta v_z}{c} \right) / B \quad (3.70)$$

( $B = [(\frac{\delta \rho}{\rho_0})^2 + (\frac{\delta v_x}{c})^2 + (\frac{\delta \sigma}{\sigma_0})^2 + (\frac{\delta v_y}{c})^2 + (\frac{\delta v_z}{c})^2]^{\frac{1}{2}}$  ist der Betrag), hat  $A_{ij}$  die Form,

$$\begin{pmatrix} -i\omega & iq c & 0 & 0 & 0 \\ iq c & (\zeta + \frac{2}{3}\eta)q^2/\rho - i\omega & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & q^2 \frac{\kappa}{T\rho} \frac{\partial T}{\partial \sigma} - i\omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & q^2 \eta / 2\rho - i\omega & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & q^2 \eta / 2\rho - i\omega \end{pmatrix}, \quad (3.71)$$

wobei  $c \equiv \sqrt{\partial P / \partial \rho}$  ist, und der thermische Expansions-Koeffizienten,  $\partial T / \partial \rho|_{\sigma} = \rho^{-2} \partial P / \partial \sigma|_{\rho}$  der Einfachheit halber vernachlässigt wurde. (Er ist in Flüssigkeiten – nicht aber Gasen – häufig eine vernachlässigbar kleine Größe.)

Die erste Zeile von Eq (3.71) kommt von Massenerhaltung, Eq (3.61): Linearisiert lautet sie  $\delta \dot{\rho} + \rho_0 \nabla_x \delta v_x = 0$ , oder  $-i\omega \delta \rho / \rho_0 + iq c \delta v_x / c = 0$ . Die zweite Zeile ist die x-Komponente der Impulserhaltung, Eq (3.62) mit (3.65):  $\delta \dot{g}_x = \rho_0 \delta \dot{v}_x = -i\omega \rho_0 c \delta v_x / c$ ,  $\nabla_x P = c^2 \rho_0 (iq) \delta \rho / \rho_0$  und  $-\nabla_j \pi_{xj} = (\zeta + \frac{2}{3}\eta) c q^2 \delta v_x / c$ . Die dritte Zeile ist die Bilanzgleichung für die Entropie, Eq (3.66) mit (3.67),

$$\rho \delta \dot{\sigma} - (\kappa / T_0) \nabla^2 \delta T = 0, \quad (3.72)$$

wobei  $\delta T = (\partial T / \partial \sigma) \delta \sigma + (\partial T / \partial \rho) \delta \rho$ , mit  $\partial T / \partial \rho \approx 0$  wie angenommen. Die vierte und fünfte Zeilen sind die y- und z-Komponenten der Impulserhaltung.

Nicht-triviale Lösungen (Moden genannt) sind durch die Nullstellen des charakteristischen Polynoms,  $\det(A_{ij}) = 0$  gegeben,

$$(q^2 \eta / 2\rho - i\omega)^2 (q^2 \frac{\kappa}{T\rho} \frac{\partial T}{\partial \sigma} - i\omega) [(cq)^2 - \omega^2 - i\omega q^2 (\zeta + \frac{2}{3}\eta) / \rho] = 0. \quad (3.73)$$

Von diesen fünf  $\omega$ -Moden sind zwei propagativ und drei diffusiv. Die propagativen Schall-Moden sind durch das Verschwinden der letzten Klammer gegeben. Im hydrodynamischen Grenzfall,  $\omega, q \rightarrow 0$ , ist der imaginäre Term von höherer Ordnung und deshalb nur eine kleine Korrektur,

$$\omega = \pm cq [1 - (i\omega / c^2) D_{\parallel}], \quad D_{\parallel} \equiv (\zeta + \frac{2}{3}\eta) / 2\rho. \quad (3.74)$$

Ohne die Korrektur lauten die Nullstellen  $\omega_{1,2} = \pm cq$ . Wir berücksichtigen die Korrektur iterativ und setzen  $\omega_{1,2} = \pm cq$  in das  $\omega$  vom imaginären Term ein, und die gedämpfte Lösungen sind

$$\omega_{1,2} = \pm cq - iq^2 D_{\parallel}, \quad (3.75)$$

$$e^{i\omega_{1,2}t + iqx} = \exp[iq(x \pm ct) - q^2 D_{\parallel} t]. \quad (3.76)$$

Die Lösungen  $\omega_{1,2} = \pm cq$  in Eq (3.71) eingesetzt ergibt  $\Delta\rho/\rho_0 = \pm\Delta v_{\parallel}/c$ , also haben wir  $\Delta X^1 = A^1(q)\frac{1}{\sqrt{2}}(1, 1, 0, 0, 0)$ ,  $\Delta X^2 = A^2(q)\frac{1}{\sqrt{2}}(1, -1, 0, 0, 0)$ .

Die Physik ist klar, zuerst ohne Dämpfung: Die Werte von  $\rho(x)$ ,  $v_{\parallel}(x)$  zur Zeit  $t = 0$  legen die zwei Amplituden  $A^1(q)$ ,  $A^2(q)$  fest. Jede  $q$ -Komponente von  $A^1$  (eine im Raum sinusoidale Funktion) läuft als solche nach links, jede von  $A^2$  nach rechts. Weil die Geschwindigkeit  $c$  für alle Komponenten gleich ist, ist die resultierende Bewegung eine reine Festkörper-Translation. Mit Dämpfung relaxiert jede  $q$ -Komponente zusätzlich mit der charakteristischen Zeit

$$\tau_{\parallel}(q) = (q^2 D_{\parallel})^{-1}, \quad (3.77)$$

die mit dem Quadrat der Wellenlänge wächst. Also verschwinden die feinen räumlichen Strukturen, während die groben (näher am Gleichgewicht) noch leben.

Nun kann man auch umgekehrt vorgehen,  $q$  als die Variable betrachten und nach Lösungen  $q(\omega)$  suchen. Diese „ $q$ -Moden“ bekommt man von Eq (3.74),

$$q_{1,2}(\omega) = \pm(\omega/c)[1 + i\omega D_{\parallel}/c^2],$$

$$e^{iq_{1,2}(\omega)x - i\omega t} = \exp[-i\omega(t \mp x/c) \mp x/\xi_{\parallel}], \quad (3.78)$$

$$\xi_{\parallel} = c^3/(\omega^2 D_{\parallel}) = c\tau_{\parallel}. \quad (3.79)$$

Die Eigenvektoren bleiben  $\Delta\rho/\rho_0 = \pm\Delta v_{\parallel}/c$ , also  $\Delta X^1 = A^1(\omega)\frac{1}{\sqrt{2}}(1, 1, 0, 0, 0)$ ,  $\Delta X^2 = A^2(\omega)\frac{1}{\sqrt{2}}(1, -1, 0, 0, 0)$ . Am Rand, für  $x = 0$ , legt die Randbedingung fest, was für eine Amplitude  $A^{1,2}(\omega)$  besitzt, und Eq (3.78) beschreibt, wie sich diese Oszillation nach links oder rechts fortsetzt.

Das obere Vorzeichen ist eine Translation der  $\omega$ -Komponente  $x_1(\omega)$  nach rechts, zu größere  $x$ -Werten, mit der Geschwindigkeit  $c$ . Die Schall-Amplitude ist nach  $\xi_{\parallel} \sim \omega^{-2}$  auf  $1/e$  abgefallen. Die Dämpfung (ein kleiner Effekt, der um eine  $\omega$ -Ordnung höher liegt) ist stärker für hohe Frequenzen. Und zeitlich feine Strukturen verschwinden schneller. Das untere Vorzeichen ist eine Translation nach links, mit der gleichen Dämpflänge  $\xi$  entlang  $-x$ .

Als nächstes betrachten wir die mittlere Klammer von Eq (3.73), die diffusive Mode der Temperatur. Die  $\omega$ -Mode lautet

$$\omega_3(q) = -iq^2 D_T, \quad D_T \equiv (\kappa/T\rho)\partial T/\partial\sigma. \quad (3.80)$$

Der zugehörige Lösungsvektor lautet  $\Delta X_i^3 = A^3(q)(0, 0, 1, 0, 0)$ . Die Anfangsbedingung,  $\delta\sigma(x) = \int dq[\Delta\sigma(q)e^{iqx}]$  legt die die Moden-Amplitude  $A^3(q) = \Delta\sigma(q)$  für  $t = 0$  fest. Für  $t > 0$  verhalten sich  $\delta\sigma(t, x)$  und  $\delta T = \frac{\partial T}{\partial\sigma}\delta\sigma$  wie

$$\delta\sigma(t, x) = \int dq[\Delta\sigma(q)e^{-i\omega_3(q)t + iqx}], \quad (3.81)$$

$$= \int dq[\Delta\sigma(q)\exp[iqx - (q^2 D_T)t]]. \quad (3.82)$$

Das Verhalten ist also nicht unähnliches dem Schall, nur daß die Festkörper-Translation wegfällt. Jede  $q$ -Komponente bleibt am Ort und relaxiert mit  $\tau_T(q) = (q^2 D_T)^{-1}$ . Wieder verschwinden die feinen Strukturen zuerst.

Invertiert man Eq (3.80), erhält man zwei  $q$ -Moden der Temperatur-Diffusion,

$$q_{3,4} = \pm \sqrt{\frac{i\omega}{D_T}} = \pm \frac{(1+i)}{\xi_T}, \quad \xi_T = \sqrt{\frac{2D_T}{\omega}} \quad (3.83)$$

$$e^{-i\omega t + iq_{3,4}x} = \exp\left[-i\omega\left(t \mp \frac{x}{\omega\xi_T}\right) \mp \frac{x}{\xi_T}\right]. \quad (3.84)$$

Das ist eine Translation mit der Geschwindigkeit  $c_T = \omega\xi_T \sim \sqrt{\omega}$  und eine Dämpfung mit der *Eindringtiefe*  $\xi_T \sim 1/\sqrt{\omega}$ . Die Dämpfung divergiert wieder für  $\omega \rightarrow 0$ , und grobe zeitliche Strukturen werden über lange strecken übermittelt, nur eben sehr langsam. Im Gegensatz zu Schall, Eq (3.78), haben Dämpfung und Translation die gleiche Ordnung  $\sim \sqrt{\omega}$ . Und die Dämpfung dominiert: Bevor die Translation um eine viertel Wellenlänge erfolgt, ist die Amplitude schon auf  $1/e$  abgefallen. Also dringen jahreszeitliche Temperatur-Schwankungen stark reduziert (Dämpfung) und verzögert (Translation) in die Erde ein. (August könnte der kälteste, aber trotzdem recht warme Monat sein.)

Die Geschwindigkeit  $c_T = \omega\xi_T \sim \sqrt{\omega}$  für hohe Frequenzen wird formal irgendwann schneller als die Licht-Geschwindigkeit und widerspricht augenscheinlich der Relativitätstheorie. Also gibt es in der Literatur viel Diskussion darüber, wie die hydrodynamischen Gleichungen durch zusätzliche Terme repariert werden können. Diese Arbeiten entstehen (wie wir wissen) aus einem falschen Verständnis der Diffusionsgleichung: Diese ist nicht exakt, besitzt eine Mindest-Auflösung, und es gibt eine obere Grenzfrequenz,  $\omega\tau \ll 1$  [vergl. Eq (3.2)]. Sie impliziert  $c_T = \omega\xi_T = \sqrt{2D_T\omega} \ll \sqrt{D_T/\tau}$ . Da aber  $D_T \approx v^2\tau$  in einem Gas, wo  $v$  die Teilchen-Geschwindigkeit ist, haben wir  $c_T \ll v$  und eine (beruhigend nicht-relativistische) Obergrenze für  $c_T$ .

Die erste Klammer von Eq (3.73) betrifft die zwei transversalen Komponenten der Geschwindigkeit,  $\mathbf{v}_\perp = (v_y, v_z)$ , die der Diffusionsgleichung,

$$\rho\dot{\mathbf{v}}_\perp - \frac{1}{2}\eta\nabla_x^2\mathbf{v}_\perp = 0 \quad (3.85)$$

gehoren. Die Lösungen sind gleich (dh. entartet),

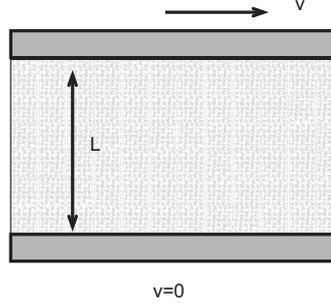
$$\omega_{4,5}(q) = -iq^2D_\perp, \quad D_\perp = \eta/2\rho, \quad (3.86)$$

und die zugehörigen Lösungsvektoren lauten  $\Delta X_i^4 = A_4(0, 0, 0, 1, 0)$ ,  $\Delta X_i^5 = A_5(0, 0, 0, 0, 1)$ . Ist die Anfangsverteilung zur Zeit  $t = 0$  gegeben,  $v_\perp^y(x) = \int dq[v_\perp^y(q)e^{iqx}]$ , kennen wir  $v_\perp^y(t, x)$ ,

$$v_\perp^y(t, x) = \int dq[v_\perp^y(q)e^{iqx-t/\tau_\perp}], \quad \tau_\perp(q) = (q^2D_\perp)^{-1}. \quad (3.87)$$

Die vier  $q$ -Moden von  $\mathbf{v}_\perp$  sind wieder Lösungen von Randbedingungen, und alles oben Gesagte gilt analog,

$$e^{-i\omega t + iqx} = \exp\left[-i\omega\left(t \mp \frac{x}{\omega\xi_\perp}\right) \mp \frac{x}{\xi_\perp}\right], \quad \xi_\perp = \sqrt{\frac{2D_\perp}{\omega}}. \quad (3.88)$$



Ein Problem haben wir noch: Es gibt fünf  $\omega$ -Moden, und die Lösungsvektoren Eq (3.70) sind mit fünf Komponenten richtig dimensioniert. Aber es gibt acht  $q$ -Moden:  $2 \times$  Schall,  $2 \times$  Temperatur-Diffusion, und  $4 \times$  Scher-Diffusion, und  $\Delta X_i(\omega)$  von Eq (3.96) muß acht komponentig sein. Das ist nicht verwunderlich, denn wir haben 5 Variable, 5 Differential-Gleichungen erster Ordnung in der Zeit, aber  $zT$  zweiter Ordnung im Ort. Das ist nicht schlimm, denn man kann das System durch Definition von mehr Variablen erweitern, so daß nur noch Differential-Gleichungen erster Ordnung im Ort übrig bleiben: Statt Eq (3.72), kann man auch  $\delta F = \nabla_x \delta T$  und  $\rho \delta \dot{\sigma} - (\kappa/T_0) \nabla_x \delta F = 0$  schreiben. Dann lautet die Untermatrix der Temperatur-Diffusion,

$$\begin{pmatrix} i\omega & iqD_T \\ iq & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta T \\ \delta F \end{pmatrix} = 0. \quad (3.89)$$

Und die Eigenvektoren sind  $(1, \pm i\sqrt{i\omega/D})$  für  $q_{3,4} = \pm i\sqrt{i\omega/D}$ . Andererseits ist auch klar, daß die Mode mit dem oberen Vorzeichen nach rechts sich ausbreitet, für  $x > 0$ , und das untere nach links. Weil man sonst im Unendlichen,  $x \rightarrow \pm\infty$ , divergierende Amplituden hätte.

Um die Viskosität  $\eta$  zu messen, kann man eine Platte gegen die andere mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegen, siehe Abb. 3.4. Im stationären Fall,  $\dot{v}_\perp = 0$ , ist die Geschwindigkeit linear in  $x$ , und  $v_{ij}^0 = v/2L$ , siehe Eq (3.85). Die Kraft (pro Fläche), mit der die bewegte Platte gezogen werden muß, ist also  $\pi_{xy}^D = \eta v_{ij}^0 = \eta v_x/2L$ . Ganz analog kann man die Wärmeleitfähigkeit  $D_T$  am einem stationären Wärmestrom mit einem linearen Temperatur-Verlauf messen.

Wir wiederholen die obige Überlegung, diesmal für eine unspezifizierte hydrodynamische Theorie. Alle  $N$  unabhängigen Variablen der Theorien sei in einem Vektor  $X_i(t, x)$  zusammen gefaßt und einer Fourier-Transformation unterzogen,

$$X_i(t, x) = X_i^0 + \delta X_i(t, x), \quad (3.90)$$

$$\delta X_i(t, x) = \int d\omega dq [\Delta X_i(\omega, q) e^{-i\omega t + iqx}], \quad (3.91)$$

wo  $X_i^0$  die Gleichgewichtgrößen charakterisiert. Wegen

$$\begin{aligned}\dot{X}_i &= \int d\omega dq [(-i\omega)\Delta X_i(\omega, q)e^{-i\omega t+iqx}], \\ \nabla_x X_i &= \int d\omega dq [(iq\Delta X_i)e^{-i\omega t+iqx}],\end{aligned}$$

können wir die Differential-Operatoren hinter das Integral ziehen und durch Vorfaktoren ersetzen:  $\partial/\partial t \rightarrow -i\omega$ ,  $\nabla_x \rightarrow iq$ . Damit ist das Differential-Gleichungssystem algebraisieren. Dieses lineare und homogene Gleichungssystem schreiben wir als

$$\int d\omega dq [A_{ij}(\omega, q)\Delta X_j(\omega, q)e^{-i\omega t+iqx}] = 0. \quad (3.92)$$

(Wegen der Linearität können wir den „Faktor“  $\int d\omega dq$  jeweils beim Bedarf weglassen und wieder einsetzen.) Die Matrix  $A_{ij}$  hängt von  $\omega, q$ , den drei thermodynamischen Ableitungen (siehe Abschnitt 2.9.2), und den drei Transport Koeffizienten  $\kappa, \eta, \zeta$  ab. Die Homogenität von Eq (3.92) ist immer ein Resultat der Tatsache, daß die Gleichgewichtgrößen  $X_i^0$  eine Lösung des Differential-Gleichungssystems ist – ein Gleichgewichtszustand hat keine Dynamik.

Die (nicht-trivialen) Lösungen von Eq (3.92) wird durch  $\det(A_{ij}) = 0$  bestimmt, ein Polynom  $N^{\text{ten}}$  Grades in  $\omega$ : Wir haben  $N$  Differential-Gleichungen, die jeweils 1<sup>ter</sup> Ordnung in  $t$  sind. Das ergibt  $N$  Lösungen  $\omega_\alpha(q)$ , jeweils mit einem Lösungs-Einheitsvektor  $\Delta X_i^\alpha$ . Die allgemeine Lösung ist eine Linear-Kombination dieser  $N$  Lösungen

$$\Delta X_i(\omega, q) = \sum_\alpha A^\alpha(q)\Delta X_i^\alpha \cdot \delta(\omega_\alpha(q) - \omega), \quad (3.93)$$

$$\delta X_i(t, x) = \sum_\alpha \int dq [A^\alpha(q)\Delta X_i^\alpha e^{-i\omega_\alpha(q)t+iqx}]. \quad (3.94)$$

(Die  $\delta$ -Funktion sagt aus, daß für  $q$  gegeben nur bestimmte  $\omega$ -Werte zugelassen ist.)  $A^\alpha(q)$  sind die Amplituden, die durch den Anfangswert festgelegt werden,

$$\delta X_i(t=0, x) = \sum_\alpha \int dq [A^\alpha(q)\Delta X_i^\alpha e^{iqx}], \quad (3.95)$$

Eq (3.94) bestimmt dann die zeitliche Entwicklung. Das ganze ist also ein Anfangswert-Problem, mit reellen, vorgegebenen  $q$ -Werten und  $\omega_\alpha(q)$ -Moden, die komplex sind (wie im Beispiel  $\omega = -iq^2 D$ ). Jedes  $\omega_\alpha(q)$  mit dem zugehörigen Eigenvektor  $\Delta X_i^\alpha$  nennt man eine Mode, Alle Moden zusammen nennt man das Moden-Spektrum.

Man kann aber auch  $q$  als die Variable identifizieren, und nach den Lösungen  $q_\alpha(\omega)$  von  $\det(A_{ij}) = 0$  suchen. Dann sind  $\omega$  reell,  $q$  komplex, und man löst

Randwertprobleme. Da die Ortsableitungen in hydrodynamischen Bewegungsgleichungen von höherer Ordnung sind als die Zeitableitungen, gibt es mehr  $q$ -Moden  $q_\alpha(\omega)$  als  $\omega$ -Moden  $\omega_\alpha(q)$ : Wie im obigen Beispiel<sup>3</sup> entspricht die diffusive  $\omega$ -Mode:  $\omega = -iq^2D$  zwei  $q$ -Moden:  $q = \pm\sqrt{i\omega/D}$ . Zu jeder  $q_\alpha$ -Lösung gibt es einen Eigenvektor  $\Delta X_i^\alpha$ . Und wir haben analog

$$\begin{aligned}\Delta X_i(\omega, q) &= \sum_\alpha A^\alpha(\omega) \Delta X_i^\alpha \cdot \delta(q_\alpha(\omega) - q), \\ \delta X_i(t, x) &= \sum_\alpha \int d\omega [A^\alpha(\omega) \Delta X_i^\alpha e^{+iq_\alpha(\omega)x - i\omega t}].\end{aligned}\quad (3.96)$$

Die Amplituden  $A^\alpha(\omega)$  werden durch die Randbedingungen festgelegt,

$$\delta X_i(t, x=0) = \sum_\alpha \int d\omega [A^\alpha(\omega) \Delta X_i^\alpha e^{-i\omega t}],$$

während Eq (3.96) die „Propagation“ im Raum beschreibt. Nun gibt es mehr  $q$ -Moden als Variable, also brauchen wir außer dem Wert der hydrodynamischen Variablen an  $x=0$  auch teilweise deren Ableitungen. Alternativ können wir die Variablen (im Sinne von Randbedingungen) zweimal angeben,  $x=0, x=L$ . In Praxis reicht aber häufiger die Amplitude einer der zwei Moden  $\pm q_\alpha(\omega)$ , von denen eine  $\sim e^{-\xi x}$  in positiver  $x$ -Richtung abfällt, und die andere  $\sim e^{\xi x}$  in negative  $x$ -Richtung abfällt. Falls wir also den Bereich  $x > 0$  betrachten, reicht die Angabe einer einzigen Amplitude (zB der Temperatur  $\sim e^{-\xi x}$ ). Die andere Amplitude muß verschwinden, damit das System nicht im Unendlichen ein divergierendes Temperaturfeld hat. (Damit ist auch die Ableitung von  $T$  an  $x=0$  festgelegt und durch  $iq_\alpha \Delta T$  gegeben.)

**E7** 09.11.2006

---

<sup>3</sup>Tatsächlich ist das charakteristische Polynom  $\det(A_{ij}) = 0$  isotroper Medien immer eine Funktion von  $q^2(\omega)$ . Denn ohne die Variablen gibt es außer dem Vektor  $\mathbf{q}$  nur skalare Größen, von denen das Polynom abhängt. Diese Paarung der Lösungen demonstriert die Isotropie des Raumes: Da nichts die Isotropie bricht, sind  $x$  und  $-x$  äquivalent. Und wenn eine Mode  $iq_\alpha(\omega)x$  existiert, muß es auch eine der Form  $-iq_\alpha(\omega)x$  geben. Im Gegensatz dazu wird die Isotropie von  $t$  durch irreversible Terme gebrochen. Das charakteristische Polynom ist deshalb eine Funktion von  $\omega$ , nicht von  $\omega^2$ , und eine Lösung der Form  $-i\omega_\alpha(q)t$  bedingt keineswegs eine wie  $i\omega_\alpha(q)t$ .

# Kapitel 4

## Offene Systeme

### 4.1 Die Legendre Transformation

Im Experiment stellt man häufig fest, daß die Energiedarstellung ungünstig ist, da sie von den erhaltenen Größen abhängen, die oft schwieriger zu messen oder zu kontrollieren sind als die konjugierten Variablen. Man denke zB an eine chemische Reaktion im Reagenzglas, bei Zimmer-Temperatur und Atmosphären-Druck. Es stellt sich die Frage, wie man die Information in der Fundamentalgleichungen  $E(S, M, V, \dots)$  in eine Form bringen kann, in der die konjugierten Felder die unabhängigen Variablen sind. Genau dies leisten die sogenannten *Legendre-Transformationen*. [Eine direkte Substitution  $E(S, M, V, \dots) \rightarrow E(T, \mu, P, \dots)$  ist keine Alternative, denn sie verliert Information, siehe Fig. 4.1.]

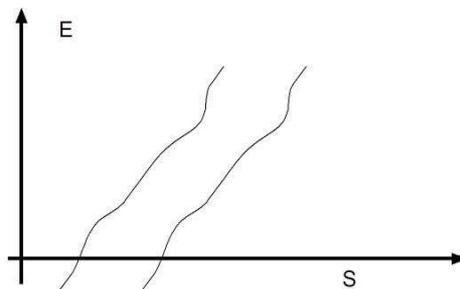


Abbildung 4.1: Beide Kurven unterscheiden sich in  $E(S)$ , besitzen aber den gleichen funktionalen Zusammenhang  $E(T)$ .

Eine Legendre-Transformation wird definiert als

$$f(x) \rightarrow f(x) - x \partial f / \partial x. \quad (4.1)$$

Ein Beispiel ist die Hamiltonfunktion, die das Negative der Legendre-Transformierten der Lagrangefunktion ist:  $H(q, p) \equiv \dot{q}p - L(q, \dot{q}) = \dot{q} \partial L / \partial \dot{q} - L$ .

Beide Funktionen haben offensichtlich die gleiche Information. Ein zweites Beispiel ist die freie Energie  $F$ ,

$$F(T, M) \equiv E(S, M) - S \partial E / \partial S = E - TS, \quad (4.2)$$

$$dF = T dS + \mu dM - d(TS) = -S dT + \mu dM. \quad (4.3)$$

Der Punkt ist, die freie Energie  $F$  unterscheidet zwischen den zwei Graphen in Fig. 4.1, weil  $F$  den Schnittpunkt der Kurve mit der  $E$ -Achse festlegt.

Allgemein gesprochen hat man zwei Möglichkeiten, eine Kurve festzulegen, entweder durch eine Gruppe von Punkten auf einer Linie,  $E(S)$ , oder durch eine Schar von Linien, wo man jeweils die Steigung  $T$  und den Schnittpunkt  $F$  mit der  $E$ -Achse festlegt. Für  $E(S)$  gegeben, kann man die Steigung durch  $T = \partial E / \partial S$  berechnen, und den Schnittpunkt  $F$  über  $T = (E - F) / (S - 0)$ , dh  $F = E - TS$  bekommen, siehe Fig. 4.2.  $F(T)$  ist also die Tangentschar der Kurve  $E(S)$ .

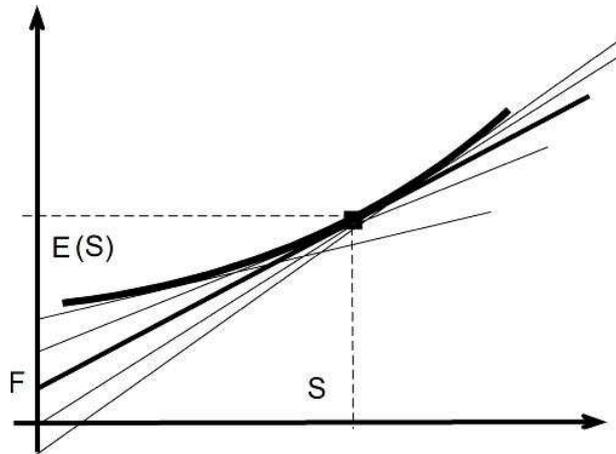


Abbildung 4.2: Konstruktion einer Legendre-Transformation

Als weitere Beispiele für eine Legendre-Transformation der Energie  $E$  seien noch die *Enthalpie*  $H$  und die *freie Enthalpie*  $\Phi$  angeführt,

$$H = E + PV, \quad (4.4)$$

$$dH = T dS + V dP + \mu dM, \quad (4.5)$$

$$\Phi = F + PV = E - TS + PV, \quad (4.6)$$

$$d\Phi = -S dT + V dP + \mu dM. \quad (4.7)$$

Mit den neuen Potentialen können wir zB die spezifischen Wärmekapazitäten  $c_V, c_P$  schreiben als,

$$c_V = \frac{T}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,M} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,M}, \quad (4.8)$$

$$c_P = \frac{T}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,M} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,M}. \quad (4.9)$$

## 4.2 Anwendungen

Nach der Einführung von  $F, H, \Phi$  ist es interessant zu erfahren, wie sich das Prinzip der Energieminimierung (bzw Entropiemaximierung) überträgt. Um das heraus zu finden, werden wir einige konkrete Systeme betrachten.

E8 15.11

### 4.2.1 System mit Wärmereservoir

Wir betrachten ein mit einem Wärmereservoir (Subskript  $R$ ) thermisch gekoppeltes System (Subskript  $A$ ), siehe Abb. 4.3. Da das Gesamtsystem abge-

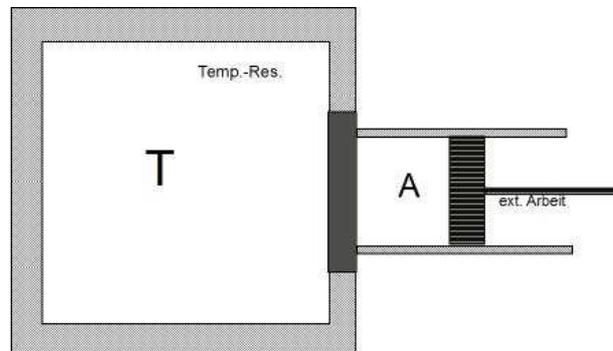


Abbildung 4.3: System A mit Wärmereservoir

geschlossen ist, gilt die Energie-Erhaltung, oder in der Energie-Darstellung die Entropie-Erhaltung: Die dem Reservoir entzogene Wärme wird A zugeführt,  $\Delta S_A + \Delta S_R = 0$ . Außerdem bleibt  $T_A = T_R$  eine Konstante, unabhängig davon, was in System A passiert. Dann läßt sich die Veränderung der Gesamtenergie  $\Delta E_{\text{tot}}$  durch Größen im System A allein schreiben, denn die Veränderung der Reservoir-Energie ist  $\Delta E_R = \int dE_R = \int T_R dS_R = T_R \int dS_R = T_R \Delta S_R = -T_A \Delta S_A = -\int d(T_A S_A) = -\Delta(T_A S_A)$ . Zusammen gilt

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_R + \Delta E_A = \Delta(E_A - T_A S_A) \equiv \Delta F_A.$$

Alle Eigenschaften von  $\Delta E_{\text{tot}}$  übertragen sich also auf  $\Delta F_A$ . Insbesondere gilt, daß  $\Delta F_A(T_R = T_A, N_A, \dots, f_i)$  minimal ist bezüglich  $f_i$ , weil  $\Delta E_{\text{tot}}(S_{\text{tot}}, N_R, N_A, \dots, f_i)$  es auch ist. Wir halten fest,

$$\boxed{\Delta F(T, N, \dots, f_i) \text{ ist minimal bezüglich } f_i.} \quad (4.10)$$

Der Ausdruck „freie Energie“ kommt übrigens daher, daß dies die bei konstanter Temperatur frei zur Verfügung stehende Energie sei.

E8 15.Nov.2006

Es ist nützlich zu wissen, daß die freie Energy bezüglich der Temperatur konkav ist,

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} < 0. \quad (4.11)$$

Denn

$$0 < \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \Big|_V = \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_V = \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V^{-1} = - \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \Big|_V^{-1}. \quad (4.12)$$

Aber  $\Delta F$  bleibt konvex bezüglich aller nicht-transformierten Variablen,  $\partial^2 \Delta F / \partial N^2, \partial^2 \Delta F / \partial V^2 > 0 \dots$ , denn bezüglich der Fluktuationen in diesen Variablen muß die freie Energie  $\Delta F$  stabil sein — nur die Temperatur ist vom Wärmebad fest vorgegeben. Nun ist die Stabilität von  $\Delta F$  bereits gewährleistet durch die von  $\Delta E$ . Um zB  $\partial^2 \Delta F / \partial N^2 = \partial \mu / \partial N \Big|_T > 0$  zu zeigen, setzen wir

$$\frac{\partial S}{\partial N} \Big|_T = - \frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_N = - \frac{\partial \mu}{\partial S} \Big|_N \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_N$$

in Eq (2.14) ein und erhalten

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} \Big|_T = \frac{\partial \mu}{\partial N} \Big|_S - \left( \frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_N \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_N,$$

oder

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} \Big|_T = \left[ \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_N \frac{\partial \mu}{\partial N} \Big|_S - \left( \frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_N^2 \right] \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_N^{-1}. \quad (4.13)$$

Nachdem der rechte Ausdruck positiv ist, siehe Abschnitt 2.10, ist es auch der linke Ausdruck.

## 4.2.2 System A mit Druckreservoir

In einem System, das an ein Druckreservoir gekoppelt ist, siehe Abb. 4.4, gilt analog zum obigen Fall,

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta H \equiv \Delta(E + PV). \quad (4.14)$$

## 4.2.3 System mit Wärme- und Druckbad

Prägt das Reservoir dem Untersystem sowohl die Temperatur wie auch der Druck auf, gilt

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta \Phi = \Delta(E - TS + PV). \quad (4.15)$$

$\Delta \Phi$  ist bezüglich  $T$  und  $P$  konkav.

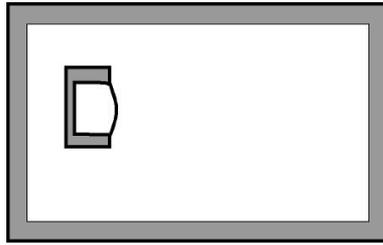


Abbildung 4.4: System mit Druckreservoir R

#### 4.2.4 Legendre-Transformation der Entropie

Natürlich ist eigentlich die Entropie (und nicht die Energie) die abhängige Funktion. Diese kann man mit der gleichen physikalischen Zielsetzung legendre-transformieren. (Die transformierten heißen Massieu-Funktionen.) Für ein System in Kontakt mit einem Energie-Bad führt eine parallele Betrachtung auf

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{tot}} &= \Delta(S - E\partial S/\partial E) = \Delta(S - E/T) \\ &= \Delta\mathcal{M} = -\Delta F/T;\end{aligned}\tag{4.16}$$

während der Fall eines Energie- und Teilchen-Bades

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{tot}} &= \Delta(\mathcal{M} - N\partial S/\partial N) \\ &= \Delta(\mathcal{M} + N\mu/T) = -\Delta(F - \mu N)/T\end{aligned}\tag{4.17}$$

ergibt. (Die beiden jeweils letzten Umformungen sind möglich, weil die Temperatur konstant ist.)

#### 4.2.5 Inhomogene Systeme

Im lokalen Gleichgewicht sind Legendre-transformierte Potentiale selten nützlich – ein rares Gegenbeispiel wäre ein 2D-System, das sehr effizient auf eine vorgegebene Temperatur gehalten wird.

Im globalen, nicht-uniformen Gleichgewicht bleibt die Legendre Transformation bei den Variablen sinnvoll, deren konjugierte Felder konstant sind — in dem Beispiel von Abschnitt 3.2.3 sind es  $S$ ,  $N$  und  $\mathbf{L}$ , weil  $T$ ,  $\mu + \phi$  und  $\Omega$  konstant sind. Bei Volumen/Druck oder elektromagnetischen Feldern ist eine gesonderte Betrachtung nötig. (Ein Beispiel wurde am Ende von Abschnitt 3.2.3 für konstanten Druck gegeben.)

# Kapitel 5

## Mehr zur Thermodynamik

### 5.1 Die Hauptsätze

#### 5.1.1 1. Hauptsatz

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt, daß jegliche Änderung der Energie eines Systems sich als Summe einer Änderung in der Wärmemenge und einer in der am System geleisteten Arbeit ausdrücken läßt.

$$dE = dQ + dA \quad (5.1)$$

$d$  bedeutet dabei ein „unvollständiges Differential“, da tatsächlich  $Q, A$  als Funktionen nicht existieren:  $dQ \rightarrow TdS$  und zB  $dA \rightarrow -PdV$ . All das haben wir bereits ausführlich diskutiert.

#### 5.1.2 2. Hauptsatz

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik macht die Aussage, daß Änderungen in der Entropie  $\Delta S$  so sind, daß

$$\Delta S \geq 0. \quad (5.2)$$

Auch das haben wir bereits studiert.

#### 5.1.3 3. Hauptsatz

Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik ist von Nernst. Er besagt

$$\Delta\sigma(T = 0) = 0, \quad (5.3)$$

d.h. am absoluten Nullpunkt gibt es keinen Prozeß, in dem sich die Entropie verändern würde. Oder  $\sigma(\rho_1, T = 0) = \sigma(\rho_2, T = 0)$ , die Entropie-Dichte  $\sigma$  ist für  $T = 0$  eine Konstante. Diese wurde später von Planck gleich null gesetzt,

$$\sigma(T = 0) = 0. \quad (5.4)$$

Das scheint dem Umstand zu widersprechen, daß der Grundzustand entartet sein kann, tut es aber nicht. Denn der Entartungsgrad  $e^S = g$  (mit sagen wir  $g \sim N^\alpha$ ) kann durchaus zu langsam mit der Teilchenzahl  $N$  wachsen,

$$\sigma = S/N = \ln g/N \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0. \quad (5.5)$$

Aus dem 3. Hauptsatz (Nerns'scher version) folgt sofort als Konsequenz, daß viele Kreuzableitungen verschwinden. Wir fangen mit  $de = Td\sigma - Pdv$  und  $df = -\sigma dT - Pdv$  an, wobei  $v \equiv 1/\rho$ . Dann verschwinden  $\partial P/\partial T$  und  $\partial v/\partial T$ , denn

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial v} \right|_{T=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P = - \left. \frac{\partial \sigma}{\partial P} \right|_{T=0} = 0. \quad (5.6)$$

Bezüglich der Diagonal-Ableitung ist die Beschränkung nicht so scharf. Wir stellen die Entropie als

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{\partial S}{\partial T} dT \quad (5.7)$$

dar. (Bei der Integration wird entweder  $P$  oder  $v$  konstant gehalten.) Nehmen wir an,  $\partial S/\partial T \sim T^{-1+\varepsilon}$ , finden wir,  $S(T) - S(0) \sim T^\varepsilon$  für  $\varepsilon \neq 0$  (und  $S(T) - S(0) \sim \ln T$  für  $\varepsilon = 0$ ). Damit  $S(T) - S(0)$  für  $T \rightarrow 0$  nicht divergiert, muß  $\varepsilon > 0$  sein. Das heißt,

$$C_P, C_v = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{P,v} \sim T^\varepsilon \rightarrow 0. \quad (5.8)$$

(Die Annahme  $\partial S/\partial T \sim T^{-1+\varepsilon}$  geschieht oBdA, denn das soll nur für den Grenzfall verschwindender Temperatur der größte Term sein.)

Die Behauptung

Der absolute Nullpunkt  $T = 0$  ist unerreichbar!

ist nicht wirklich erstaunlich, oder besser, eine wenig leer, denn wir wundern uns nicht, daß das andere Ende,  $T = \infty$ , nicht erreichbar ist. Wenn wir statt mit  $T$  immer mit  $\hat{T} \equiv 1/T$  arbeiten würden, wäre der neue „absolute Nullpunkt“  $\hat{T} = 0$   $T = \infty$  gewesen. Noch besser, wir definieren eine Temperatur  $\tilde{T} \equiv \ln T$ . Dann ist wohl akzeptabel, daß wir weder  $\tilde{T} = \infty$  (oder  $T = \infty$ ) noch  $\tilde{T} = -\infty$  (oder  $T = 0$ ) erreichen können. (Man erinnere sich,  $T$  ist als  $\partial E/\partial S$  definiert, und wir haben vorher statt der Anzahl der Mikro-Zustände  $g$  die Entropie  $S \equiv \ln g$  als Variable genommen.)

Es gibt die Argumentation von Callen, (siehe *Thermodynamics*), der zufolge wegen des 3. Hauptsatzes man über adiabatische ( $S = \text{konstant}$ ) oder isotherme ( $T = \text{konstant}$ ) Prozesse nicht  $T = 0$  erreichen kann: Thermodynamische Kreisprozesse arbeiten typischerweise entlang einer Adiabaten, bis diese eine Isotherme schneidet, wo man dann überwechselt — oder eben umgekehrt. Geschickt

aneinander gereiht, kann man mit dieser Art von fliegendem Wechsel viel bewerkstelligen — auch kühlen — nur nicht den absoluten Nullpunkt erreichen. Das hat damit zu tun, daß Adiabaten zwar Isotherme scheidern, aber nicht eine andere Adiabate.<sup>1</sup> Nun ist die isotherme Kurve,  $T = 0$ , gleichzeitig adiabatisch,  $S = 0$ , diese Kurve darf also überhaupt keine andere schneiden. Und deshalb wird man sie auch nicht erreichen, siehe Abb. 5.1.

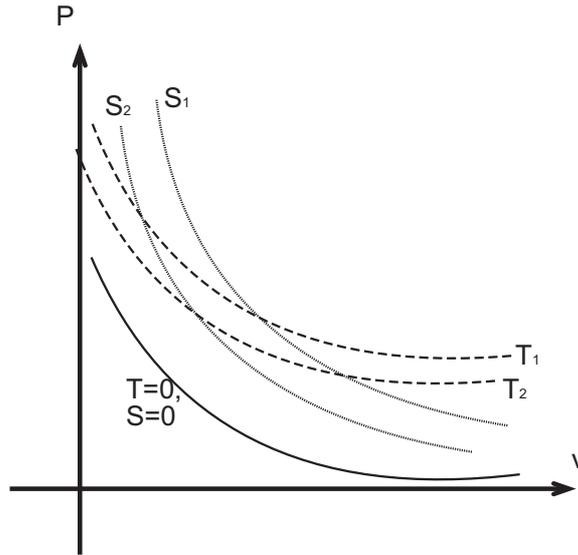


Abbildung 5.1: Isothermen und Adiabaten im P-V-Diagramm

## 5.2 Vorzeichen von $T$ , $P$ und $\mu$

Generisch gesprochen, sind Temperatur und Druck positiv, und das chemische Potential negativ. Das hat damit zu tun, daß die Entropie (als Logarithmus der erreichbaren Zustände  $S = \ln g$ ) typischerweise mit der Energie, Teilchenzahl und Volumen wächst, daß also

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}, \quad -\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} > 0. \quad (5.9)$$

<sup>1</sup>Das ist wohl nur plausibel, nicht zwingend. Die Adiabaten kann man sich als eine Projektion vorstellen, und zwar von der Flächen-Darstellung  $P(v, S)$  (dh  $P$  als Höhe über eine  $v, S$ -Ebene) auf die  $P, v$ -Ebene. Die Isothermen sind dann Projektionen der  $P(v, T)$ -Darstellung. Ein Schnitt zwischen zwei Adiabaten bedeutet,  $P$  steigt in Richtung  $S$  für bestimmte  $v$ -Werte, sagen wir  $v < v_0$ , und fällt für  $v > v_0$ . In anderen Worten, der thermische Expansions-Koeffizient  $\alpha$  ändert sein Vorzeichen am Orte  $v = v_0$ . Das ist für  $T \rightarrow 0$  nicht unmöglich, aber unwahrscheinlich, denn  $\alpha$  geht auch gleichzeitig gegen null.

### 5.2.1 Negative Temperatur

Auch wenn normalerweise die Entropie mit der Energie zunimmt, so ist doch ein System möglich, in dem die Entropie mit wachsender Energie fällt. Wir betrachten ein System von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, in dem gilt

$$\varepsilon(\uparrow) = \varepsilon \quad \varepsilon(\downarrow) = 0 \quad N, V = \text{const.} \quad (5.10)$$

Das bedeutet, daß es eine minimale Energie  $E(\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow) = 0$  gibt, wo alle Spins nach unten gerichtet sind; und eine maximale Energie  $E(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow) = N \cdot \varepsilon$ , wo alle nach oben gerichtet sind. Diese beiden Makro-Zustände haben jeweils nur einen Mikro-Zustand, und die entsprechende Entropie ist  $S = \ln 1 = 0$ . Dazwischen haben die Makro-Zustände mehr Mikro-Zustände, siehe Abb. 5.2. Wir sehen, daß bei

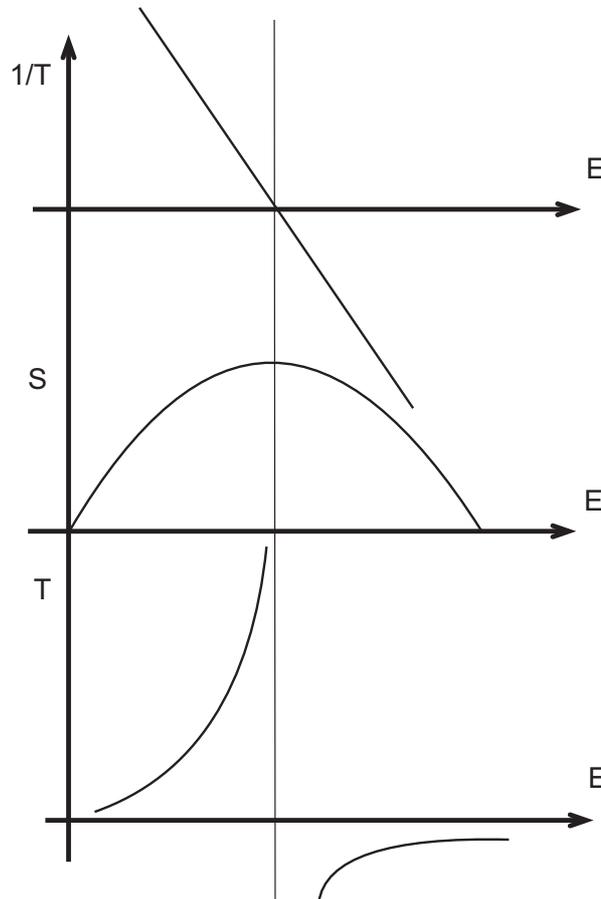


Abbildung 5.2: System mit Energie-Maximum. Die mittlere Figur gibt  $S(E)$ ; deren Ableitung (oder die invertierte Temperatur) ist oben, und die Temperatur unten dargestellt.

sukzessiv höherer Energie die Temperatur immer steigt, und wegen des unendlich

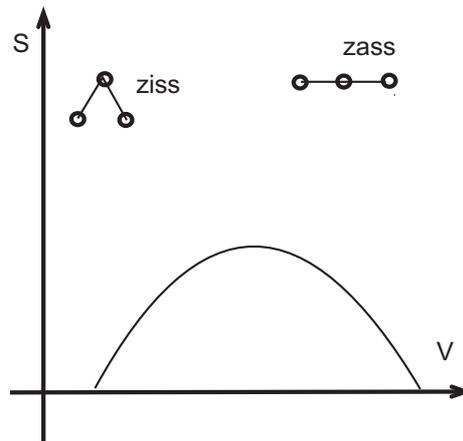


Abbildung 5.3:

weiten Sprunges von  $\infty$  auf  $-\infty$  sind negative Temperaturen energiereicher als positive. Wenn zwei identische Systeme zusammenkommen, gibt das mit einer negativen Temperatur Energie an das mit einer positiven ab, bis sie sich irgendwo in der Mitte treffen: Negative Temperaturen sind also „heißer“ als positive.

Bringt man solch ein System in thermischen Kontakt mit der Atmosphäre, also einem mit einer „normalen“ Energie-Entropie-Charakteristik, bei der die Temperatur immer positiv ist, ist die gemeinsame Temperatur ebenfalls positiv. Da Systeme leicht miteinander ins Gleichgewicht kommen, sind negative Temperaturen eher schwierig aufrecht zu erhalten.

### 5.2.2 Negativer Druck

Wir können die Abhängigkeit  $S(E)$  leicht auf  $S(V)$  abbilden und negative Drücke verstehen: Wir betrachte nun für  $N, E = \text{const.}$  ein System mit Molekülen, die in zwei verschiedenen Formen vorliegen können, dem geklappten *ziss*-Zustand (entspricht Spin down), oder dem ausgestreckten *zass*-Zustand (entspricht Spin up), siehe Abb. 5.3. Die Situation ist nun eine exakte Kopie des obigen Abschnitts: Nur *ziss* ist ein Makro-Zustand mit verschwindender Entropie und minimaler Länge (oder minimaler 1D Volumen), während nur *zass* der Gegenzustand mit maximalem Volumen ist. In der rechten Hälfte der Figur ist die Ableitung  $\partial S/\partial V = P/T$  offensichtlich negativ.

Falls die Länge nicht extern vorgeben ist, wird sich immer der Makro-Zustand mit der größten Entropie, in dem *ziss* und *zass* je zu Hälfte present sind, einstellen. Wenn man diesen Zustand komprimiert oder auseinander zieht, ist eine „entropische“ Kraft zu überwinden, die keine mikroskopische Ursache hat, denn die Zustände *ziss* und *zass* sind energetisch entartet, und wir haben keineswegs irgendwo Federn in (oder zwischen) den Molekülen angenommen. Diese entropi-

sche Kraft kann man zB mit der Vorrichtung messen, die in Abb. 2.4 dargestellt ist.

### 5.2.3 Positives Chemische Potential

Die negative Temperatur ist ein Ergebnis der Tatsache, daß die Entropie nur bis zu einem maximalen Wert der Energie gegeben ist; ebenso der negative Druck, der als Folge eines maximalen Volumens zu verstehen ist. Ein anormales, positives chemisches Potential sollte also dann gegeben sein, wenn das System eine maximale Teilchenzahl  $N$  kennt, das ist, wie wir sehen werden, bei Fermi-Systemen tiefer Temperaturen der Fall.

Nehmen wir zB freie Elektronen, für die die stationäre Schrödinger-Gleichung gilt,  $-(\hbar^2/2m)\nabla^2\Psi = \epsilon\Psi$ . Also sind die Energie-Eigenwerte durch  $\epsilon = (\hbar k)^2/2m$  gegeben. Periodische Randbedingungen

$$\Psi(x, y, z + L) = \Psi(x, y + L, z) = \Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y, z)$$

(oder andere für ein endliches Volumen) bewirken eine Diskretisierung des Elektronen-Spektrums, denn nur bestimmte  $k$ -Werte erfüllen diese Bedingungen,

$$e^{ik_j L} = 1 \implies k_j = 2\pi n_j/L, \quad j = x, y, z.$$

Diese Zustände liegen äquidistant in 3-dimensionalen  $k$ -Raum. Wegen des Pauli-Prinzips kann jeder Zustand nur mit zwei Elektronen besetzt werden: spin-up und spin-down. Weil der Radius  $|k|$  zum Ursprung  $\sim \sqrt{\epsilon}$  ein Maß für die Einteilchen-Energie ist, ist es am „ökonomischsten“, jeweils die Zustände einer Kugelschale mit Teilchen zu füllen, siehe Abb. 5.4).

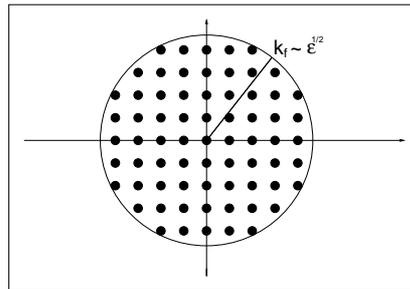


Abbildung 5.4: Fermi-Kugel bei  $T = 0$ .

Der Zustand minimaler Gesamt-Energie  $E$  für gegebenes  $N$  ist der einer vollständig gefüllten Fermikugel, die außerhalb der Fermi-Energie vollkommen ungefüllt ist. Das ist der Grundzustand für  $T = 0$ . (Die Entropie  $S$  verschwindet, weil die Teilchen ununterscheidbar sind, die Fermikugel nur einen Zustand darstellt.) Für  $T > 0$  ist die Besetzung verschmiert, und die Gesamtenergie  $E$  größer,

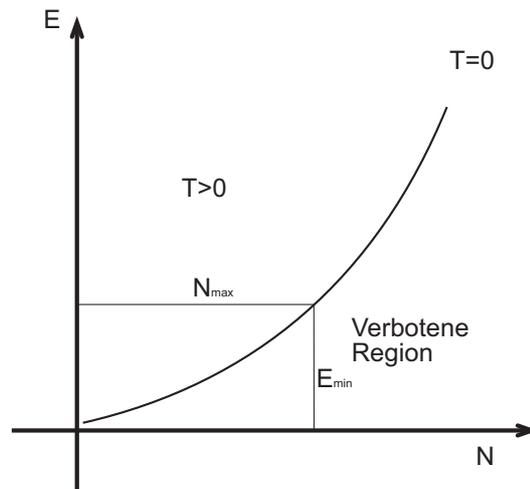


Abbildung 5.5: Ein verbotener Bereich bedeutet  $E_{min}$ , und das bedingt  $N_{max}$ .

kleiner kann die Energie nicht sein, siehe Abb. 5.5. Nun bedeutet eine minimale Energie  $E_{min}$  für gegebenes  $N$  eine maximale Teilchenzahl  $N_{max}$  für  $E$  gegeben. und die Funktion  $S(N)$  hat die inzwischen gewohnte Form, siehe Abb. 5.6. Am rechten Rand ist  $N$  maximal, und das chemische Potential positiv. Da bildet das System eine Fermikugel. Die Ableitung der Kurve ist  $-\mu/T$ . Weil  $\mu$  die endliche Fermi-Energie ist, und die Temperatur verschwindet, ist sie hier unendlich,  $T \rightarrow 0$ ,  $-\mu/T \rightarrow -\infty$ . Am linken Rand haben wir den sehr verdünnten Limes, den des klassischen idealen Gases. Wie wir sehen werden, divergiert hier  $-\mu$ , also ist die Steigung auch hier senkrecht,  $N \rightarrow 0$ ,  $-\mu/T \rightarrow \infty$ .

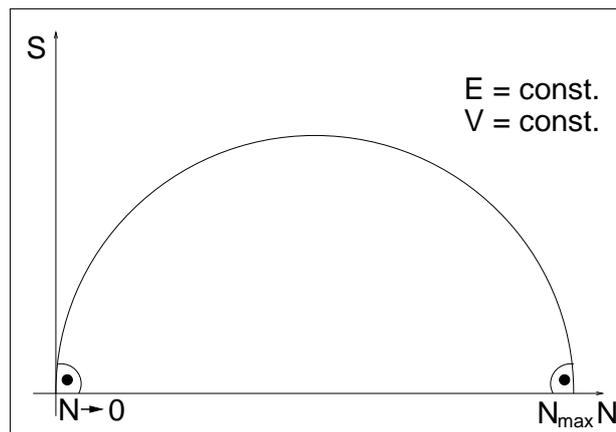


Abbildung 5.6: Entropieverteilung

Es wird häufig (zu Recht) behauptet, daß das chemische Potential  $\mu \equiv \partial E / \partial N$

die Energie  $\epsilon$  des letzten Teilchen sei, das man dem System hinzufügt, weil  $\partial E/\partial N = \epsilon/1$ . Das heißt,

$$\boxed{\text{für } kT \ll \epsilon_f \text{ ist } \mu \text{ die Fermi-Energie } \epsilon_f.} \quad (5.11)$$

Das scheint aber der Situation beim idealen Gas zu widersprechen: Hier ist das chemische Potential trotz lauter positiver Einteilchen-Energie  $\sim p^2/2m$  trotzdem negativ. Die Auflösung hat damit zu tun, welche Größe konstant gehalten wurde, denn es gilt

$$\mu \equiv \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_S = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_T - \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_N \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_T. \quad (5.12)$$

$\epsilon = \partial E/\partial N|_T$  ist die Einteilchen-Energie für gegebene Temperatur. Für  $E = \frac{3}{2}NkT$  ist  $\epsilon = \partial E/\partial N|_T = \frac{3}{2}kT$  und positiv.  $\partial E/\partial S|_N$  ist die Temperatur, und  $\partial S/\partial N|_T$  muß offenbar größer als  $\frac{3}{2}k$  sein. Bei der Fermikugel jedoch ist  $T \rightarrow 0$ , und der zweite Term ist vernachlässigbar.

**E9 16.11**

## 5.3 Beeinflussung Chemischer Gleichgewichte

### 5.3.1 Prinzip des kleinsten Zwangs

Wir schauen uns eine einzige chemische Reaktion an, zB.  $2NH_3 \rightleftharpoons 3H_2 + N_2$ , und schreiben das Gibbs'sche Potential pro Masseneinheit,  $\phi \equiv \epsilon + P/\rho$ , als

$$d\phi = Td\sigma + vdP + \mu_c dc + \dots, \quad (5.13)$$

wobei  $\rho_1, \rho_H, \rho_N$  die Dichten von  $NH_3, H_2$  und  $N_2$  sind,  $\rho = \rho_1 + \rho_H + \rho_N$  ist die Gesamtdichte,  $v \equiv 1/\rho$  das spezifische Volumen, und  $c \equiv \rho_1/\rho$  die Konzentration, die uns im folgenden Zusammenhang interessiert.

Im chemischen Gleichgewicht ist  $\phi$  bezüglich  $c$  minimal, und  $\mu_c = 0$ . Entwickeln wir  $\phi$  um den Gleichgewichtswert  $c_0$ , können wir schreiben

$$\phi = \phi_0(P, \sigma) + \alpha(c - c_0)^2/2, \quad \mu_c \equiv \partial\phi/\partial c = \alpha(c - c_0). \quad (5.14)$$

$c_0(\sigma, P)$  und  $\alpha(\sigma, P) > 0$  sind Funktionen von  $\sigma, P$ , wobei wir  $\alpha$  als konstant annehmen – die Variation kann für  $c - c_0$  ausreichend klein vernachlässigt werden.

Mit zwei Maxwell-Relationen haben wir sofort

$$\left. \frac{\partial v}{\partial c} \right|_P = \left. \frac{\partial \mu_c}{\partial P} \right|_c = -\alpha \left. \frac{\partial c_0}{\partial P} \right|_c, \quad (5.15)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial c} \right|_\sigma = \left. \frac{\partial \mu_c}{\partial \sigma} \right|_c = -\alpha \left. \frac{\partial c_0}{\partial \sigma} \right|_c = -\alpha \left. \frac{\partial c_0}{\partial T} \right|_c \left. \frac{\partial T}{\partial \sigma} \right|_c, \quad (5.16)$$

und ziehen die folgenden (von Chemikern als *Prinzip des kleinsten Zwangs* genannten) Folgerungen: (1) Falls  $v$  mit der Konzentration  $c$  fällt, und die Gesamtdichte  $\rho$  wächst, steigt die Gleichgewichts-Konzentration  $c_0$  mit dem Druck. (2) Fällt (bei adiabatischen Randbedingung) die Temperatur  $T$  mit der Konzentration  $c$ , handelt es sich um eine endotherme Reaktion. Dann steigt die Gleichgewichts-Konzentration  $c_0$  mit der Temperatur. Umgekehrt fällt  $c_0$  mit  $T$  bei exothermen Reaktionen.

### 5.3.2 Ideale Gase, Massenwirkungs-Gesetz

Für ideale Gase können wir spezifischer werden, da wir

$$P_i \equiv P(\rho_i/\rho), \quad (5.17)$$

$$\mu_i = T \ln P_i + \chi_i(T), \quad (5.18)$$

haben. Im chemischen Gleichgewicht gilt außerdem  $\sum \nu_i \mu_i = 0$ . Wenn wir die Gleichgewichts-Konzentration für  $NH_3$ ,  $H_2$  und  $N_2$  mit  $c_0, c_H, c_N$  bezeichnen, gilt  $\sum \nu_i \ln(Pc_i) = -[\sum \nu_i \chi_i(T)]/T$ . Auf beiden Seiten exponiert bekommen wir,

$$\Pi(Pc_i)^{\nu_i} = P^{\sum \nu_i} \Pi c_i^{\nu_i} = \exp[(-\sum \nu_i \chi_i)/T] \equiv K_p(T), \quad (5.19)$$

oder

$$\frac{K_p(T)}{P^{\sum \nu_i}} = K_p(T) P^2 = \frac{c_o^2}{c_H^3 c_N}. \quad (5.20)$$

$c_0$  wächst also mit dem Druck, da mehr  $NH_3$  größere Dichte bedeutet.

## 5.4 Phasenübergang Erster Art

### 5.4.1 Entmischung

Wir betrachten zwei koexistierende Phasen 1 und 2, mit den Massen  $M_1, M_2$ , Entropien  $S_1, S_2$ , und Energien  $E_1, E_2$ . Wir definieren

$$M \equiv M_1 + M_2, \quad n \equiv M_1/M, \quad 1 - n = M_2/M. \quad (5.21)$$

Für die Entropie gilt  $S \equiv S_1 + S_2 = \sigma_1 M_1 + \sigma_2 M_2 = [\sigma_1 n + \sigma_2(1 - n)]M$ , also

$$\sigma \equiv S/M = \sigma_2 + (\sigma_1 - \sigma_2)n. \quad (5.22)$$

Analog gilt für die Energie mit  $E_1 = e_1 M_1$ ,  $E_2 = e_2 M_2$  und  $E = E_1 + E_2$ ,

$$E/M \equiv e = e_2 + (e_1 - e_2)n. \quad (5.23)$$

Daraus ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $\sigma$  und  $e$ ,

$$\frac{\sigma - \sigma_2}{\sigma_1 - \sigma_2} = n = \frac{e - e_2}{e_1 - e_2}. \quad (5.24)$$

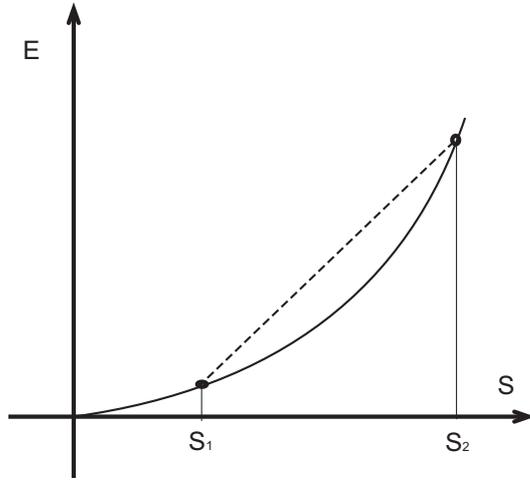


Abbildung 5.7:  $E(S)$  für ein entmischtes und ein stabiles, homogenes System

Bei gegebener Gesamtmasse  $M$  gilt auch  $E \sim S$ . Dieser linearer Zusammenhang gilt natürlich nur, wenn die Veränderung der Entropie ausschließlich über die Veränderung der relativen Anteile der zwei Untersysteme geschieht.

**Übung:** Man kann noch das spezifische Volumen,  $v \equiv V/M$  (oder  $v \equiv V/N$ ) definieren, und die entsprechende Beziehung von Eq (5.24) für  $v$  herleiten, oder alternativ  $n/(1-n) = -(v-v_2)/(v-v_1)$  schreiben. Das ist das sogenannte **Hebel-Gesetz**.

Für  $\tilde{n} \equiv V_1/(V_1+V_2)$  gelten Beziehungen für die Dichten pro Volumeneinheit, die ähnlich sind wie die für die Dichten pro Masseneinheit, vergl. Eq (5.24),

$$\rho = \rho_1 \tilde{n} + \rho_2 (1 - \tilde{n}), \quad (5.25)$$

$$s = s_1 \tilde{n} + s_2 (1 - \tilde{n}), \quad (5.26)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \tilde{n} + \varepsilon_2 (1 - \tilde{n}). \quad (5.27)$$

Ein Beispiel für Eq (5.24) ist die Entmischung eines Stoffes in zwei Untersysteme: Gegeben sei ein Stoff mit der durchgezogenen Kurve  $E(S)$ , siehe Abb. 5.7. Nun habe ein Untersystem den Wert  $E_1(S_1)$ , und das andere  $E_2(S_2)$ . Der entmischte Zustand mit veränderlichen Gewichtsanteilen hat (wie oben ausgeführt) die gestrichelte verbindende Gerade als  $E(S)$ . Wie aber die Figur klar macht, liegt die Gerade über der eigentlichen  $E(S)$ , also ist eine Entmischung im Vergleich zu einem homogenen Fluid energetisch ungünstig. Deshalb passiert solch eine Entmischung nicht. Aber falls aus irgend einem Grund die Kurve  $E(S)$  „eingedellt“ ist, wird so eine Entmischung günstiger, siehe Abb. 5.8. Das ist dann ein **Phasenübergang**.

In Figur 5.7 gilt überall  $\partial^2 E / \partial S^2 > 0$ , während diese Stabilitäts-Bedingung in Figur 5.8 zwischen den zwei Wendepunkten (Würfeln) nicht erfüllt ist. Hier ist

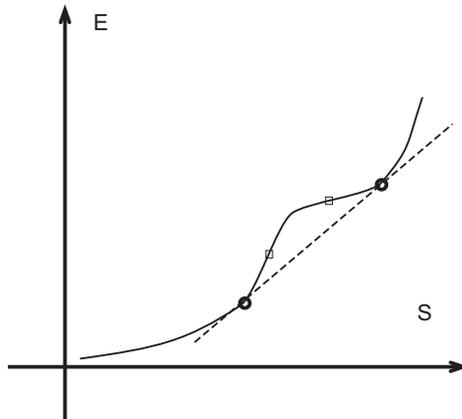


Abbildung 5.8:  $E(S)$  für ein entmischtes und ein instabiles, homogenes System

das System lokal instabil, und das System kann diese Kurve nicht wie gegeben durchlaufen. Eine Alternative ist eine Entmischung, mit einem linearen Teilstück  $E(S)$ . Die Energie  $E$  wird maximal gesenkt, wenn man das Teilstück so wählt, daß es die Tangente an zwei Punkten der Kurve ist, so wie im Bild gestrichelt dargestellt. Dies ist der Weg, den das System im Gleichgewicht durchläuft. (Wenn aber die Veränderung der Entropie zu schnell ist, kann passieren, daß teilweise noch die ursprüngliche Kurve verfolgt wird, solange das instabile Kurvenstück zwischen den Würfeln nicht erreicht wird.)

Das Beschriebene kann natürlich auch für andere Variable passieren, wie  $N$  oder  $V$ . Typischerweise ist das System in mehreren Variablen gleichzeitig instabil, da eine Delle nicht eindimensional ist. Wenn man die zwei Kurven von Fig. 5.8 nach  $S$  ableitet, findet man die linke Figur von Abb. 5.9, während die rechte Figur das Ergebnis einer entsprechenden Ableitung nach  $V$  ist. (Die Kurve ist um die Koordinate,  $S$  bzw  $V$ , gespiegelt, weil die Zuordnung:  $S \rightarrow V, T \rightarrow -P$  gilt.) Man bemerke an den Abb. 5.9, daß die Unstetigkeiten nur in den Variablen  $S, V$  auftreten, nicht in den konjugierten Variablen  $T, P$ . Das kommt daher, daß die Gerade an den zwei Endpunkten tangential ist.

Die Größe

$$L \equiv T_{\text{ph}} \Delta S \quad (5.28)$$

ist ein Maß für die Stärke der Instabilität. Sie wird *latente Wärme* genannt. (Das System wird erwärmt – dem System wird Wärme zugeführt – ohne daß sich die Temperatur erhöht, denn es wird nur der Stoff von der einen Phase in die andere umgewandelt: daher „latent“.) Eine ganz analoge Größe ist die latente Arbeit,  $P_{\text{ph}} \Delta V$ , die geleistet wird, ohne daß sich der Druck erhöht.

**Übung:** Die Latente Wärme läßt sich für  $N = \text{konstant}$  auch als

$$L = \Delta H = \Delta(E + PV),$$

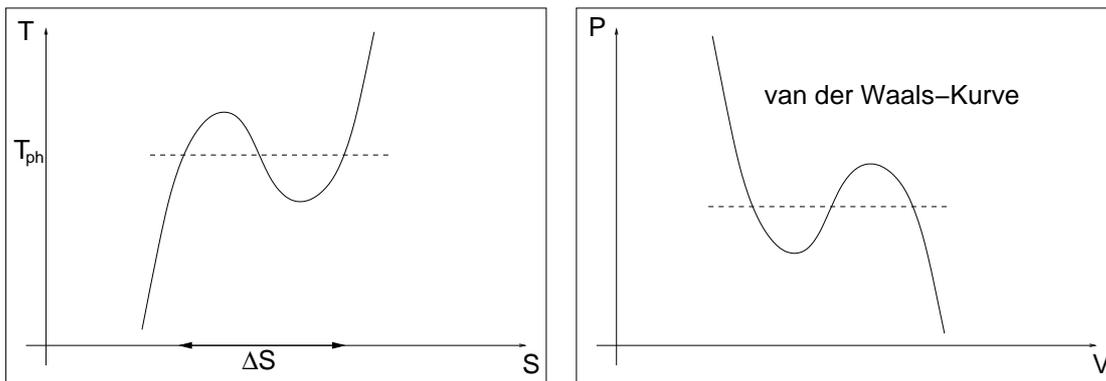


Abbildung 5.9: T-S-Kurve und van der Waals-Kurve

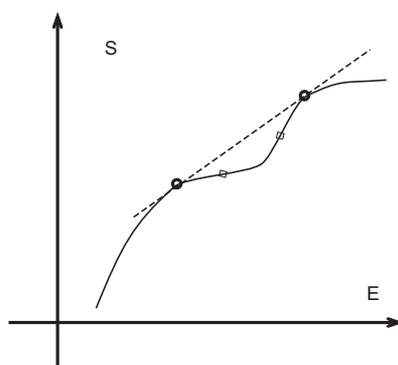


Abbildung 5.10: Instabilität in  $S(E)$

schreiben. (Hinweis: An den zwei Endpunkten der Horizontalen in Abb. 5.9 gilt weiter  $PV = -E + \mu N + TS$ .)

Die gleiche Überlegung bzgl eines Phasenübergangs kann man auch für  $S(E, V)$  machen, nur ist dann die Delle konvex, dh, hat eine umgekehrte Öffnung, siehe Abb. 5.10. Oder man betrachtet die freie Energie  $F$  mit der Temperatur  $T$  als Variablen: Falls  $F(T, V)$  die in Abb. 5.8 skizzierte Form hat, erhalten wir durch eine Ableitung nach  $V$  wieder die rechte Figur von Abb. 5.9, nur daß nun  $T$  konstant ist. Das ist genau die berühmte  $P/v$ -Kurve von **van der Waals** (Nobelpreis 1910) Als Funktion von  $T$  hat die freie Energie  $F(T)$  einen Knick, weil  $S = -\partial F/\partial T$  unstetig ist, siehe Abb. 5.11.

Die **Maxwell-Konstruktion** besagt, daß die Flächen 1 und 2 in Abb. 5.12 gleich sind. Das kann man wie folgt verstehen: Wenn wir die Temperatur konstant halten, ergibt eine Integration der Figur von Abb. 5.12 einen eindeutigen Wert für die freie Energie, und zwar sowohl entlang der durchgezogenen Kurve wie

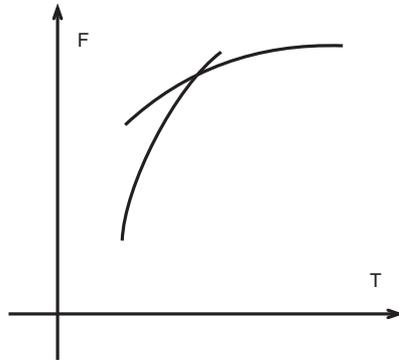


Abbildung 5.11: Phasenübergang in  $F(T)$

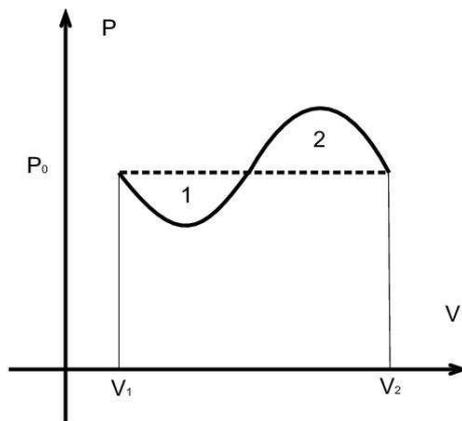


Abbildung 5.12: die Maxwell-Konstruktion

auch entlang der Horizontalen,

$$F(V_2) = F(V_1) - \int_{V_1}^{V_2} P \, dV = F(V_1) - P_0 \int_{V_1}^{V_2} dV.$$

Folglich gilt

$$\int_{V_1}^{V_2} (P - P_0) \, dV = 0. \quad (5.29)$$

Es ist instruktiv, an Hand der van der Waals Kurve das Konzept der Metastabilität kennenzulernen, das im nächsten Abschnitt noch eine wichtige Rolle spielen wird. Wir betrachten das Potential  $G(T, P, N) \equiv E - TS + PV$ , oder die Dichte  $g(T, P, \rho) = G/V$ . Da das System nicht homogen ist, haben  $G$  oder  $g$  drei unabhängige Variable, und  $N$  oder  $\rho$  sind noch frei. Andererseits ist das System lokal homogen, und  $v \equiv 1/\rho$  fest. Also hat  $v$  überall einen bevorzugten Wert, bis auf den Phasenübergangspunkt, wo es zwei äquivalente Werte hat. Wenn wir die van der Waals Kurve in 5 Bereiche aufteilen, siehe Abb 5.13, muß  $g(P, T, v)$  gegen  $v$  auftragen jeweils die dargestellte Formen haben: Der Gleichgewichtsdruck besitzt zwei äquivalenten Dichten. Druckwerte im Bereich 2 oder 4 haben zwei inäquivalente Dichten: Beide sind lokal stabil, aber nur der tiefere Wert ist auch „global“, bzw. „absolut stabil“, während der höhere Wert nur „meta-stabil“ ist. Druckwerte im Bereich 1 oder 5 haben nur einen einzigen lokal stabilen Wert.

## 5.4.2 Die Clausius-Clapeyron Gleichung

Wir betrachten zwei Phasen im Gleichgewicht. Für jede Phase gilt

$$dP_i = s_i dT_i + \rho_i d\mu_i, \quad i = 1, 2.$$

Im Gleichgewicht haben wir Gleichheit der konjugierten Variablen,  $P_1 = P_2$ ,  $T_1 = T_2$ ,  $\mu_1 = \mu_2$ , aber Ungleichheit der Variablen,  $\rho_1 \neq \rho_2$ ,  $s_1 \neq s_2$ . Also können wir schreiben

$$dP/\rho_1 - \sigma_1 dT = d\mu = dP/\rho_2 - \sigma_2 dT,$$

oder

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{Koex}} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{v_1 - v_2} \equiv \frac{\Delta\sigma}{\Delta v}. \quad (5.30)$$

Weil also im Gleichgewicht Veränderungen des Druckes und der Temperatur mit den Unstetigkeiten der thermodynamischen Variablen zusammenhängen, ist die Steigung der Koexistenz-Kurve im  $P/T$ -Diagramm durch Eq (5.30) vorgeschrieben.

**Übung:** Entsprechend gilt

$$\left. \frac{d\mu}{dT} \right|_{\text{Koex}} = -\frac{\Delta s}{\Delta \rho}.$$

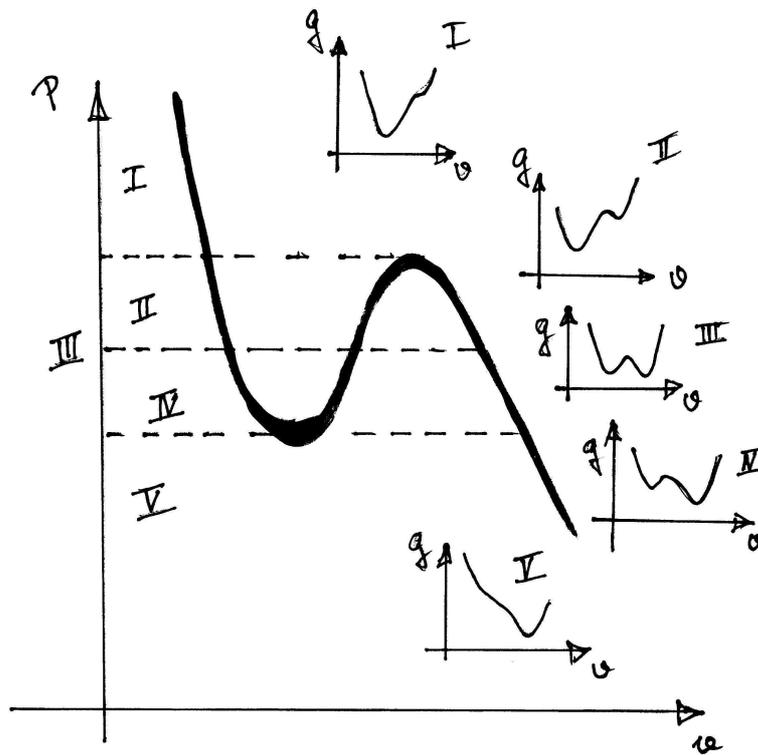


Abbildung 5.13: 5 Stabilitäts-Bereiche der van der Waals-Kurve

Diese Beziehung wirkt im ersten Augenblick vielleicht ein wenig überraschend. Und es ist hilfreich zumindest die Vorzeichen der Diskontinuitäten zu verstehen: Zuerst bemerken wir, daß die Hochtemperatur-Phase immer die größere Entropie hat, und die Niederdruck-Phase immer die kleinere Dichte, siehe Abb. 5.9. Wenn wir die Phasen-Grenzflächen von Abb. 5.14 für  $T$  wachsend und  $P = \text{konstant}$  überschreiten, kommen wir in die Hochtemperatur-Phase, also ist  $\sigma_2 > \sigma_1$  in beiden Figuren. Wenn wir aber die Phasen-Grenzflächen für  $P$  fallend und  $T = \text{konstant}$  überschreiten, kommen wir in die Niederdruck-Phase, also ist in der linken Figur  $\rho_2 > \rho_1$ , dh  $v_2 < v_1$ , und  $\Delta\sigma/\Delta v < 0$ ; und in der rechten Figur  $\rho_2 < \rho_1$ ,  $v_2 > v_1$ , und  $\Delta\sigma/\Delta v > 0$ . Und in der Tat ist  $dP/dT$  negativ links, und positiv rechts.

Zum Schluß ein realistisches Phasendiagramm, das von  $H_2O$ . Die Phasengrenze mit positiver Steigung trennt Dampf von Wasser, bzw von Eis; die mit negativer Steigung trennt Eis von Wasser. Die drei Würfel kennzeichnen (i) den Triple-Punkt,  $T_{TT} = 0.01^\circ$ , in dem alle drei Phasen zusammenkommen, (ii) den Siedepunkt:  $100^\circ$  bei einer Atmosphäre, und (iii) den kritischen Punkt, bei dem der Unterschied zwischen Wasser und Dampf verschwindet. Im Punkt 1 ist die Steigung der Grenzlinie positiv, ein höherer Druck führt also zu Wasser, eine höhere Temperatur zum Dampf; im Punkt 2 ist die Steigung negativ, und die

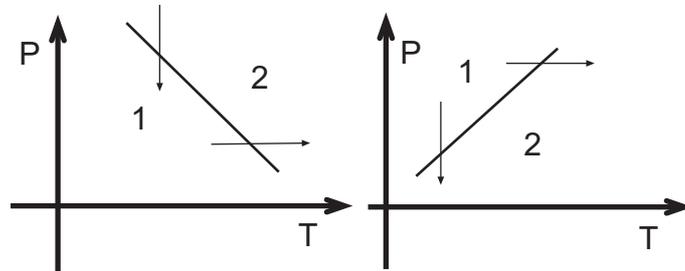


Abbildung 5.14: verschiedene Steigungen der Grenzlinie bei Koexistenz von zwei Phasen

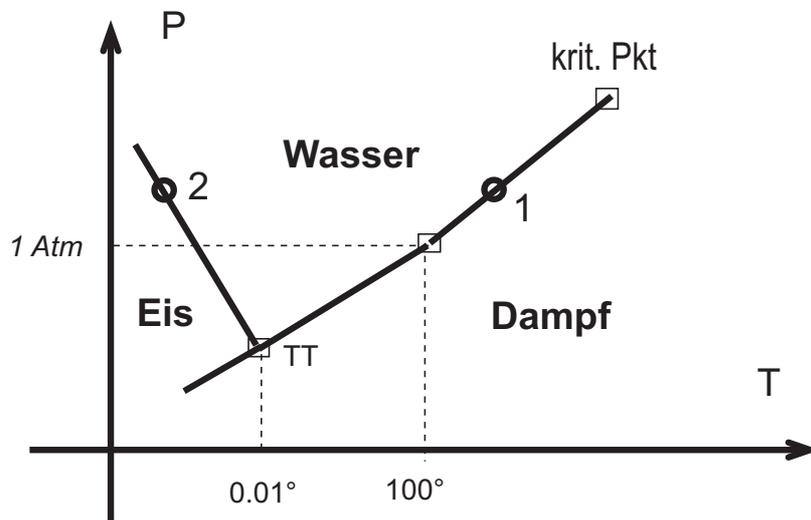


Abbildung 5.15: Phasendiagramm von  $H_2O$

Hochdruckphase hier bleibt das Wasser.

E10 22.11

### 5.4.3 Die Gibbs'sche Phasenregel

Eine Frage, die sich bei der Betrachtung eines Phasen-Diagramms aufdrängt, ist die nach der maximalen Anzahl von Phasen, die sich in einem Punkt treffen können. Eine einkomponentige Flüssigkeit hat 3 Felder, die an der Koexistenz-Kurve gleich sein müssen, Druck, Temperatur und das chemische Potential. In einem  $P/T$  Diagramm aufgetragen, vergl. Abb. (5.14), bedeutet die Gleichung

$$\mu^I(P, T) = \mu^{II}(P, T)$$

eine Reduktion der zwei-dimensionalen Fläche auf eine Linie, und eine zusätzliche Phase

$$\mu^I(P, T) = \mu^{II}(P, T) = \mu^{III}(P, T)$$

einen Punkt als Lösung. Also gibt es in einem Punkt maximal drei Phasen. Hätten wir zwei erhaltene Teilchensorten, lautet die Thermodynamik

$$dE = TdS + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 - PdV \dots \quad (5.31)$$

und wir müssen nun das Phasen-Diagramm in einem 3-dim Raum betrachten, der zB von  $\mu_1, \mu_2$  und  $T$  aufgespannt werden. Die Gleichung

$$P^I(\mu_1, \mu_2, T) = P^{II}(\mu_1, \mu_2, T)$$

reduziert den Raum um eine Dimension, und erst vier koexistierende Phasen  $P^I = P^{II} = P^{III} = P^{IV}$  definieren einen Punkt. Zwei weitere Teilchensorten bedeuten zwei weitere Koexistierende Phasen. Also gilt die **Gibbs'sche Phasenregel**, die besagt, daß die Anzahl der maximal koexistierenden Phasen  $r$  immer um 2 größer ist als die Anzahl der Teilchensorten  $n$ ,

$$r = n + 2. \quad (5.32)$$

## 5.5 Phasenübergang zweiter Art

### 5.5.1 Ehrenfest'sche Klassifikation

Wie wir am Abb. (5.16) sehen, die latente Arbeit schrumpft bei höheren Temperaturen  $T_1 < T_2 < T_3$ , und verschwindet ganz bei  $T_3$ . Hier hat man wohl gerade noch einen Phasenübergang, aber wenn die Temperatur noch höher ist, gibt es keine Instabilität und keinen Phasenübergang mehr.

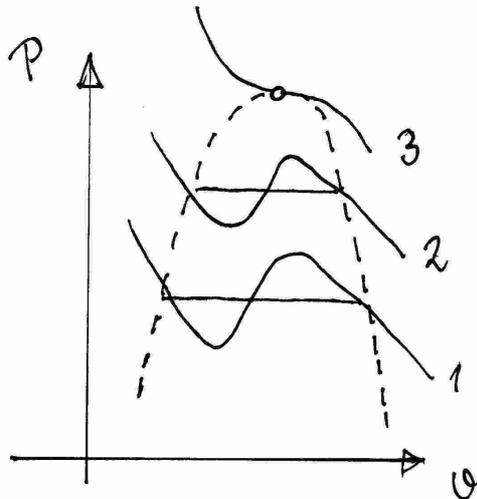


Abbildung 5.16: Phasenübergang bei drei festen Temperaturen

**Ehrenfest** betrachtet ganz allgemein das freie Gibbs Potential  $g(T, P)$  und zählt die Anzahl der Ableitungen, nach der eine Diskontinuität auftritt (die Ehrenfest'sche Klassifikation). Wenn  $g$  stetig ist, nicht aber seine ersten Ableitungen

$$\sigma = -\partial g / \partial T, \quad v = \partial g / \partial P,$$

spricht er von einem Phasenübergang 1. Art, siehe Abb. (5.17). Wenn auch diese stetig sind, nicht aber die zweiten Ableitungen, zB spezifische Wärmen und Kompressibilitäten,

$$\partial^2 g / \partial T^2, \quad \partial^2 g / \partial P^2,$$

nennt er dieses Phänomen einen Phasenübergang 2. Art, siehe Abb. (5.18). Entsprechendes gilt für Phasenübergänge 3ter, 4ter und  $n$ ter Art.

**Landau** (Nobelpreis 1962) unterscheidet hingegen zwischen einer Mehrdeutigkeit der Zustandfunktion, bei der die latente Wärme endlich ist (Phasenübergang 1. Art), und Zustandsveränderungen, bei der sich die Symmetrie des Systems spontan ändert. Hier kann die latente Wärme endlich sein, oder eben verschwinden (Phasenübergang 1. oder 2. Art).

### 5.5.2 Spontane Symmetrie-Brechung

Die sehr allgemeine Landau'sche Idee der Symmetrie-Brechung wird durch ein **Ordnungs-Parameter** quantifiziert, das in der ungeordneten, symmetrischen Phase verschwindet, und in der unsymmetrischen, geordneten Phase ein Maß für die Ordnung ist. Je nach der Art der Symmetrie-Brechung kann dieses Ordnungs-Parameter ein Skalar, ein Vektor oder ein Tensor sein.

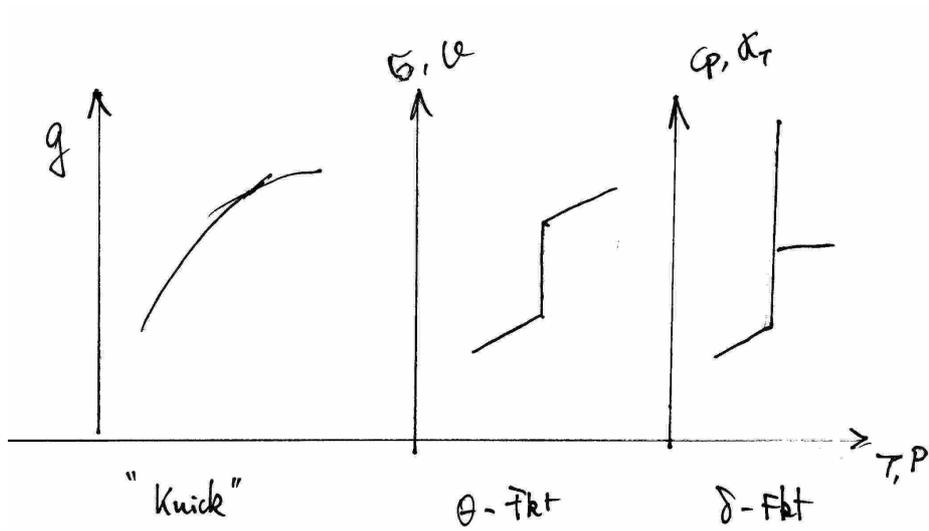


Abbildung 5.17: Phasenübergang 1. Art

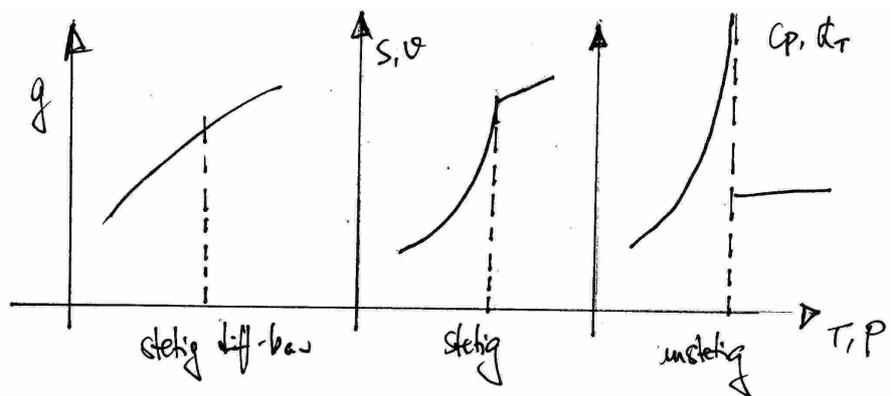


Abbildung 5.18: Phasenübergang 2. Art

Das erste Beispiel ist der para-ferromagnetische Phasenübergang. Mit einem angelegten Magnetfeld kann die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  auch in der paramagnetischen Phase endlich sein, aber das ist eine gewöhnliche, erzwungenen Symmetrie-Brechung und kein Phasenübergang. Ohne Feld ist die paramagnetische Phase isotrop, denn alle Spins sind gleich verteilt. Ab einer kritischen Temperatur jedoch wird diese Isotropie spontan gebrochen: Das System bevorzugt nun eine Ausrichtung aller Spins, gibt aber keine Richtung vor. Die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  ist endlich, und ihre Existenz bricht die Isotropie, siehe Abb. (5.19).

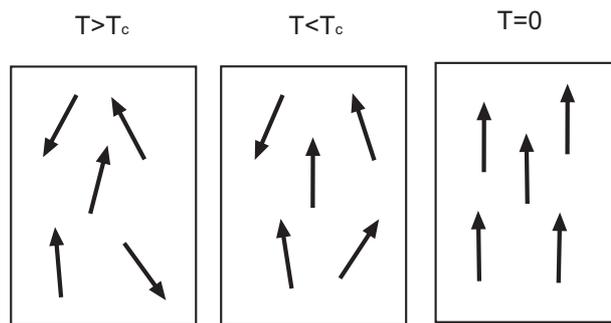


Abbildung 5.19: verschwindende, endliche und maximale Magnetisierung

Von den 3 Komponenten des Vektors  $\mathbf{M} = |M|\hat{\mathbf{m}}$  enthält eine (der Betrag) die Information über das Maß der Ordnung und zwei (der Einheitsvektor) die Richtung der Symmetrie-Brechung. Der Phasenübergang kann kontinuierlich oder diskontinuierlich sein, also von 1. oder 2. Art, siehe Abb. (5.20). Man bemerke, daß auch bei einem kontinuierlichen Phasenübergang die Symmetrie-Brechung plötzlich einsetzt. Deshalb kann es einen kritischen Punkt wie in Abb. (5.15), wo die Phasengrenzlinie aufhört, nicht geben.

Das zweite Beispiel eines symmetrie-brechenden Phasenübergangs ist ein Magnet mit einer Vorzugsrichtung, siehe Abb. (5.21). Die Spins besitzen eine feste

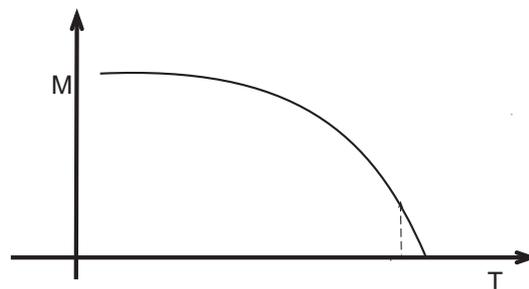


Abbildung 5.20:  $\mathbf{M}$  als Funktion der Temperatur. Die gestrichelte Linie ist der Sprung der Magnetisierung bei einem diskontinuierlichen Phasenübergang.

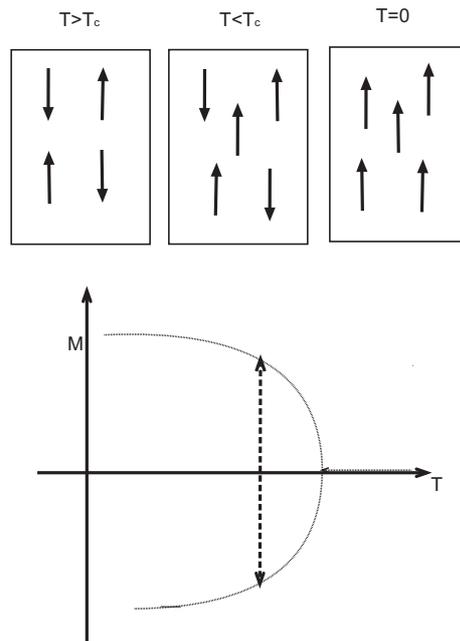


Abbildung 5.21: die diskrete Symmetrie-Brechung des Ising-Modells

Quantisierungs-Achse, und sie können nur Werte entlang dieser Achse einnehmen. Für  $T > T_c$  ist die Verteilung der Werte zufällig, und das System ist invariant unter einer Spiegelung. Ab  $T < T_c$  gibt es eine zufällige Bevorzugung einer der zwei Richtungen, und die Spiegelungs-Invarianz ist gebrochen. Für  $T > T_c$  gibt es nur einen Zustand, für  $T < T_c$  gibt es derer zwei, die ohne ein äußeres Feld energetisch äquivalent sind. Die gebrochene Symmetrie ist in diesem Fall diskret, und das Ordnungsparameter ein Skalar,  $M$ . (Der obige Einheitsvektor  $\hat{m}$  spielt keine Rolle, da er der vom System vorgegebenen Quantisierungs-Achse gleich sein muß.)

Das Ising-Modell beschreibt dieses System mikroskopisch. Es ist ein exakt lösbares 2-dim Modell, das aus  $N$  Gitterpunkten eines quadratischen Gitters besteht. In jedem Gitterpunkt sitzt ein Dipol mit einem festen Moment, der nur zwei zur Gitterebene senkrechte Orientierungen einnehmen kann, parallel oder anti-parallel. (siehe Landau/Lifshitz V)

Es ist bemerkenswert, daß auch der Phasenübergang flüssig-dampfförmig als ein Ising-artiger betrachtet werden kann: Wenn man die Figur von Abb. (5.16) um die  $45^\circ$ -Achse spiegelt, und geeignete Einheiten für  $P, v$  wählt, bekommt man Abb. (5.22), die (5.21) ganz offensichtlich vollkommen analog ist. Also ist klar, daß auch dieser Phasenübergang symmetrie-brechend und von 2. Art ist (auch wenn einem kein Name für die gebrochene Symmetrie einfällt). Das Ordnungsparameter ist  $\Delta\rho$  oder  $\Delta v$  und wieder ein Skalar.

Nematische Flüssigkeiten bilden das vierte Beispiel. Diese sind elongierte Mo-

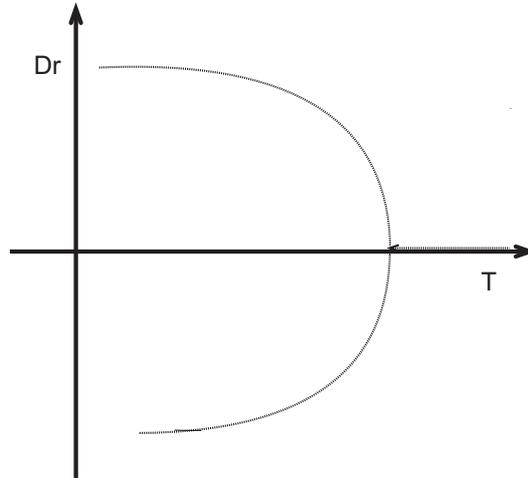


Abbildung 5.22: Phasenübergang flüssig-dampfförmig, mit  $\Delta\rho$  als symmetriebrechendes Ordnungs-Parameter

leküle, die sich ab einer Temperatur ausrichten, um eine uniaxiale, nematische Phase zu bilden (bevor sie irgendwann fest werden). Es gibt aber auch Systeme, die dazwischen noch eine biaxiale, nematische Phase besitzen. Das kommt von einer zusätzlichen Ausrichtung, zB der Seitenzweige, siehe Abb. (5.23).

Die zwei nematischen Übergänge brauchen zwei skalare Größen,  $\Delta$  und  $\epsilon$ , um die jeweilige Ordnung zu quantifizieren. Die gebrochenen Symmetrien sind „ellipsoidal“, dh die Phasen isotrop, nematisch und biaxial werden durch die Symmetrie-Elemente einer Kugel, eines Rotations-Ellipsoids und eines Ellipsoids charakterisiert. (Im Gegensatz zu einem Vektor unterscheidet ein Ellipsoid nicht zwischen der Vorwärts- und Rückwärts-Richtung.) Das geeignete Ordnungs-Parameter ist ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe: In der nematischen Phase mit 2 gleichen Eigenwerten, in der biaxialen mit 3 ungleichen Eigenwerten. Um den Kugel-Anteil zu eliminieren, wird der Tensor immer spurfrei gewählt. Also sind

$$Q_{ij}^H = \begin{pmatrix} \Delta & 0 & 0 \\ 0 & \Delta & 0 \\ 0 & 0 & -2\Delta \end{pmatrix}, \quad Q_{ij}^H = \begin{pmatrix} \Delta + \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \Delta - \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & -2\Delta \end{pmatrix} \quad (5.33)$$

die Ordnungs-Parameter im Hauptachsen-System für die nematische bzw biaxiale Phase. Die Größen  $\Delta$  und  $\epsilon$  entsprechen dem Betrag  $M$ ,  $\Delta$  quantifiziert den Grad der Ausrichtung der Hauptzweige,  $\epsilon$  den der Nebenzweige. Die Rotations-Matrix  $\mathbf{R}$ , die  $\mathbf{Q}$  auf die Hauptachsenform  $\mathbf{Q}^H$  bringt,

$$\mathbf{R}^{-1}\mathbf{Q}\mathbf{R} = \mathbf{Q}_H, \quad (5.34)$$

entsprechen dem Einheitsvektor  $\hat{\mathbf{m}}$  der Magnetisierung und gibt die lokale Ausrichtungen (nematisch wie biaxial) vor. Für die uniaxiale Phase ( $\epsilon = 0$ ) können

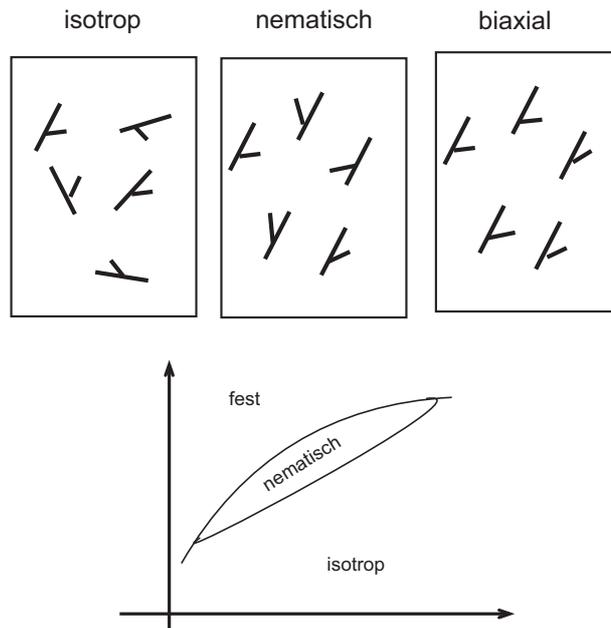


Abbildung 5.23: Die isotrope, uniaxiale und biaxiale Phasen einer nematischen Substanz. Rechts ist ein typisches Phasendiagramm.

wir auch schreiben,

$$Q_{ij} = \Delta(\delta_{ij} - n_i n_j) - 2\Delta n_i n_j, \quad (5.35)$$

wo  $n_i$  der Einheitsvektor entlang der uniaxialen Vorzugsrichtung ist. (Für  $n$  entlang  $z$ , kommen wir zu Eq (5.33) zurück.)

Wie die Nematen gehört auch die smektische Phase (Beispiel 5) zu den Flüssig-Kristallen. Diese richten sich zuerst aus und ordnen sich dann, bei einer tieferen Temperatur, in Schichten an. Das ist eine Dichtewelle zB entlang  $\hat{e}_z$ ,

$$(\rho - \rho_0) \cos(kz + \varphi), \quad (5.36)$$

die eine Translations-Symmetrie bricht. Die Stärke der Dichtewelle  $\rho - \rho_0$  charakterisiert die Ordnung, während  $\varphi \equiv kU_z$  die Position festlegt – genau wie  $\hat{m}$  die Orientierung. Manchmal passiert es, daß die senkrecht zu den Schichten orientierten Moleküle ab einer Temperatur kollektiv kippen, siehe Abb. (5.24), und aus der smektisch-A in die smektisch-C Phase übergehen. Die Smektisch-A Flüssig-Kristalle sind eindimensionale Kristalle und zweidimensionale Flüssigkeiten; die Smektisch-C Flüssig-Kristalle sind eindimensionale Kristalle und zweidimensionale Nematen – weil eine Vorzugsrichtung in der  $xy$ -Ebene existiert.

Normale Kristalle kann man sich als 3 orthogonale Dichtewellen vorstellen, oder allgemeiner, als 3 nicht co-planare Dichtewellen. Die brechen alle drei Translations-Symmetrien, und es bleibt keine flüssige (oder nematische) Richtung übrig.

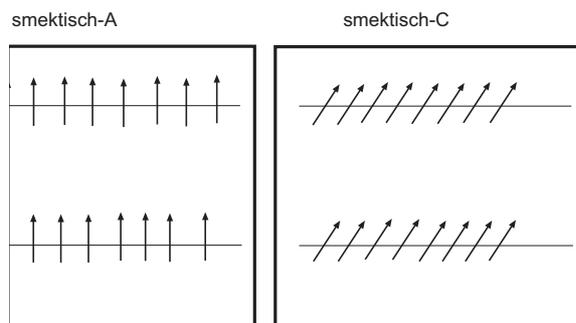


Abbildung 5.24: smektisch-A und smektisch-C Flüssig-Kristalle mit der Dichtewelle in einer Richtung

Zum Schluß erwähnen wir noch die Bose-Einstein Kondensation, Suprafluidität und die Supraleitung. All diese Phasen kann man sich als eine makroskopische Besetzung des am niedrigsten liegenden 1-Teilchen Zustandes  $\psi_0 e^{i\varphi}$  (mit  $\psi_0^2$  als der Wahrscheinlichkeitsdichte) vorstellen. Das Ordnungs-Parameter wählt man als

$$\Psi = \Psi_0 e^{i\varphi}, \quad (5.37)$$

wobei  $\Psi_0$  wieder den Ordnungsgrad, und die Phase  $\varphi$  eine gebrochene kontinuierliche Symmetrie, die der Phasen-Invarianz, charakterisiert. Bei der Bose-Einstein Kondensation ist  $\Psi_0^2 = \rho_s$ , wo  $\rho_s$  die Dichte der Teilchen im Zustand  $\psi_0 e^{i\varphi}$  ist. Bei der Suprafluidität und der Supraleitung ist der Sachverhalt ein wenig komplizierter, aber qualitativ bleibt  $\Psi_0 = \sqrt{\rho_s}$  gültig.

**E11** 23.11.

### 5.5.3 Die Ginzburg-Landau Theorie

Ginzburg (Nobelpreis 2003) und Landau postulieren, daß die Energiedichte, oder äquivalenterweise das freie Gibbs Potential,  $g \equiv e - T\sigma + P/\rho$ , in der Nähe des Phasenübergangs eine Funktion der jeweiligen Ordnungsparameters  $O$  sei,  $g(T, P, O)$ , um mit der Gleichgewichts-Bedingung  $\partial g / \partial O = 0$  am Übergang typisches Verhalten zu quantifizieren. Beim ferromagnetischen Übergang ergibt eine Entwicklung nach dem Ordnungsparameter  $\mathbf{M}$ ,

$$g = g_0(T, P) + \frac{a}{2} M^2 + \frac{b}{4} M^4 + \frac{c}{2} \nabla_i M_k \nabla_i M_k, \quad (5.38)$$

mit  $b, c > 0$ . Es kommen nur Terme in  $M^2$  vor, weil  $g$  ein Skalar ist, aber ungerade Potenzen von  $\mathbf{M}$  keine sind. Terme höherer Ordnungen werden vernachlässigt. Falls  $a > 0$ , ist  $g$  in der Nähe von  $\mathbf{M} = 0$  eine nach oben gestülpte Parabel. Für größere  $M$ -Werte macht der Term  $\sim M^4$  nur die Steigung steiler. Also gibt es nur ein Minimum bei  $\mathbf{M} = 0$ . Für  $a < 0$  ist die Parabel nach unten gestülpt, bis

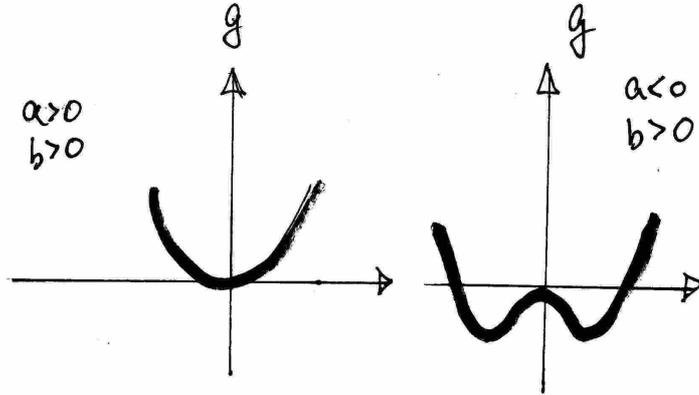


Abbildung 5.25: ein kontinuierlicher Phasenübergang

der Term  $\sim M^4$  die Kurve wieder nach oben biegt. Also liegen die Minima bei einem endlichen  $M$ , siehe Abb. (5.25). Der Phasenübergang passiert bei  $a = 0$ . (Das Potential  $g$  wäre für  $b < 0$  nicht stabil.) Das qualitativ beschriebene können wir leicht berechnen: Wir leiten Eq (5.38) für homogene Systeme ( $\nabla_i M_k = 0$ ) ab,

$$\partial g / \partial \mathbf{M} = (a + bM^2)\mathbf{M} = 0, \quad (5.39)$$

und bekommen als Gleichgewichtswerte  $M = 0$  ( $a > 0, T > T_c$ ) und  $M = \pm\sqrt{-a/b}$  ( $a < 0, T < T_c$ ). Das einfachste  $a$ , das beim  $T_c$  sein Vorzeichen ändert, ist

$$a = \alpha(T - T_c), \quad \alpha > 0. \quad (5.40)$$

Daraus folgt sofort das wurzelartige Verhalten von Betrag der Magnetisierung,

$$|M| = \sqrt{\frac{\alpha}{b}} \sqrt{T_c - T}, \quad (5.41)$$

das bereits im Abb. (5.20) angedeutet worden ist.

Nun überzeugen wir uns, daß der untersuchte Phasenübergang in der Tat von 2. Ordnung ist. Oberhalb  $T_c$  haben wir

$$g = g_0, \quad \frac{\partial g}{\partial T} = \frac{\partial g_0}{\partial T}, \quad \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 g_0}{\partial T^2}. \quad (5.42)$$

Unterhalb müssen wir  $M$  aus Eq (5.41) in  $\Delta g \equiv g - g_0$  von Eq (5.38) einsetzen,

$$\Delta g = -\frac{\alpha^2}{4b}(T - T_c)^2, \quad \frac{\partial \Delta g}{\partial T} = -\frac{\alpha^2}{2b}(T - T_c), \quad \frac{\partial^2 \Delta g}{\partial T^2} = -\frac{\alpha^2}{2b}. \quad (5.43)$$

Es ist klar, am  $T_c$  ist nur die zweite Ableitung unstetig.

Zwei allgemeine Überlegungen: Zum ersten kommt die Information über den Einheitsvektor  $\hat{\mathbf{m}} \equiv \mathbf{M}/|\mathbf{M}|$  nur im letzten Term von Eq (5.38) vor. Das bedeutet, daß alle Richtungen energetisch entartet sind, aber eine Richtungs-Variation für  $c > 0$  möglichst unterdrückt wird. (Randbedingungen und äußere Felder können Inhomogenitäten erzwingen.) Der Koeffizient  $c$  muß positiv sein, weil sonst die Symmetrie-Brechung wieder zunichte gemacht wird.

Zum zweiten sollte man sich bewußt sein, daß der lineare Term nicht in Eq (5.38) erscheint, auch wenn er von der Symmetrie-Betrachtung her erlaubt gewesen wäre – zB bei dem Ising-System von Abb. (5.21), dessen Ordnungs-Parameter ein Skalar ist. Der allgemeine Grund ist, der lineare Term ist typisch für *erzwungene* Symmetrie-Brechung und trägt nicht zu der plötzlich einsetzenden, *spontanen* Symmetrie-Brechung eines Phasenübergangs bei. Um dies besser zu verstehen, betrachte man den paramagnetischen Ausdruck,

$$g = g_0(T, P) + \frac{1}{2}B^2 - \mathbf{B} \cdot \mathbf{M} + \frac{1}{2}M^2/\chi. \quad (5.44)$$

Der Term linear in  $M$  hat keinen Koeffizienten, weil  $\mathbf{H} \equiv \partial g/\partial \mathbf{B} = \mathbf{B} - \mathbf{M}$ . Die Suszeptibilität  $\chi$  ist positiv, und  $\mathbf{M}$  verschwindet ohne das Feld  $\mathbf{B}$ . Aber mit einem endliche Feld  $\mathbf{B}$  ist es günstiger,  $\mathbf{M} \neq 0$  zu haben,

$$\frac{\partial g}{\partial \mathbf{M}} = \mathbf{M}/\chi - \mathbf{B} = 0, \quad \text{oder} \quad \mathbf{M} = \chi \mathbf{B}. \quad (5.45)$$

[Der allgemeiner Ausdruck ist eine Kombination von Eq (5.38) und (5.44).] In anderen Worten, der linearer Term kann unter geeigneten Umständen auftreten, nur ist er nicht Teil des Ginzburg-Landau Potentials, das den Phasenübergang beschreibt.

Das Ginzburg-Landau Potential für suprafluides  $^4\text{He}$  ist Eq (5.38) sehr ähnlich,

$$g = g_0(T, P) + \frac{a}{2}\Psi\Psi^* + \frac{b}{4}(\Psi\Psi^*)^2 + \frac{c}{2}\nabla_i\Psi\nabla_i\Psi^*. \quad (5.46)$$

Wie zuvor, legen die ersten drei Terme nur den Betrag  $\Psi_0$  fest, während der letzter Term die Phase  $\varphi$  tangiert. [Falls man die Ersetzung  $\nabla_i \Rightarrow \nabla_i - (2ie/\hbar c)A_i$  vornimmt, um die Eichinvarianz der Phase  $\varphi$  und dem Vektorpotential  $\mathbf{A}$  sicherstellt, gilt dieser Ausdruck auch für Supraleiter – wir kommen später darauf zurück.]

Als letztes System betrachten wir das Ginzburg-Landau Potential für den Phasenübergang isotrop-nematisch. Allerdings soll nicht verschwiegen werden, daß dies von de Gennes (Nobelpreis 1991) aufgestellt wurde. Der Phasenübergang ist diskontinuierlich, von 1. Art, und eine Entwicklung von  $g$  nach dem Ordnungsparameter  $Q_{ij}$  enthält Terme proportional zu

$$\text{Tr}(\mathbf{Q}^2) = \text{Tr}(\mathbf{Q}_H^2) = 6\Delta^2, \quad (5.47)$$

$$\text{Tr}(\mathbf{Q}^3) = \text{Tr}(\mathbf{Q}_H^3) = -6\Delta^3, \quad (5.48)$$

$$\text{Tr}(\mathbf{Q}^4) = \text{Tr}(\mathbf{Q}_H^4) = 18\Delta^4. \quad (5.49)$$

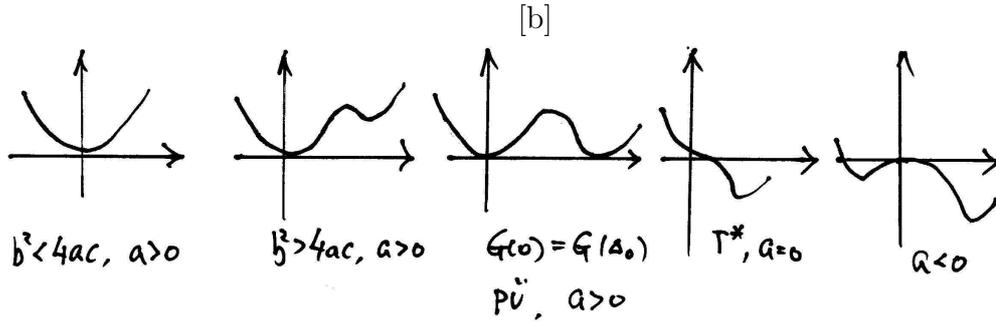


Abbildung 5.26: ein diskontinuierlicher Phasenübergang

( $Tr$  steht für die Spur-Bildung) Die jeweils ersten Gleichheitszeichen gelten, weil man Eq (5.34) einsetzen kann, und dann über  $Tr(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = Tr(\mathbf{B} \cdot \mathbf{A})$  die Rotationsmatrix  $\mathbf{R}$  los wird ( $\mathbf{Q}$  ist symmetrisch). Für die jeweils zweiten Gleichheitszeichen braucht man die erste Gleichung von Eq (5.33). Das Ginzburg-Landau Funktional lautet also

$$g = g_0(T, P) + \frac{a Tr \mathbf{Q}^2}{2 \cdot 6} + \frac{b Tr \mathbf{Q}^3}{3 \cdot 6} + \frac{c_1 Tr \mathbf{Q}^4}{4 \cdot 18} + \frac{c_2}{4} \left( \frac{Tr \mathbf{Q}^2}{6} \right)^2 \quad (5.50)$$

$$= g_0(T, P) + \frac{a}{2} \Delta^2 - \frac{b}{3} \Delta^3 + \frac{c}{4} \Delta^4. \quad (5.51)$$

[Die Koeffizienten  $a, b, c \equiv c_1 + c_2$  sind so gewählt, daß Eq (5.51) einfach wirkt.] Das Verhalten des Phasenübergangs ist in Abb. (5.26) dargestellt, in der Reihenfolge eines kleiner werdenden  $a$ . Wie man sieht, passiert alles Interessante bei  $a > 0$ , wo die Kurve für  $\Delta$  klein nach oben gekrümmt ist. Den Gleichgewichtswert von  $\Delta$  bekommt man aus

$$\frac{\partial g}{\partial \Delta} = \Delta(a - b\Delta + c\Delta^2) = 0, \quad (5.52)$$

mit den Lösungen

$$\Delta_1 = 0, \quad \Delta_2 = \frac{b}{2c} \pm \sqrt{\frac{b^2 - 4ac}{4c^2}}. \quad (5.53)$$

Für kleiner werdendes  $a$  gibt es ab  $b^2 > 4ac$  zwei zusätzliche Extreme, wobei das negative Vorzeichen für das Minimum steht. Der Phasenübergang passiert für ein  $a$ , bei dem  $g(\Delta_1) = g(\Delta_2)$ , oder  $\frac{a}{2} \Delta_2^2 - \frac{b}{3} \Delta_2^3 + \frac{c}{4} \Delta_2^4 = 0$ , gilt. Das heißt,

$$a = \left( \frac{2b}{3} - \frac{c}{2} \Delta_2 \right) \Delta_2. \quad (5.54)$$

Wenn wir wieder  $a = \alpha(T - T^*)$  annehmen, definiert diese Gleichung eine Temperatur  $T_c$ , bei der der Phasenübergang stattfindet. Er ist von erster Ordnung, weil zwar  $g$  noch stetig ist,  $g(\Delta_1) = g(\Delta_2)$ , aber deren erste Ableitung (wegen  $T_c \neq T^*$ ) bereits nicht mehr.

# Kapitel 6

## Statistische Mechanik

### 6.1 Statistische Gesamtheiten

#### 6.1.1 Das Mikrokanonische Ensemble

Das **mikrokanonische Ensemble** enthält alle möglichen Zustände eines abgeschlossenen Systems mit einer gegebener Energie  $E$ . Diese können als Eigen-Zustände  $|i\rangle$  des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  mit dem Eigen-Wert  $E$  genommen werden. Wie wir schon diskutiert haben, sind sie alle gleich wahrscheinlich. Wenn es  $g(E)$  Zustände gibt, ist die Wahrscheinlichkeit eines jeden Zustandes  $1/g$ . Wir schreiben also den Dichte-Operator als

$$\hat{\rho}_m = \sum_{\forall i, E \text{ fest}}^g \frac{1}{g} |i\rangle\langle i|. \quad (6.1)$$

Der Faktor  $g(E)$ , eine empfindliche Funktion von  $E$ , ist nicht unbedingt der Entartungsgrad. Ein  $n$ -Teilchen  $\hat{H}$  hat für  $n \rightarrow \infty$  ein sehr dichtes Spektrum mit sehr kleinen Gaps – man denke an einen Potentialtopf, bei dem diese mit  $1/L^2$  gegen null gehen. Also wird eine noch so kleine Ungenauigkeit in der Energie  $E$  ein beträchtliches  $g(E)$  zur Folge haben.

#### 6.1.2 Das Kanonische Ensemble

Das **kanonische Ensemble**, das von seinem Wärmebad die Temperatur aufgeprägt bekommt, ist sonst abgeschlossen. In diesem Ensemble ist die Energie nicht fest, jeder Wert kommt mit der Wahrscheinlichkeit proportional zu  $g(E)g_B(E_{tot} - E) \sim g(E)e^{-E/T}$  vor:  $g$  ist die Anzahl der Zustände mit  $E$ , und  $g_B(E_{tot} - E) \sim e^{-E/T}$  ist die Anzahl der Zustände im Bad mit  $E_{tot} - E$ .

Die Anzahl der Zustände im Bad mit  $E_B = E_{tot} - E$  ist  $g_B(E_B) = \exp[S(E_B)]$ , da  $S = \ln g$ . Diese Funktion können wir um  $E_{tot}$  entwickeln, da  $E$  im Vergleich so

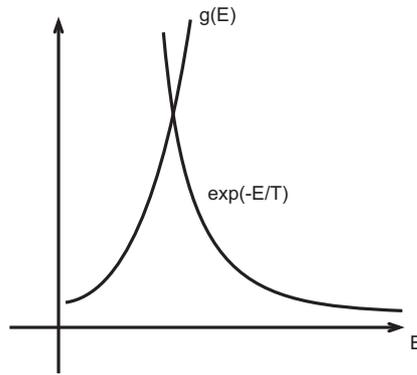


Abbildung 6.1:

klein ist. Also gilt  $g_B = \exp[S(E_{tot}) - \frac{\partial S}{\partial E} E] \sim e^{-E/T}$ . Der neue Dichte-Operator ist also eine Aufsummierung von  $\hat{\rho}_m$  mit dieser Wahrscheinlichkeit,

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_k &= \frac{1}{Z} \sum_{\forall E} e^{-E/T} g \times \hat{\rho}_m = \frac{1}{Z} \sum_{\forall E} e^{-E/T} \sum_{\forall i, E \text{ fest}}^g |i\rangle\langle i| \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\forall i} e^{-E_i/T} |i\rangle\langle i| \equiv \frac{1}{Z} e^{-\hat{H}/T}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

( $\sum_{\forall i}$  bedeutet hier die Summation über alle Zustände eines Hamilton-Operators!) Wir merken uns: Die Wahrscheinlichkeit für den Zustand  $|i\rangle\langle i|$  ist  $\sim e^{-E_i/T}$ ; Die Wahrscheinlichkeit für die Energie  $E$  ist  $\sim e^{-E/T} g(E)$ .

Den Normierungsfaktor  $Z$  nennt man die Zustandssumme,

$$Z \equiv \sum_{\forall E} e^{-E/T} g(E) = \sum_{\forall i} e^{-E_i/T}. \quad (6.3)$$

Im mikrokanonischen Ensemble ist die Energie  $E$  fest, im kanonischen ist die Temperatur fest, nicht aber die Energie,

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-E_i/T} = \frac{1}{Z} \sum_E E \cdot g(E) \cdot e^{-E/T}. \quad (6.4)$$

Nichtsdestoweniger ist die Fluktuation von  $\langle E \rangle$  sehr gering, was damit zusammenhängt, daß  $e^{-E/T}$  exponentiell fällt, während  $g(E)$  eine mit  $E$  schnell wachsende Funktion ist. Das Produkt von beiden ergibt also eine Wahrscheinlichkeit, die ein scharf ausgeprägtes Maximum besitzt, siehe Abb. 6.1.

### 6.1.3 Das Großkanonische Ensemble

Das **großkanonische Ensemble** bekommt von seinem Bad sowohl die Temperatur wie auch das chemische Potential aufgeprägt. Es tauscht also Energie und

Teilchen aus, deshalb kommen Energiewerte und Teilchenzahl mit einer Wahrscheinlichkeit proportional zu  $g(E, N)e^{(\mu N - E)/T}$  vor, denn  $g(E, N)$  ist die Anzahl der Zustände mit  $E, N$ , und  $e^{(\mu N - E)/T}$  ist proportional zu der Anzahl der Zustände im Bad mit  $E_{tot} - E, N_{tot} - N$ . [Die Anzahl der Zustände im Bad mit  $E_B = E_{tot} - E$  und  $N_B = N_{tot} - N$  ist  $g_B(E_B, N_B) = \exp[S(E_B, N_B)] \approx \exp[S(E_{tot}, N_{tot}) - \frac{\partial S}{\partial E}E - \frac{\partial S}{\partial N}N] \sim e^{-E/T + N\mu/T}$ .] Also ist der Dichte-Operator,

$$\hat{\rho}_g = \frac{1}{Y} \sum_{\forall N} e^{N\mu/T} Z \hat{\rho}_k = \frac{1}{Y} \sum_{\forall N} e^{N\mu/T} \sum_{\forall E, N \text{ fest}} e^{-E/T} \sum_{\forall i, E \& N \text{ fest}}^g |i\rangle\langle i| \quad (6.5)$$

$$= \frac{1}{Y} \sum_{\forall i} e^{(\mu N_i - E_i)/T} |i\rangle\langle i| \equiv \frac{1}{Y} e^{(\mu \hat{N} - \hat{H})/T}$$

$$Y = \sum_{\forall i} e^{(\mu N_i - E_i)/T}. \quad (6.6)$$

E12 29.11

### 6.1.4 Die Verbindung zur Thermodynamik

Und die Verbindung zur Thermodynamik herzustellen, müssen wir einen Ausdruck für die Entropie haben. Für das mikrokanonische Ensemble haben wir, siehe Eq (1.2),

$$S = \ln g, \quad (6.7)$$

Um den kanonischen Ausdruck herzuleiten, gehen wir von  $dS = dE/T \equiv \beta dE$  für  $dN, dV = 0$  aus. Die thermodynamische Energie  $E$  läßt sich mikroskopisch berechnen. Mit  $Z = \sum_i e^{-E_i\beta}$ , haben wir

$$E = \langle E \rangle \equiv \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-E_i\beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (6.8)$$

Also ist

$$dS = \beta dE = \beta \frac{\partial E}{\partial \beta} d\beta = -\beta \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} d\beta.$$

Eine partielle Integration führt auf

$$\Delta S = \left[ -\beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \ln Z \right] \Big|_1^2 = \Delta \left[ \frac{E}{T} + \ln Z \right], \quad (6.9)$$

oder  $-S + E/T + \ln Z = \text{konstant}$ . Diese Konstante verschwindet, weil für  $T \rightarrow 0$  ist erstens  $S \rightarrow 0$ , und zweitens

$$Z = e^{-E_0/T} + e^{-E_1/T} + e^{-E_2/T} \dots = e^{-E_0/T} (1 + e^{(E_0 - E_1)/T} + \dots) \rightarrow e^{-E_0/T},$$

$$E = (E_0 e^{-E_0/T} + E_1 e^{-E_1/T} + \dots) / Z = e^{-E_0/T} (E_0 + E_1 e^{(E_0 - E_1)/T} + \dots) / Z \rightarrow E_0. \quad (6.10)$$

Und wir erhalten das äußerst nützliche Resultat

$$\boxed{-T \ln Z = F = E - TS.} \quad (6.11)$$

Eine entsprechende Rechnung für das großkanonische Ensemble kann man sich mit der Ersetzung  $E \rightarrow H \equiv E - \mu N$ ,  $Z \rightarrow Y = \sum_i e^{-(E_i - \mu N_i)\beta}$ , ersparen:

$$H = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle \equiv \frac{1}{Y} \sum_i (E_i - \mu N_i) e^{-(E_i - \mu N_i)\beta} = -\frac{\partial \ln Y}{\partial \beta}.$$

Mit  $dV, d\mu = 0$ , gilt

$$dS = \beta dH = \beta \frac{\partial H}{\partial \beta} d\beta = -\beta \frac{\partial^2 \ln Y}{\partial \beta^2} d\beta.$$

oder

$$\Delta S = \left[ -\beta \frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} + \ln Y \right] \Big|_1^2 = \Delta \left[ \frac{H}{T} + \ln Y \right].$$

Die Konstante kann man wie oben los werden, wenn man wieder den Grenzfall  $T \rightarrow 0$  und ein negatives  $\mu$  wählt. Dann wird in der obigen Rechnung der Ausdruck  $\ln Z = -E_0/T$  durch  $\ln Y = -(E_0 - \mu N_0)/T = H/T$  ersetzt.<sup>1</sup> Also haben wir

$$\boxed{-T \ln Y = \Phi = E - TS - \mu N.} \quad (6.12)$$

### 6.1.5 Die Verallgemeinerte Entropie

In der Informations-Theorie gibt es auch den Begriff der Entropie. Als

$$\boxed{S = -\langle \ln \rho \rangle \equiv -\sum \rho_i \ln \rho_i, \quad \sum \rho_i = 1,} \quad (6.13)$$

definiert, charakterisiert  $S$  die Unkenntnis über ein System. Maximale Kenntnis, daß das System sicher im Zustand 1 ist, oder  $\rho_1 = 1$  (und  $\rho_i = 0$  sonst) führt zu verschwindender Unkenntnis,  $S = 0$ . Maximale Unkenntnis, daß das System mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem der  $g$  Zustände sein kann, oder  $\rho_i = 1/g$  führt zu  $S = \ln g$ . (Und die Unkenntnis wächst offensichtlich mit der Anzahl der erlaubten Zustände  $g$  – daß sie logarithmisch wächst, haben wir bereits mit der alten Definition von  $S$  geklärt.) Dazwischen interpoliert  $S$ , zB mit  $\rho_i \sim \exp[-E_i/T]$ . Denn dann gilt für  $T \rightarrow 0$  Gewißheit für die Besetzung des Zustandes mit dem kleinsten  $E_i$ ; und Gleichverteilung für  $T \rightarrow \infty$ .

Im folgenden überzeugen wir uns, daß die Entropie  $S = -\langle \ln \rho \rangle$  maximal wird

- für  $\rho_i = 1/g$ ,
- für  $\rho_i \sim \exp[-E_i/T]$  bei festgehaltener mittlerer Energie  $\langle E \rangle$ ,

<sup>1</sup> $N_0$  ist die beim gegebenen  $\mu$  und für  $T \rightarrow 0$  sich einstellende Teilchenzahl. Beim Fermigas gilt  $N_0 \rightarrow 0$ .

und • für  $\rho_i \sim \exp[-(E_i - \mu N_i)/T]$  bei festgehaltener  $\langle E \rangle$  und  $\langle N \rangle$ . Wenn wir  $S$  variieren, mit den Zwangsbedingungen, daß  $\sum \rho_i$ ,  $\sum E_i \rho_i$  und  $\sum N_i \rho_i$  konstant sind,

$$\delta(S - \lambda_1 \sum \rho_i - \lambda_2 \sum E_i \rho_i - \lambda_3 \sum N_i \rho_i) = 0,$$

folgt die Euler-Lagrange Bedingung  $\ln \rho_i = -1 - \lambda_1 - \lambda_2 E_i - \lambda_3 N_i$  für  $\forall i$ , oder

$$\rho_i \sim \exp[-\lambda_2 E_i - \lambda_3 N_i]. \quad (6.14)$$

Identifizieren wir  $\lambda_2$  als  $1/T$  und  $\lambda_3$  als  $\mu/T$ , ist das die großkanonische Verteilung Eq (6.5); für  $\lambda_3 = 0$  ist es kanonisch; falls auch  $\lambda_2$  verschwindet, ist  $\rho_i$  konstant, und wir haben die mikrokanonische Verteilung. Es ist bemerkenswert, daß aus Eq (6.13) gleich folgende Beziehungen gelten,

$$\rho_i = 1/g \quad \implies \quad S = \ln g, \quad (6.15)$$

$$\rho_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/T} \quad \implies \quad S = \langle E \rangle / T + \ln Z, \quad (6.16)$$

$$\rho_i = \frac{1}{Y} e^{-(E_i - \mu N_i)/T} \quad \implies \quad S = \langle E \rangle / T - \mu \langle N \rangle / T + \ln Y. \quad (6.17)$$

Es ist klar, daß die erste Entropie größer ist als die zweite oder dritte, weil sie ohne Zwangsbedingungen maximal ist. In der Einleitung steht,

... Ungenauigkeiten akkumulieren sich, und sogar wenn wir den Ausgangszustand genau kennen, wissen wir nach einer makroskopisch langen Zeit nicht mehr, in welchem Zustand unser System sich befindet. Das angemessene Ensemble, das diesen Vorgang beschreibt, hat am Anfang nur einen Zustand, der sich entsprechend der Bewegungsgleichung verändert. Im Laufe der Zeit fällt die Wahrscheinlichkeit, daß das System in diesem Ausgangszustand verharrt. Im gleichen Ausmaß wächst die Anzahl der Zustände, in dem sich unser System befinden kann, bzw die Anzahl  $g$  der Phasenraum-Punkte, in dem sich unser System gerade aufhält — bis am Ende alle Punkte der Hyperfläche gleich wahrscheinlich sind. Für diesen Zerfall der Anfangsinformation ist  $g$  eine wichtige Kenngröße, oder **Entropie**  $S \equiv \ln g$ . Beide wachsen als Folge des Informations-Zerfalls.

Jetzt wissen wir: In den letzten zwei Sätzen sollte besser stehen: *Für diesen Zerfall der Anfangsinformation ist die verallgemeinerte Entropie  $S = -\langle \ln \rho \rangle$  die relevante Kenngröße, die als Folge des Informations-Zerfalls wächst.* Weil diese Entropie den Vorgang kontinuierlich beschreibt.

## 6.2 Auswertung einiger Zustansummen

Wir betrachten eine verdünnte Ansammlung nicht-wechselwirkender Teilchen bei hoher Temperatur, also ein ideales Gas. Wir nehmen konstante Temperatur und Teilchenzahl an und verwenden die Statistik des kanonischen Ensembles.

### 6.2.1 Ein Teilchen, Zwei Niveaus

$$E_1 = 0, \quad E_2 = \epsilon \quad \Rightarrow \quad Z = 1 + e^{-\epsilon/T},$$

und

$$E \equiv \langle E_i \rangle = 0 + \frac{\epsilon e^{-\epsilon/T}}{Z} = \frac{\epsilon}{1 + e^{\epsilon/T}}.$$

dh  $E = E_1 = 0$  für  $T \rightarrow 0$ , und  $E = \epsilon/2 = (E_1 + E_2)/2$  für  $T \rightarrow \infty$ , oder

Ausfrieren des oberen Zustandes für  $T \ll \epsilon$ , Gleichverteilung für  $T \gg \epsilon$ .

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{\epsilon^2}{T^2} \frac{e^{\epsilon/T}}{(1 + e^{\epsilon/T})^2}.$$

$$F = -T \ln Z, \quad Z = 1 + e^{-\epsilon/T},$$

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = \ln Z + T \frac{\epsilon}{T^2} \frac{e^{-\epsilon/T}}{Z} = \ln Z + \frac{\epsilon}{T} \frac{1}{1 + e^{\epsilon/T}},$$

Nun ist  $E = \langle E_i \rangle$  eine statistische Größe, und für  $S$  haben wir eine verallgemeinerte Definition, gilt noch  $C_V = T \partial S / \partial T = \partial E / \partial T$ ? Ja:

$$\frac{C_V}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{\epsilon}{T^2} \frac{1}{1 + e^{\epsilon/T}} - \frac{\epsilon}{T^2} \frac{1}{1 + e^{\epsilon/T}} + \frac{\epsilon^2}{T^3} \frac{e^{\epsilon/T}}{(1 + e^{\epsilon/T})^2} = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V.$$

### 6.2.2 Ein Freies Teilchen

Das Energiespektrum eines freien Teilchens mit nur kinetischer Energie, das in einem kubischen Kasten des Volumens  $V = L^3$  eingeschlossen ist, lautet

$$E_n = \frac{\vec{p}_n^2}{2m}, \quad \vec{p}_n = \hbar \vec{k}_n, \quad (k_n)_x = \frac{2\pi}{\lambda_n}, \quad \lambda_n = \frac{2L}{n} \quad \Rightarrow \quad \vec{k}_n = \frac{\pi}{L} \vec{n}, \quad (6.18)$$

$$E_n = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar\pi}{L} \vec{n} \right)^2, \quad n_i \geq 0.$$

Daraus können wir die Zustandssumme berechnen,

$$Z_1 = \sum_{n \geq 0} \exp(-E_n/T) = \sum_{n \geq 1} \exp(-\alpha^2 \vec{n}^2) = \left[ \sum_{n \geq 1} \exp(-\alpha^2 n^2) \right]^3,$$

$$\alpha^2 \equiv \frac{1}{2mT} \left( \frac{\hbar\pi}{L} \right)^2.$$

Eine so dichte Abfolge der Summanden können wir in ein Integral umformen,

$$\sum_n f(n) = \int f(n) dn,$$

da für jeden Summanden

$$1 \times f(n_0) \approx \int_{n_0 - \frac{1}{2}}^{n_0 + \frac{1}{2}} f(n) dn$$

gilt. Also schreiben wir

$$Z_1 = \left[ \int dn \exp(-\alpha^2 n^2) \right]^3 = \left[ \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\pi} \right]^3 = \left[ \frac{L}{\lambda_T} \sqrt{2\pi} \right]^3 = n_Q V, \quad (6.19)$$

mit den Definitionen

$$\lambda_T = 2\sqrt{2}\alpha L = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{mT}}, \quad n_Q = \left[ \frac{\sqrt{2\pi}}{\lambda_T} \right]^3. \quad (6.20)$$

Da  $Z_1 \sim T^{3/2} = \beta^{-3/2}$ , ist die mittlere Energie

$$E = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{\partial \ln \beta}{\partial \beta} = \frac{3}{2} T, \quad (6.21)$$

dh, das Teilchen hat pro Freiheitsgrad die mittlere Energie von  $T/2$ .

$\lambda_T = 2\pi/k_T = h/p_T$  ist die **thermische de-Broglie-Wellenlänge**, also die quantenmechanische Wellenlänge eines Teilchens mit der mittleren, thermischen Energie  $p_T^2/2m = T/2$ . Der mittlere Impuls verschwindet aus Symmetriegründen. Und der thermische Impuls  $p_T = \sqrt{mT}$  ist ein Maß für die Impulsunschärfe  $\Delta p$ . Wegen der Unschärfe-Relation  $\Delta p \Delta x \gtrsim h$  ist die räumliche Unschärfe  $\Delta x \sim h/\Delta p = h/p_T = \lambda_T$ . Also ist die räumliche Ausdehnung eines freien, thermischen Teilchens etwa  $\lambda_T$ , und die Quanten-Konzentration  $n_Q = (\sqrt{2\pi}/\lambda_T)^3$  ist die Konzentration, wenn pro Teilchen das Volumen von  $(\lambda_T/\sqrt{2\pi})^3$  zur Verfügung steht. Wenn  $N$  Teilchen im System vom Volumen  $V$  sind (mit einer Dichte  $n = N/V$  und einem Teilchenabstand  $\ell = \sqrt[3]{V/N}$ ), ist der klassische Limes durch

$$\ell \gg \lambda_T, \quad n \ll n_Q. \quad (6.22)$$

gegeben. Dann ist der Überlapp klein, die Antisymmetrisierung unwichtig, und Doppelbesetzung von Zuständen vernachlässigbar. Also haben wir  $N$  Einteilchensysteme, die nebeneinander existieren. So ein System ist ein klassisches Gas, denn für  $T \rightarrow \infty$  geht  $\lambda_T \sim T^{-1/2} \rightarrow 0$ , ebenso für  $h \rightarrow 0$ .

Zwei Nachträge. Erstens berechnet man ein Gauß'sches Integral, in dem man sein Quadrat betrachtet:

$$\left( \int_0^\infty dn \exp(-\alpha^2 n^2) \right)^2 = \left( \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dn \exp(-\alpha^2 n^2) \right)^2$$

$$\begin{aligned}
&= \left( \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha^2 x^2) \right) \left( \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(-\alpha^2 y^2) \right) \\
&= \frac{1}{4} \int_0^{\infty} 2\pi r dr \exp(-\alpha^2 r^2) = \frac{\pi}{4\alpha^2} \int_0^{\infty} d\tilde{r} \exp(-\tilde{r}) = \frac{\pi}{4\alpha^2}.
\end{aligned}$$

Und zweitens erinnere man sich an die Quantenmechanik, daß eine Antisymmetrisierung der Wellenfunktion nur dann wichtig ist, wenn das Überlapp-Integral nicht verschwindend klein ist. Man stelle sich ein Elektron in Stuttgart,  $\varphi_s(\vec{r}_1)$ , und ein anderes in München vor,  $\varphi_m(\vec{r}_2)$ . Wenn wir nicht antisymmetrisieren, ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen (entweder 1 oder 2) am Ort  $\vec{r}$  zu finden, durch

$$P(\vec{r}) = |\varphi_s(\vec{r})|^2 + |\varphi_m(\vec{r})|^2$$

gegeben. Die antisymmetrisierte Wellenfunktion lautet

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = [\varphi_s(\vec{r}_1)\varphi_m(\vec{r}_2) - \varphi_s(\vec{r}_2)\varphi_m(\vec{r}_1)]/\sqrt{2}.$$

Die Wahrscheinlichkeit  $P(\vec{r})$  ist nun

$$\begin{aligned}
P(\vec{r}) &= \int d^3r_2 |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2)|^2 + \int d^3r_1 |\psi(\vec{r}_1, \vec{r})|^2 = \\
&|\varphi_s(\vec{r})|^2 \int d^3r_2 |\varphi_m(\vec{r}_2)|^2 + |\varphi_m(\vec{r})|^2 \int d^3r_2 |\varphi_s(\vec{r}_2)|^2 \\
&\quad - 2\text{Re}[\varphi_s(\vec{r})\varphi_m^*(\vec{r}) \int d^3r_1 \varphi_s^*(\vec{r}_1)\varphi_m(\vec{r}_1)].
\end{aligned}$$

Das Integral im letzten Term ist das Überlapp-Integral, das für den vorliegenden Fall (Stuttgart-München) sicher klein ist. Die ersten zwei Terme sind aber wieder das Resultat aus der nicht-antisymmetrisierten Wellenfunktion.

**E13 30.11**

### 6.2.3 N Freie Teilchen

Wenn wir zwei ungleiche freie Teilchen haben, ist die Gesamt-Zustandssumme  $Z_2$  durch  $Z_1\tilde{Z}_1$  gegeben,

$$\begin{aligned}
Z_1\tilde{Z}_1 &= (e^{-\epsilon_1/T} + e^{-\epsilon_2/T} + \dots)(e^{-\tilde{\epsilon}_1/T} + e^{-\tilde{\epsilon}_2/T} + \dots) \\
&= e^{-(\epsilon_1+\tilde{\epsilon}_1)/T} + e^{-(\epsilon_1+\tilde{\epsilon}_2)/T} + e^{-(\epsilon_2+\tilde{\epsilon}_1)/T} + \dots = Z_2.
\end{aligned}$$

Ein Gas aus  $N$  ungleichen Teilchen hat infolgedessen die Zustandssumme

$$Z_N = Z_1^a \cdot Z_1^b \cdot Z_1^c \cdots = \prod_i Z_1^i.$$

Meistens haben wir aber gleiche Teilchen, also gilt

$$Z_N = Z_1^N.$$

Nun sind die Teilchen nicht nur gleich, sondern **ununterscheidbar**. Daher gilt im klassischen Limes, für  $\ell \gg \lambda_T$ ,  $n \ll n_Q$ ,

$$\boxed{Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} (n_Q V)^N.} \quad (6.23)$$

Bei unterscheidbaren Teilchen ist der Zustand „Teilchen 1 hat Energie  $\epsilon_1$ , Teilchen 2 hat Energie  $\epsilon_2$ “ anders als der Zustand „Teilchen 1 hat Energie  $\epsilon_2$ , Teilchen 2 hat Energie  $\epsilon_1$ “. Bei identischen Teilchen sind beide Zustände gleich und dürfen nur einmal gezählt werden. Diese Symmetrie-Eigenschaft ist wichtig, auch wenn wir  $N$  nebeneinander koexistierende Systeme betrachten.

Falls alle Teilchen verschiedene Energien haben,  $E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \dots$ , wird der Zustand bei  $Z_1^N$  wegen der Permutationsmöglichkeit  $N!$  mal gezählt – deshalb der Nenner  $N!$  in Eq (6.23). Der Zustand  $E = \epsilon_1 + \epsilon_1 + \epsilon_1 + \dots$ , wo alle Teilchen die gleiche Energie besitzen, wird bei  $Z_1^N$  nur einmal gezählt. Der Nenner  $N!$  ist hier also falsch. Aber diese Art von Kombinationen ist extrem selten – es gibt zu viele Zustände für die wenigen Teilchen, als daß alle den gleichen Zustand besetzen.<sup>2</sup> Der Fehler ist (für  $\ell \gg \lambda_T$  bzw  $n \ll n_Q$ ) klein. Nur wenn die Temperatur immer kleiner wird, und die meisten Energie-Niveaus ausgefroren werden, wird eine genauere Betrachtung nötig. (Bei Fermigasen kommt der Zustand  $E = \epsilon_1 + \epsilon_1 + \epsilon_1 + \dots$  natürlich überhaupt nicht vor. Aber wir sind in dem klassischen Limes, wo auch dieser Punkt unwichtig ist.)

Wir werten nun die Zustandssumme Eq (6.23) aus.

$$E = -\frac{\partial \ln(Z_1^N/N!)}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{3}{2} NT. \quad (6.24)$$

Wir notieren, daß erstens die mittlere Energie immer noch bei  $T/2$  pro Freiheitsgrad liegt, und zweitens der quantenmechanische Faktor  $N!$  hier keine Rolle spielt. Nun verwenden wir die stirlingsche Formel,  $N! \approx (N/e)^N$ , oder  $\ln N! \approx N(\ln N - 1)$ , um die freie Energie auszuwerten,

$$\begin{aligned} F &= -T \ln(Z_1^N/N!) = -T(N \ln Z_1 - \ln N!) \\ &= -TN \ln(n_Q V) + T \ln N! = TN[\ln(n/n_Q) - 1]. \end{aligned} \quad (6.25)$$

( $n = N/V$  ist die Dichte.) Damit können wir nun den Druck, die Entropie und das chemische Potential berechnen,

$$P = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = \left. \frac{\partial(TN \ln V)}{\partial V} \right|_{T,N} = \frac{TN}{V},$$

oder mit  $T$  in Kelvin:  $\boxed{PV = Nk_B T.}$  (6.26)

<sup>2</sup>Man schaue sich zwei Teilchen mit je 30 verschiedenen Energien an. Dann gibt es 30 Zustände mit gleicher Energien, aber  $30 \times 30 - 30$  mit ungleichen. Nun gibt es aber weit mehr als zwei Teilchen und 30 Energie ...

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = N \ln(n_Q V) - \ln N! + TN \frac{3}{2T} = N \ln \frac{n_Q}{n} + \frac{5}{2}N. \quad (6.27)$$

(Der Faktor  $TN \frac{3}{2T}$  kommt von der Tatsache, daß  $n_Q \sim T^{3/2}$  ist.) Ganz offensichtlich ist der Faktor  $N!$  für die Berechnung des Druckes unwichtig, aber für die der Entropie wichtig — nur durch ihn ist  $S$  extensiv. Das gleiche gilt für das chemische Potential: nur durch  $N!$  ist es intensiv. Wir gehen von  $F = -TN \ln(n_Q V) + T(N \ln N - N)$  aus und erhalten

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V,T} = T \ln \frac{n}{n_Q}, \quad e^{\mu/T} = \frac{n}{n_Q} \ll 1. \quad (6.28)$$

Da wir im klassischen Limes sind, entweder  $T \rightarrow \infty$ , oder  $n \rightarrow 0$ , gilt für das chemische Potential  $\mu/T \rightarrow -\infty$ , siehe Diskussion über das Vorzeichen des chemischen Potentials, Abschnitt 5.2.3.

## 6.2.4 Der Gleichverteilungssatz

Eq (6.24) suggeriert, daß jedes Teilchen pro Dimension  $\frac{1}{2}T$  zur mittleren Energie beiträgt. Das kann man verallgemeinern. Tatsächlich gilt in der klassischen Mechanik, daß jede kanonische Variable, die quadratisch in die Energie eingeht, einen Beitrag von  $\frac{1}{2}T$  zur mittleren Energie  $\langle E \rangle$  beiträgt.

Um diesen **Gleichverteilungssatz** zu beweisen, betrachten wir die Hamilton-Funktion

$$H(p_i, x_i) = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} + kx_i^2.$$

Den Mittelwert einer Größe  $A$  berechnen wir in dem kanonischen Ensemble als

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \int A \exp \frac{-H(p_i, x_i)}{T} dp_i dx_i,$$

wo die Zustandssumme  $Z$  dann als

$$Z = \int \exp \frac{-H(p_i, x_i)}{T} dp_i dx_i,$$

gegeben ist. Nun gilt

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = Z^{-1} \int p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-H/T} dp_i dx_i = Z^{-1} \int p_i (-T) \frac{\partial e^{-H/T}}{\partial p_i} dp_i dx_i.$$

Eine partielle Integration führt zu

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{T}{Z} \int e^{-H/T} dp_i dx_i = T,$$

weil die Oberflächenterme für  $p_i, x_i \rightarrow \pm\infty$  mit  $e^{-H/T}$  verschwinden. Entsprechend gilt

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \rangle = T.$$

Für Variable, die quadratisch in  $H$  eingehen, gilt also

$$\langle \frac{p_i^2}{2m_i} \rangle = \frac{1}{2} \langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle = \frac{T}{2} \implies \langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} NT, \quad (6.29)$$

$$\langle \frac{k}{2} x_i^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \rangle = \frac{T}{2} \implies \langle E_{pot} \rangle = \frac{3}{2} NT. \quad (6.30)$$

Dieser Satz verliert dann seine Gültigkeit, wenn das Spektrum diskret ist. Fällt die Temperatur dann unter die unterste Lücke, frieren alle oberen Freiheitsgrade aus, siehe § 6.2.1.

## 6.2.5 Gas aus Teilchen mit Innerer Struktur

Wir behandeln anhand von zwei Beispielen ein ideales Gas aus Teilchen, die eine innere Struktur besitzen. Zum ersten seien die Teilchen Moleküle aus zwei verschiedenen Atomen, zum zweiten seien sie Moleküle aus zwei identischen Atomen.

### Moleküle aus zwei verschiedenen Atomen

Bei einem idealen Gas dürfen wir den Hamilton-Operator  $H$  als Summe von Operatoren schreiben,  $H = \sum h_i$ , wobei  $h_i$  der Hamilton-Operator eines Moleküls ist, mit den Atom-Koordinaten  $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ . Wenn wir Schwerpunkt- und Relativ-Koordinaten  $\vec{R}, \vec{r}$  einführen (mit  $\vec{r}$  in Kugel-Koordinaten,  $r, \theta, \phi$ ), zerfällt  $h_i$  seinerseits in drei Summanden,  $h_t, h_v, h_r$ , die die Energien für Translation, Vibration und Rotation beinhalten,

$$h_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = h_t(\vec{R}) + h_v(r) + h_r(\theta, \phi) = \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2} \left( \frac{p^2}{m} + k\xi^2 \right) + \frac{L^2}{2\Omega}. \quad (6.31)$$

$P \sim \partial/\partial\vec{R}$  ist der Schwerpunkt-Impuls,  $M$  die Gesamtmasse;  $p \sim \partial/\partial\xi$  ist der Relativ-Impuls,  $\xi \equiv r - r_0$ , wo  $r_0$  der Gleichgewichtswert ist;  $L^2$  ist das Quadrat des Drehimpulses vom Molekül, und  $\Omega = mr^2 \approx m^2 r_0$  der Trägheitstensor mit  $m = 1/(m_1^{-1} + m_2^{-1})$  als der reduzierten Masse. Die Energie des Moleküls ist

$$\epsilon = \epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v = \frac{P^2}{2M} + \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) + \hbar^2 \frac{\ell(\ell+1)}{2\Omega}, \quad (6.32)$$

wo  $\omega^2 = k/m$ . Nach dem Gleichverteilungssatz ist die mittlere Energie

$$\langle E \rangle = N(\langle \epsilon_t \rangle + \langle \epsilon_r \rangle + \langle \epsilon_v \rangle) = N(3 + 2 + 2) \frac{T}{2} = \frac{7}{2} NT, \quad (6.33)$$

mit der spezifischen Wärme (pro Teilchen)

$$c_V = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{7}{2}. \quad (6.34)$$

Falls das Molekül dissoziiert ist, haben wir

$$\langle E \rangle = N(2 \times 3) \frac{T}{2} = \frac{6}{2} NT, \quad c_V = \frac{6}{2}. \quad (6.35)$$

Die Zustandsumme eines Moleküls und des Gases lauten

$$Z_1 = \sum e^{-\epsilon/T} = \sum e^{-\epsilon_t/T} \sum e^{-\epsilon_r/T} \sum e^{-\epsilon_v/T} = (n_Q V) \times Z_r \times Z_v, \quad (6.36)$$

$$Z_r = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{-\hbar^2 \ell(\ell+1)/2\Omega T}, \quad (6.37)$$

$$Z_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n+\frac{1}{2})/T} = e^{-\hbar\omega/2T} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega n/T} = \frac{e^{-\hbar\omega/2T}}{1 - e^{-\hbar\omega/T}}. \quad (6.38)$$

$$Z_N = (N!)^{-1} (n_Q V)^N \times Z_r^N \times Z_v^N. \quad (6.39)$$

Die Energielücke bei  $\epsilon_t$  ist extrem klein und liegt (wie in Abschnitt 6.2.2) bei etwa  $\epsilon_t \sim \frac{\hbar^2}{ML^2} \approx 10^{-14} \text{K}$ . Die Lücke bei den Rotationsniveaus liegt bei etwa

$$\Delta\epsilon_r \sim \alpha = \frac{\hbar^2}{\Omega} = \frac{\hbar^2}{mr_0^2} \approx 100 \text{K}.$$

Die Lücke bei den Vibrationsniveaus sind etwa zehnmal größer, denn wenn man  $\hbar/r_0$  als den von der Unschärfe-Relation zugelassenen Impulswert  $\Delta p$  interpretiert, ist bei einer Vibration die räumlichen Verhältnisse viel beengter,  $\Delta p = \hbar/\xi$ , oder

$$\Delta\epsilon_v = \frac{\hbar^2}{m\xi^2} \approx 1000 \text{K}.$$

Die zugehörige freie Energie ist

$$F = -T \ln Z_N = F_t - TN(\ln Z_r + \ln Z_v). \quad (6.40)$$

$F_t$  ist bereits berechnet worden, siehe Eq (6.25). Für  $T \ll \alpha \equiv \hbar^2/\Omega$  gilt

$$F_r = -TN \ln(1 + 3e^{-\alpha/T} + \dots),$$

$$S_r = \partial F_r / \partial T = 3N(\alpha/T) e^{-\alpha/T} + \dots,$$

$$C_V^r = 3(\alpha/T)^2 e^{-\alpha/T}.$$

(Es sind Terme  $\sim e^{-\alpha/T}$  in  $S_r$  und  $(\alpha/T)e^{-\alpha/T}$  in  $C_V^r$  vernachlässigt worden.) Man bemerke wieder den Tatbestand des „Ausfrierens“, denn einen Exponentialfaktor

$\sim e^{-\alpha/T}$  wird man bei der Rechnung  $Z \rightarrow F \rightarrow S \rightarrow c_V$  einfach nicht mehr los. Der Vibrationsanteil berechnet sich entsprechend als,

$$c_V^v = \frac{(\hbar\omega)^2}{T^2} \frac{e^{\hbar\omega/T}}{[e^{\hbar\omega/T} - 1]^2}.$$

Also ist für den Vibrationsanteil  $c_V^v \sim e^{-\hbar\omega/T}$  für  $T \ll \hbar\omega$ , und (wie oben besprochen)  $c_V^v = 1$  für  $T \gg \hbar\omega$ .

Der qualitative Verlauf der gesamten spezifischen Wärme  $c_V = c_V^t + c_V^v + c_V^r$  ist also wie folgt: Für tiefe Temperaturen sind sowohl Rotation wie Vibration ausgefroren, man sieht nur den Translationsanteil  $c_V = \frac{3}{2}$ . Bei höheren Temperaturen, sagen wir wenn  $T \approx \alpha/4$  ist, sieht man den exponentiellen Anstieg  $\sim e^{-\alpha/T}$  auf  $c_V = \frac{5}{2}$ . Wenn  $T \approx \hbar\omega/4$  ist, sieht man den zweiten exponentiellen Anstieg  $\sim e^{-\hbar\omega/T}$ , nun auf  $c_V = \frac{7}{2}$ . Und erst nach der Dissoziation fällt der Wert auf  $c_V = \frac{6}{2}$  ab.

### Moleküle aus zwei identischen Atomen

Ein Beispiel eines Moleküls aus zwei identischen Atomen wäre  $H_2$ , oder  $O_2$ . Wir behandeln das Wasserstoff-Molekül, das aus 4 Fermionen besteht, zwei Elektronen, zwei Protonen. Der Elektronischer Anteil der Wellenfunktion ist

$$\Psi_{el} = \Psi_{el}(\vec{r})|S, S_z\rangle,$$

wobei der Spinanteil, da er immer in attraktiven  $S = 0$  Zustand ist,

$$|S, S_z\rangle = |0, 0\rangle = |\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle,$$

eine unter Vertauschung ungerade Funktion ist. Also ist der Ortsanteil gerade,  $\Psi(\vec{r}) = \Psi(-\vec{r})$ , damit die gesamte elektronische Wellenfunktion ungerade unter Vertauschung ist. ( $\vec{r}$  ist wie im letzten Abschnitt die Relativ-Koordinate.)

In der Wellenfunktion der Protonen,  $\Psi_{pr} = \Psi_{pr}(\vec{r})|S, S_z\rangle$ , können die Werte der Protonenspins 0 oder 1 einnehmen, wobei die Bezeichnung

$$|S, S_z\rangle = |0, 0\rangle \implies \text{Parawasserstoff}$$

$$|S, S_z\rangle = |1, (1, 0, -1)\rangle, \implies \text{Orthowasserstoff}$$

üblich sind. Die  $S = 1$  Wellenfunktion,  $|\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow\rangle$  (mit allen drei Projektionen) ist gerade unter Vertauschung. Es ist klar, daß deshalb  $\Psi_{pr}(\vec{r}) = \Psi_{pr}(-\vec{r})$  gerade ist für Parawasserstoff, und  $\Psi_{pr}(\vec{r}) = -\Psi_{pr}(-\vec{r})$  ungerade ist für Orthowasserstoff.

Da bei einer Vertauschung  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$  gilt, oder in Kugel-Koordinaten  $r \rightarrow r$ ,  $\theta \rightarrow \pi - \theta$ ,  $\phi \rightarrow \pi + \phi$ , und für Kugelwellenfunktion

$$Y_{\ell m}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^\ell Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

ist, darf  $\Psi_{pr}(\vec{r})$  von Parawasserstoff nur gerade  $\ell$ -Werte, und von Orthowasserstoff nur ungerade Werte annehmen. Also gilt für die zwei Zustandssummen,

$$Z_{ortho} = 3 \sum_{\ell=1,3,\dots} (2\ell + 1) \exp -\frac{\epsilon_r}{T}, \quad Z_{para} = \sum_{\ell=0,2,\dots} (2\ell + 1) \exp -\frac{\epsilon_r}{T}, \quad (6.41)$$

wo der Entartungsfaktor 3 von den 3 Spin-Projektionen kommen, und  $\epsilon_r = \hbar^2 \ell(\ell + 1)/2\Omega$  bezeichnet wie oben eingeführt die Zustände der Rotations-Energie. Für  $T \ll \epsilon_r$ , ist nur  $\ell = 0$  besetzt, es gibt nur Parawasserstoff; für  $T \gg \epsilon_r$  kommen alle  $\ell$ -Werte gleich häufig vor – der Unterschied zwischen „ $\ell$  gerade“ oder „ $\ell$  ungerade“ ist unwesentlich – und es kommen  $3 \times$  so viel Orthowasserstoff vor. Da aber Kernspin-Relaxation sehr langsam ist (etwa ein Jahr), mißt man die spezifische Wärme des gerade vorhandenen Ortho-/Parawasserstoff-Gemisches,

$$C(t) = C_p \frac{\rho_p}{\rho} + C_o \frac{\rho_o}{\rho}. \quad (6.42)$$

## 6.3 Das Entartete Quantengas

### 6.3.1 Die Bose-Einstein-Verteilung

Wir verlassen den Grenzfall kleiner Dichte oder hoher Temperatur, und berechnen nun die Zustandssumme exakt. Zuerst betrachten wir ein nicht-wechselwirkendes Gas aus identischen Bosonen. Da es eine unschöne buchhalterische Arbeit ist, den  $N!$ -Faktor exakt zu berücksichtigen: Faktor  $(N - 1)!$  für zwei gleiche Energien, Faktor  $(N - 2)!$  für drei gleiche Energien, .... , und Faktor 1 wenn alle Energien gleich sind, betrachten wir ein großkanonisches Ensemble. Vorgegeben sind also  $\mu, T, V$ , und nicht mehr die Teilchenzahl  $N$ . Die großkanonische Zustandssumme  $Y = \sum e^{(\mu N_k - E_k)/T}$  beinhaltet eine Summation über alle möglichen Zustände  $k$  mit der Teilchenzahl  $N_k$  und Energie  $E_k$ . Das erscheint kompliziert. Aber die Zustandssumme  $Y_i$  des  $i$ ten Einteilchen-Zustandes (des  $i$ ten „Orbitals“ mit der Energie  $\epsilon_i$ ) ist vergleichsweise einfach. Denn da gibt es nur die Zustände:

$$N_0 = 0, E_0 = 0, \quad N_1 = 1, E_1 = \epsilon_i, \quad N_2 = 2, E_2 = 2\epsilon_i, \dots$$

Also ist die Zustandssumme

$$Y_i = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ \frac{(\mu - \epsilon_i)n}{T} \right] = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \exp \left[ \frac{\mu - \epsilon_i}{T} \right] \right)^n,$$

oder

$$\boxed{Y_i = (1 - e^{\alpha_i})^{-1}, \quad \alpha_i \equiv (\mu - \epsilon_i)/T,} \quad (6.43)$$

unter der Voraussetzung, daß  $\mu$  kleiner als der jeweilige Grundzustands-Energie  $\epsilon_i^0$  ist. Wir legen fest, daß  $\epsilon_i^0 = 0$  für  $\forall i$ , und folgern, daß das chemische Potential

für ein Gas aus Bose-Teilchen negativ sein muß,  $\mu < 0$ . Die Zustandssumme aller vorhandenen Einteilchen-Zustände ist

$$Y = \prod_i Y_i = \prod_i (1 - e^{\alpha_i})^{-1}, \quad (6.44)$$

denn  $Y = \sum e^{(\mu N_k - E_k)/T}$  ist die Summe über alle möglichen Zustände, und

$$\prod_i Y_i = (1 + e^{\alpha_1} + e^{2\alpha_1} + \dots) \times (1 + e^{\alpha_2} + e^{2\alpha_2} + \dots) \times \dots,$$

ist ausmultipliziert eine Summe, in der jeder Summand (zB  $e^{\alpha_1} e^{2\alpha_2} \dots$  mit einem Teilchen im Einteilchen-Zustand 1 und zwei Teilchen im 2...) ist ein möglicher Zustand. Damit haben wir auch das freie Gibbs-Potential,

$$H_i(T, \mu) = -T \ln Y_i = T \ln(1 - e^{\alpha_i}) \quad (6.45)$$

$$H(T, \mu) = -T \ln Y = T \sum_i \ln(1 - e^{\alpha_i}) \quad (6.46)$$

Die mittlere Besetzungszahl des  $i$ ten Orbitals ist

$$\langle N_i \rangle = -\frac{\partial H_i}{\partial \mu} = -T \frac{-e^{\alpha_i}}{1 - e^{\alpha_i}} \frac{1}{T} = (e^{-\alpha_i} - 1)^{-1}.$$

Diese Größe wird häufig Verteilungsfunktion  $f_i$  genannt,

$$f_i \equiv \langle N_i \rangle = \left( \exp \frac{\epsilon_i - \mu}{T} - 1 \right)^{-1}. \quad (6.47)$$

Soweit ist die Rechnung exakt. Wenn wir daraus die kanonische Zustandssumme  $Z$  bekommen wollen, können wir davon ausgehen, daß die mittlere Teilchenzahl  $\langle N \rangle$  eine ziemlich scharfe Größe ist, und ohne weiteres mit der exakten Teilchenzahl  $N$  identifiziert werden kann. Dann bekommen wir  $\ln Z$  wie folgt,

$$-T \ln Z = F(T, N) = H + \mu N = -T \ln Y + \mu N, \quad (6.48)$$

allerdings nur falls  $\mu = \mu(N, T)$  bekannt ist. Diese Beziehung bekommen wir aus

$$N = \sum f_i. \quad (6.49)$$

Sie kann in der Regel nicht analytisch invertiert werden. Für  $T \rightarrow 0$  werden die Verhältnisse aber einfach: Wir schreiben zuerst die Verteilungsfunktion als

$$f_i = \frac{e^{\mu/T}}{e^{\epsilon_i/T} - e^{\mu/T}}.$$

Für  $T \ll \epsilon_1, \epsilon_2 \dots$  (aber endlich, dh  $T > \epsilon_0 = 0$ ) ist der erste Term im Nenner für  $i \geq 1$  sehr viel größer als der zweite ( $\mu$  ist negativ), den wir vernachlässigen. Also

ist  $f_i \sim e^{-\epsilon_i/T}$  exponentiell klein und wieder „ausgefroren“. Und alle Teilchen sind im Grundzustand,  $\epsilon_0 = 0$ ,

$$N = f_0 = \left( \exp \frac{-\mu}{T} - 1 \right)^{-1}.$$

Da  $N$  eine große Zahl ist, muß  $\mu/T$  klein sein, damit  $e^{-\mu/T}$  nahe bei eins liegen kann. Also ist  $e^{-\mu/T} \approx 1 - \mu/T$ , und

$$\boxed{\mu = -T/N \xrightarrow{N \rightarrow \infty} -0.} \quad (6.50)$$

Darauf kommen wir wieder zurück, wenn wir die Bose-Einstein Kondensation diskutieren.

Zum Schluß berechnen wir die Entropie eines idealen Bosegas,

$$\begin{aligned} S = -\partial H / \partial T |_{\mu} &= -\frac{\partial}{\partial T} [T \sum \ln(1 - e^{\alpha_i})] = -\sum [\ln(1 - e^{\alpha_i}) + T \frac{-e^{\alpha_i} \frac{-\alpha_i}{T}}{1 - e^{\alpha_i}}], \\ &= \sum \left[ -\ln(1 - e^{\alpha_i}) - \frac{\alpha_i}{e^{-\alpha_i} - 1} \right]. \end{aligned}$$

Wir wollen diesen Ausdruck als eine Funktion von  $f_i$  schreiben, dabei gelten die Regeln,

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^{-\alpha_i} - 1} &= f_i, \\ e^{-\alpha_i} &= \frac{1}{f_i} + 1 = \frac{1 + f_i}{f_i} \Rightarrow -\alpha_i = \ln(1 + f_i) - \ln f_i, \\ 1 - e^{\alpha_i} &= \frac{e^{-\alpha_i} - 1}{e^{-\alpha_i}} = \frac{f_i}{1 + f_i} \frac{1}{f_i} = \frac{1}{1 + f_i}. \end{aligned}$$

Also können wir schreiben

$$S = \sum \ln(1 + f_i) + [\ln(1 + f_i) - \ln f_i] f_i,$$

besser

$$S = -\sum_i [f_i \ln f_i - (1 + f_i) \ln(1 + f_i)]. \quad (6.51)$$

Im nächsten Schritt müssen wir das Spektrum  $\epsilon_i$  spezifizieren. Das machen wir später.

**E14 06.12**

### 6.3.2 Die Fermi-Dirac-Verteilung

Als Nächstes betrachten wir ein ideales Gas aus Fermi-Teilchen. Die Vorgehensweise bleibt. Der einzige Unterschied ist, daß die mögliche Anzahl von Teilchen in einem Orbital entweder 0 oder 1 ist. Also haben wir

$$Y_i = \sum_{n=0}^1 \exp\left[\frac{(\mu - \epsilon_i)n}{T}\right] = 1 + \exp\left[\frac{\mu - \epsilon_i}{T}\right] = 1 + e^{\alpha_i} \quad (6.52)$$

$$H_i = -T \ln Y_i = -T \ln(1 + e^{\alpha_i}), \quad \alpha_i \equiv \frac{\mu - \epsilon_i}{T}, \quad (6.53)$$

$$Y = \prod Y_i = \prod (1 + e^{\alpha_i}), \quad (6.54)$$

$$H = -T \ln Y = -T \ln(\prod Y_i) = -T \sum \ln Y_i = \sum H_i \quad (6.55)$$

(Es gibt im Gegensatz zum Bosegas keine Einschränkung bezüglich  $\mu$ .) Die mittlere Besetzungszahl des  $i$ ten Orbitals ist nun

$$\langle N_i \rangle = -\frac{\partial H_i}{\partial \mu} = T \frac{e^{\alpha_i}}{1 + e^{\alpha_i}} \frac{1}{T} = (e^{-\alpha_i} + 1)^{-1}.$$

Also schreiben wir, mit dem einzigen Unterschied eines Minuszeichen zur Eq (6.47),

$$f_i \equiv \langle N_i \rangle = \left( \exp \frac{\epsilon_i - \mu}{T} + 1 \right)^{-1}. \quad (6.56)$$

Man bemerke, daß die Verteilungsfunktion  $f(\epsilon_i)$  beim Bosegas für  $\epsilon_i \rightarrow 0$  monoton wächst [ $\mu$  ist negativ und klein, siehe Eq (6.50)], während  $f(\epsilon_i)$  beim Fermigas [in dem  $\mu = \epsilon_F > 0$  für  $T = 0$  gilt, siehe Eq (5.11)] für  $\epsilon \ll \mu$  in der Nähe von 1 ist, und erst für  $\epsilon \gg \mu$  exponentiell klein wird, siehe Abb. 6.2.

Wir können mit der gleichen Ideologie aus  $N = \sum_i f_i$  die Funktion  $\mu = \mu(T, N)$  bekommen. Aber wie wir noch sehen werden, ist  $\mu = \epsilon_F + \mathcal{O}(T/\epsilon_F)^2$ , also in guter Näherung eine Konstante. Die Entropie berechnet sich aus

$$\begin{aligned} S = -\partial H / \partial T |_{\mu} &= \frac{\partial}{\partial T} [T \sum \ln(1 + e^{\alpha_i})] = \sum [\ln(1 + e^{\alpha_i}) + T \frac{e^{\alpha_i}}{1 + e^{\alpha_i}} \frac{-\alpha_i}{T}], \\ &= \sum \left[ \ln(1 + e^{\alpha_i}) - \frac{\alpha_i}{e^{-\alpha_i} + 1} \right]. \end{aligned}$$

Wir wollen diesen Ausdruck wieder als eine Funktion von  $f_i$  schreiben, dabei gelten nun die Regeln,

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^{-\alpha_i} + 1} &= f_i, \\ e^{-\alpha_i} &= \frac{1}{f_i} - 1 = \frac{1 - f_i}{f_i} \Rightarrow -\alpha_i = \ln(1 - f_i) - \ln f_i, \\ 1 + e^{\alpha_i} &= \frac{e^{-\alpha_i} + 1}{e^{-\alpha_i}} = \frac{1}{f_i} \frac{f_i}{1 - f_i} = \frac{1}{1 - f_i}. \end{aligned}$$

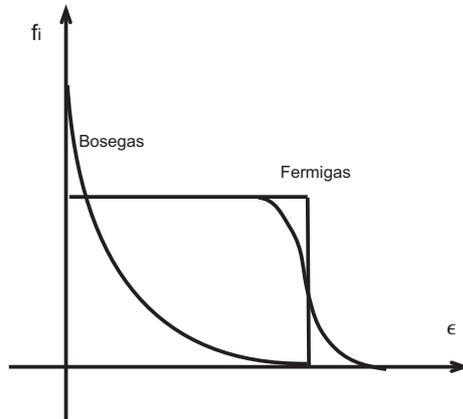


Abbildung 6.2:

Also können wir schreiben

$$S = \sum -\ln(1 - f_i) + [\ln(1 - f_i) - \ln f_i] f_i,$$

besser

$$S = - \sum_i [f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln(1 - f_i)]. \quad (6.57)$$

Dieser Ausdruck hat eine sehr einfache Interpretation,  $S = \sum S_i$ , wo  $S_i = -(\rho_1 \ln \rho_1 + \rho_2 \ln \rho_2)$  die Entropie eines Orbitals ist, der besetzt,  $\rho_1 = f_i$ , oder unbesetzt sein kann,  $\rho_2 = 1 - f_i$ .

### Übergang zum klassischen Gas

Nun wollen wir die Ergebnisse des idealen klassischen Gases, die wir durch den Faktor  $1/N!$  bekommen haben, verifizieren. Im Grenzfall geringer Besetzungen  $\langle N_i \rangle \ll 1$  bzw kleiner Verteilungsfunktionen  $f_i \ll 1$  muß  $\epsilon_i - \mu \gg T$  gelten, und  $f_i$  reduziert sich für beide Vorzeichen auf die Maxwell-Verteilung,

$$f_i = \left( \exp \frac{\epsilon_i - \mu}{T} \pm 1 \right)^{-1} \implies \exp \frac{-\epsilon_i + \mu}{T}, \quad (6.58)$$

wobei der Faktor  $e^{\mu/T}$  zur Normierung gehört. Also bleibt nur  $e^{-\epsilon_i/T}$  übrig, mit  $\epsilon_i = p^2/2m$ . Wenn wir nun wieder Eq (6.49) verwenden,

$$N = \sum f_i = e^{\mu/T} \sum e^{-\epsilon_i/T} = e^{\mu/T} Z_1 = e^{\mu/T} (n_Q V),$$

finden wir die bekannte Formel, vergl. Eq (6.28),

$$\frac{\mu}{T} = \ln \frac{n}{n_Q}.$$

Das ist zu kontrastieren mit dem Fermigas,  $\mu = \epsilon_F$  und dem Bosegas,  $\mu = -T/N \rightarrow -0$ .

Die restlichen Resultate von Abschnitt 6.2.3 können wir durch eine Integration (bei konstant gehaltenen  $T, V$ ) gewinnen,

$$F = \int_0^N \mu dN = NT \left( \ln \frac{n}{n_Q} - 1 \right), \quad (6.59)$$

da  $\int \ln NdN = N(\ln N - 1)$  gilt. [Eigentlich ist noch die Möglichkeit eines Terms offen, die allein eine Funktion der Temperatur ist. Um ihn auszuschließen, vergleiche man  $S = -\partial F/\partial T|_N$  mit Eq (6.27).] Über  $P = -\partial F/\partial V|_N$ ,  $E = F - T\partial F/\partial T|_N \dots$  können dann weiter alle Formeln vom Abschnitt 6.2.3 reproduzieren.

### 6.3.3 Wärmestrahlung und Phononengas

#### Hohlraumstrahlung

Auch Photonen können im Gleichgewicht sein. Wenn man einen geschlossenen Kasten auf einer bestimmten Temperatur hält, sind die Atome innen entsprechen aktiv, emittieren und resorbieren Strahlung. Nachdem das ausreichend häufig passiert ist, spielen elektronische Zustände der Atome keine Rolle mehr, nur noch die Erreichbarkeit der Photonen-Zustände. Dieses universelle Photonen-Gleichgewicht ist im Prinzip das Gleiche wie bei Materie. Damit sich das Photonengas ideal verhält, (und wir in der Rechnung wie bisher vorgehen können,) muß über die Linearität der Elektrodynamik ( $\rightarrow$  Gültigkeit des Superpositionsprinzips für elektromagnetische Felder) hinaus die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie klein sein. Für Gase ist das in der Regel der Fall.

Man nennt das ideale Photonengas im Gleichgewicht *Hohlraumstrahlung*, *Wärmestrahlung* oder *Strahlung des schwarzen Körpers* — das letzte, weil wir bei den normalen Temperaturen nicht viel sehen, denn die Frequenzempfindlichkeit des Auges ist auf die Oberflächentemperatur der Sonne ( $\sim 6000\text{K}$ ) optimiert.

#### Das Plancksche Strahlungsgesetz

Die Beschäftigung mit der Hohlraumstrahlung hat Planck zur Quantenmechanik geführt. Um die Thermodynamik des Photonengases zu berechnen, haben wir es heute eine wenig leichter: Alle Wellenvektoren  $\vec{k}_m$ , die in den Kasten hinein passen, stellen die Gesamtheit der erreichbaren Zustände da. Jeder Wellenvektor hat eine Frequenz, und jede Frequenz hat die Energie  $\epsilon_m = \hbar\omega_m$  per Photon. Wir gehen wie in Eq (6.18) vor,

$$\vec{k}_m = \pi\vec{m}/L, \quad \omega_m = c|\vec{k}_m| = c\pi m/L, \quad m = \sqrt{\vec{m}^2}. \quad (6.60)$$

Anmerkung: Klassisch würde man die Strahlungsenergie einer Frequenz über  $E = \frac{1}{2}(\vec{E}^2 + \vec{B}^2)$  ausrechnen, wobei keine Beschränkung bezüglich des Betrages existiert. Quantenmechanisch gilt  $E = n\hbar\omega_m$ , (wo  $n$  die Anzahl der Photonen ist,) was eine frequenzabhängige Diskretisierung des Betrages von  $\vec{E}, \vec{B}$  darstellt. Planck mußte diese Diskretisierung einführen, damit seine Ergebnisse mit dem Experiment übereinstimmen – und schuf so die QM.

Photonen sind nicht erhalten. Es stellt sich immer die Anzahl  $n_m$  bzw  $N = \sum n_m$  von Photonen ein, die die freie Energie minimiert,

$$\mu_m \equiv \partial F / \partial n_m = 0, \quad \mu \equiv \partial F / \partial N = 0, \quad (6.61)$$

und das bedeutet, daß alle chemischen Potentiale verschwindet.

Da Photonen Bosonen sind, gilt für sie die Verteilungsfunktion Eq (6.47), und die mittlere Teilchenzahl und Energie der  $\vec{m}$ -Photonen lauten

$$f_i \equiv \langle n(\vec{m}) \rangle = 2 / \left( e^{\frac{\hbar\omega_m}{T}} - 1 \right), \quad (6.62)$$

$$\langle E_m \rangle = \epsilon_m \langle n(\vec{m}) \rangle = \frac{2\hbar\omega_m}{e^{\hbar\omega_m/T} - 1}.$$

(Der Faktor 2 kommt von den zwei möglichen Polarisierungen eines gegebenen Wellenvektors  $\vec{k}_m$ .) Für  $T \gg \hbar\omega_m$  ist  $\langle E_m \rangle = 2T$ . Das ist der klassische Grenzwert für die vier Feld-Freiheitsgrade,  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$ , die senkrecht auf dem Wellenvektor  $\vec{k}_m$  stehen. Summation über alle  $\vec{m}$ -Photonen, die nach oben unbeschränkt sind, ergibt klassisch also eine divergierende Gesamtenergie – das Dilemma, von dem Planck stand. Diese Divergenz verschwindet durch QM, durch das Ausfrieren der diskreten und energiereicheren Freiheitsgrade. Die Gesamtenergie lautet

$$\langle E \rangle = 2 \sum_m \epsilon_m \langle n(\vec{m}) \rangle = 2 \sum_m \frac{\hbar\omega_m}{e^{\hbar\omega_m/T} - 1}. \quad (6.63)$$

Wird die Summe durch ein Integral ersetzt, folgt das Plancksche Strahlungsgesetz,

$$\sum_m \rightarrow \left( \int_0^\infty dm \right)^3 = \left( \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dm \right)^3 = \frac{1}{2^3} \int_0^\infty 4\pi m^2 dm,$$

$$\langle E \rangle = \pi \int_0^\infty m^2 dm \frac{\hbar\omega_m}{e^{\hbar\omega_m/T} - 1} = L^3 \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/T} - 1}. \quad (6.64)$$

Die spektrale Energiedichte, dh. die Strahlungsenergie pro Volumen- und Frequenzeinheit im thermodynamischen Gleichgewicht der Temperatur  $T$  ist

$$u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/T} - 1}. \quad (6.65)$$

Sie hat ein Maximum bei  $\hbar\omega_0 = 2.822T$ . Für  $\omega \ll \omega_0$  ist das Verhalten klassisch. Durch die hohe Lichtgeschwindigkeit liegt die Grenzfrequenz  $\omega_0$  bei recht hohen Temperaturen — wie gesagt, bei 6000 K für sichtbares Licht ( $\sim 5 \times 10^{14}$  Hz).

Die Gesamtenergie ergibt sich durch Ausführung des Integrals von Eq (6.65) [mit  $V = L^3$ ,  $x = \hbar\omega/T$  gilt  $\langle E \rangle = V(T^4/c^3\pi^2\hbar^3) \times \int dx x^3/(e^x - 1) = V(T^4/c^3\pi^2\hbar^3) \times \pi^4/15$ ]. Das Resultat ist das Stephan-Boltzmann'sche Strahlungsgesetz,

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = \frac{\pi^2}{15\hbar^3 c^3} T^4. \quad (6.66)$$

Die Entropie eines Photonengases,  $dS = dE/T = T^2 dT (4\pi^2 V)/(15\hbar^3 c^3)$  ist

$$\frac{S(T)}{V} = \frac{4\pi^2}{45} \left( \frac{T}{\hbar c} \right)^3, \quad C_V \equiv T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{4\pi^2}{15} \left( \frac{T}{\hbar c} \right)^3 V. \quad (6.67)$$

[Die Integrationskonstante verschwindet, weil  $S(0) = 0$ .]

**E15 07.12**

### Das Phononengas

Als nächstes betrachten wir die Thermodynamik eines Festkörpers. Bei ausreichenden hohen Temperaturen gilt wieder der klassische Limes, in dem jedes Teilchen, das ein Oszillator mit 6 Freiheitsgraden ist,  $3T$  zur mittleren Energie beiträgt. Bei  $N$  Teilchen haben wir also

$$C_V = 3N, \quad (6.68)$$

was der Inhalt des Petit-Dulong Gesetztes ist. (Ein wenig theoretischer kann man sich einen Festkörper als  $N$  mit Federn verbundenen Teilchen vorstellen. Unabhängig von weiteren Details wissen wir, daß das System  $3N$  Normal-Koordinaten hat, was  $3N$  unabhängigen Oszillatoren entspricht.)

Bei tiefen Temperaturen ist die spezifische Wärme nicht ganz so universell. Was man aber leicht einsehen kann, ist die Tatsache, daß der Festkörper als ein elastisches Medium große Ähnlichkeiten mit dem Photonengas besitzt, mit  $C_V \sim T^3$ . Das wollen wir im Folgenden genauer betrachten. (Bei Metallen gibt es zusätzlich den dominierenden Beitrag der Elektronen,  $C_V \sim T$ . Ihn werden wir im Zusammenhang von Fermigas weiter unten behandeln.)

Ein elastisches medium hat 3 elastische Wellen,  $\omega = c_i k$ , wobei die Geschwindigkeit  $c_i$  je nach Typ der Welle und Richtung der Propagation verschieden ist. (In isotropen Medien sind zwei der drei Wellen transversal  $\vec{u} \perp \vec{k}$ , und eine longitudinal  $\vec{u} \parallel \vec{k}$ .) Falls wir für unsere Rechnung einfachheitshalbe annehmen,  $c_i \equiv c$  sei konstant, brauchen wir nur die Korrektur einer 3 (statt der 2) in Eq (6.63) vorzunehmen. Also haben wir für ein Festkörper (= Grundzustand + Phononengas)

$$E = E_0 + 3 \sum n_m \epsilon_m, \quad \epsilon_m = \hbar\omega_m = \hbar c |\vec{k}_m|, \quad \vec{k}_m = \pi \vec{m}/L. \quad (6.69)$$

Darüber hinaus gibt es die atomare „Körnigkeit“, die wir berücksichtigen müssen. In Eqs (6.63,6.64) haben wir beliebig große  $\vec{k}$ -Werte (dh beliebig kleine

Wellenlängen) berücksichtigt. Das ist hier nicht richtig, denn für elastische Deformationen wäre eine Wellenlänge, die dem Abstand zwischen zwei benachbarten Atomen entspricht, völlig sinnlos. Eine Möglichkeit, dies zu berücksichtigen, besteht darin, eine Obergrenze für die Summation (bzw Integration) über die Phononen festzulegen, daß man nur  $3N$  Phononen mitnimmt,

$$3N \stackrel{!}{=} 3 \sum_m 1 = 3 \cdot \frac{1}{8} \int_0^{n_D} 4\pi m^2 dm. \quad (6.70)$$

Die so ermittelte Obergrenze ist

$$n_D = \sqrt[3]{6N/\pi}, \quad T_D \equiv \hbar c \pi n_D / L \quad (6.71)$$

wobei die mit  $n_D$  verknüpfte Energie  $\hbar\omega$  (mit  $\omega = c\pi m/L$ ,  $m = n_D$ ) die Debye-Temperatur heißt. Eq (6.64) lautet entsprechend modifiziert

$$\langle E \rangle = \frac{3\pi}{2} \int_0^{n_D} m^2 dm \frac{\hbar\omega_m}{e^{\hbar\omega_m/T} - 1} = \frac{3L^3}{2} \int_0^{T_D/\hbar} d\omega \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/T} - 1}. \quad (6.72)$$

Für  $T \ll T_D$  ist die Obergrenze unwichtig, und die einzige Korrektur zu den Resultaten des Photonengases ist ein Faktor von  $3/2$ . Die Gesamtenergie ist also [vergleiche Eq (6.66)]

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = \frac{\pi^2}{10\hbar^3 c^3} T^4 = \frac{3\pi^4}{5} \frac{N}{V} \frac{T^4}{T_D^3}, \quad C_V \equiv T \frac{\partial S}{\partial T} = N \frac{12\pi^4}{5} \frac{T^3}{T_D^3}. \quad (6.73)$$

Für  $T \gg T_D$  kann man die Exponentialfunktion in Eq (6.72) entwickeln, und man kommt wieder auf das Integral von Eq (6.70). Und das Ergebnis ist, wie vom Gleichverteilungssatz vorgegeben,  $C_V = 3N$ .

### 6.3.4 Das Bosegas

Wir haben schon an einigen Beispielen das Phänomen des Ausfrierens von Freiheitsgraden gesehen. Gegeben sei das Spektrum  $\epsilon_0 = 0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ . Wenn die Temperatur sehr klein gegen die erste Energielücke ist,  $T \ll \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ , dann ist die Besetzung der angeregten Zustände exponentiell klein,  $f_1/f_0 \sim \exp[-\epsilon_1/T]$ , und entsprechend  $f_i/f_0 \sim \exp[-\epsilon_i/T]$ . Das ist aber nicht immer der Fall. Tatsächlich ist der Umstand  $f_0 \gg f_1, f_2, \dots$  möglich, auch wenn  $T \gg \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$  ist. Genauer, bei idealem Bosegas erfolgt eine makroskopische Besetzung des Grundzustandes bis zu der kritischen Temperatur  $T_c$ , die sehr viel größer als die Energielücke ist,  $T_c \gg \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ .

Der Grund ist, bei der obigen Betrachtung haben wir das chemische Potential  $\mu$  nicht berücksichtigt, das für  $T \rightarrow 0$  sehr klein wird,  $\mu = -T/N$ , siehe Eq (6.50).

Wenn wir annehmen, daß  $\mu$  für wachsende Temperatur noch ein Weilchen klein bleibt, kann die Ungleichheit  $-\mu \ll \epsilon_1 \ll T$  eintreten. Dann gilt

$$f_0 = [e^{-\mu/T} - 1]^{-1} = -T/\mu, \quad f_1 = [e^{(\epsilon_1 - \mu)/T} - 1]^{-1} = T/\epsilon_1, \quad (6.74)$$

$$f_0/f_1 = \epsilon_1/|\mu| \gg 1. \quad (6.75)$$

Das ist die **Bose-Einstein Kondensation**.

Es ist nützlich, noch einige Zahlen zu kennen:

$$\epsilon_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{L^2} \sim 10^{-14} \text{K} \quad \text{für } ^4\text{He-Masse und } L=1\text{cm}, \quad T = 1\text{K},$$

$$|\mu| = T/N \approx 10^{-23} \text{K} \Rightarrow \frac{f_0}{f_1} \sim \frac{10^{-14}}{10^{-23}} = 10^9, \quad \frac{f_2}{f_1} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \approx 10^0.$$

Wenn die Temperatur weiter wächst, oder die Dichte kleiner wird, fällt das chemische Potential, wie wir wissen, gegen  $-\infty$ . Dann reduziert sich die Bose-Verteilungsfunktion wieder auf die Maxwell-Verteilung,

$$f_i = [e^{(\epsilon_i - \mu)/T} - 1]^{-1} \approx [e^{(\epsilon_i - \mu)/T}]^{-1} = e^{-(\epsilon_i - \mu)/T} \sim e^{-\epsilon_i/T},$$

und unsere „naive“ Vorstellung ist wieder richtig.

Diese obige Vorstellung muß nun durch eine Rechnung belegt werden, deren Hauptaufgabe es ist,  $\mu(\rho, T)$  und die mittlere Energie zu ermitteln — Informationen, die in

$$N = \sum_n f_n, \quad E = \sum_n \epsilon_n f_n \quad (6.76)$$

stecken. Wir werten die linke Relation zuerst aus und ersetzen die Summe wie üblich durch ein Integral,

$$\sum_n \rightarrow \int d^3n = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3p = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} 4\pi p^2 dp \quad (6.77)$$

und schreiben (mit Eq (6.47) und  $\epsilon_p = p^2/2m$ )

$$\begin{aligned} N = \sum_n f_n &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \frac{1}{\exp \frac{\epsilon_p - \mu}{T} - 1} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \sum_{\ell=1}^{\infty} \left[ \exp \frac{\mu - \epsilon_p}{T} \right]^{\ell} \\ &= V/h^3 \sum e^{\mu\ell/T} \int e^{-\epsilon_p\ell/T} d^3p. \end{aligned} \quad (6.78)$$

Der  $\ell = 1$ -Term in der Summe ist natürlich einfach die Quantenkonzentration, siehe Eq (6.19). Die Terme mit  $\ell \neq 1$  kann man mit der Substitution:  $\tilde{p} = \sqrt{\ell}p$ ,  $d^3\tilde{p} = d^3p \ell^{3/2}$  entsprechend lösen. Das Resultat ist

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{\exp(\mu\ell/T)}{\ell^{3/2}}, \quad \lambda_T = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m T}}, \quad (6.79)$$

eine noch ein wenig implizite Gleichung für das chemische Potential. Allerdings sehen wir schon, daß  $\mu \leq 0$  gilt, weil sonst die Summe divergiert; und daß für  $T \rightarrow \infty$ , bzw  $\lambda_T^{-3} \rightarrow \infty$  aus dem gleichen Grund der Quotient  $\mu/T \rightarrow -\infty$  geht, daß insbesondere  $\mu \rightarrow -\infty$ .

Das chemische Potential verschwindet,  $\mu = 0$ , für  $T = T_c$ ,

$$\rho = \lambda_T^{-3}(T_c) \sum \ell^{-3/2} = 2.61/\lambda_T^3(T_c), \quad (6.80)$$

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left[ \frac{\rho}{\zeta(3/2)} \right]^{2/3} \approx 3.13\text{K} \quad \text{für } ^4\text{He}. \quad (6.81)$$

(Wir haben die Riemann'sche Zeta-Funktion eingeführt,  $\zeta(x) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \ell^{-x}$ ,  $\zeta(3/2) = 2.61$ ,  $\zeta(5/2) = 1.34, \dots$ ) Da das chemische Potential am  $T = T_c$  verschwindet, gibt es offensichtlich ab  $T_c$  eine makroskopische Besetzung des Grundzustandes. Diesen haben wir aber bei der Auswertung von Eq (6.76) – durch den Übergang von der Summe zur Integration – überhaupt nicht berücksichtigt:  $\int d^2p = \int 4\pi p^2 dp$  vernachlässigt dem Term  $p = 0$ . Das ist ab  $T_c$  nicht mehr in Ordnung. Viel besser ist

$$\sum_n f_n = f_0 + (V/h^3) \int f_p d^3p, \quad N = N_0 + V/\lambda_T^3 \sum_{\ell} \ell^{-3/2} \exp[\mu\ell/T], \quad (6.82)$$

Für  $T < T_c$  ist die Besetzung des Grundzustandes „makroskopisch“,  $N_0 \sim \mathcal{O}(N)$  und  $\mu \approx 0$ , denn  $N_0 = [\exp \frac{\epsilon_0 - \mu}{T}]^{-1} = -T/\mu$ , oder  $\mu = -T/N_0$ . [Im thermodynamischen Limes, dh  $N, N_0, V \rightarrow \infty$  aber  $\rho$  endlich, verschwindet  $\mu$ .] Das bedeutet, wir können Eq (6.79) für  $T < T_c$  mit  $\mu = 0$  auswerten,

$$\frac{N}{V} = \frac{N_0}{V} + \frac{1}{\lambda_T^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \quad \rho = \rho_0 + \frac{\lambda_c^3}{\lambda_T^3} \frac{1}{\lambda_c^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right).$$

Wenn wir  $\lambda_c = \lambda_T(T_c)$  setzen, ist  $\lambda_c^3/\lambda_T^3 = (T/T_c)^{3/2}$ , und  $\zeta(\frac{3}{2})/\lambda_c^3 = \rho$ . Also fällt die Dichte der Teilchen  $\rho_e = \rho - \rho_0$  in angeregten Zuständen ab  $T_c$  ab, während die Dichte der Teilchen im Grundzustand (oder Kondensat) entsprechend wächst,

$$\frac{\rho_e}{\rho} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}, \quad \frac{\rho_0}{\rho} = \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right] \quad (6.83)$$

In der Nähe von  $T_c$ , haben wir dann  $\rho_0/\rho \approx (3/2)(1-T/T_c)$ , oder  $\Psi \sim \sqrt{1-T/T_c}$ , vergl. Eq (5.46).

Zum Schluß berechnen wir noch die Energie, Eq (6.76). Das Kondensat können wir in diesem Zusammenhang vergessen, da es nichts beiträgt,  $\epsilon_0 = 0$ . (Das Kondensat ist überhaupt eine recht träge Geschichte. Es hat auch keinen Beitrag

zum Druck,  $P = -\partial E/\partial V$ .) Eine ähnliche Umformung wie in Eq (6.78) führt zu

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\ell=1} \epsilon_n f_n = \frac{V}{2\pi\hbar^3} \sum \exp \frac{\mu\ell}{T} \int \frac{p^2}{2m} \exp \frac{-p^2\ell}{2mT} d^3p \\ &= \frac{V}{2\pi\hbar^3} \sum \exp \frac{\mu\ell}{T} (-T) \frac{\partial}{\partial \ell} \int \exp \frac{-p^2\ell}{2mT} d^3p \\ &= \sum_{\ell=1} \exp \frac{\mu\ell}{T} (-T) \frac{V}{\lambda_T^3} \frac{\partial \ell^{-3/2}}{\partial \ell} = \frac{3TV}{2\lambda_T^3} \sum_{\ell=1} \ell^{-5/2} \exp \frac{\mu\ell}{T}. \end{aligned}$$

Diesen Ausdruck werten wir erst für  $T < T_c$  und  $\mu = 0$  aus. Weil  $\zeta(5/2) = \sum_{\ell=1} \ell^{-5/2}$  und  $N = (V/\lambda_c^3)\zeta(3/2)$ , schreiben wir

$$E = \frac{3TV}{2\lambda_T^3} \sum_{\ell=1} \ell^{-5/2} = \frac{3\zeta(5/2)}{2\zeta(3/2)} NT \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (6.84)$$

Die Interpretation ist naheliegend:  $\frac{3}{2}NT$  ist die klassische Energie, und  $(T/T_c)^{3/2}$  der Anteil der angeregten Teilchen. Unsere genaue Berechnung hat halt noch den Faktor  $\zeta(5/2)/\zeta(3/2)$  erbracht.

Für  $T > T_c$  ist die Rechnung allgemein analytisch nicht mehr möglich. Es mündet aber recht schnell in den klassischen Wert  $E = \frac{3}{2}NT$  ein.

### 6.3.5 Das Fermigas

Wir untersuchen zuerst den Grundzustand,  $T = 0$ . Aus  $\epsilon_F = \hbar^2 k_F^2/2m$ ,  $k_F = 2\pi n_F/L$  und

$$N = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} n_F^3 \quad (6.85)$$

(2 steht für die Spin-Entartung) bekommen wir die Fermi-Energie als Funktion der Dichte  $N/V = N/L^3$ ,

$$\epsilon_F \equiv T_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (6.86)$$

Mit  $T = \frac{\hbar^2}{2m} n_Q^{2/3}$ , ist sind die Bedingungen

$$\epsilon_F \gg T, \quad 3\pi^2 N/V \gg n_Q \quad (6.87)$$

äquivalent. Die Gesamtenergie  $E$  einer 3-dimensionalen Fermikugel läßt sich als

$$E = 2 \sum_{n \leq n_F} \epsilon_n = 2 \cdot 4\pi \int_0^{n_F} \epsilon_n n^2 dn = \frac{3}{5} N \epsilon_F \quad (6.88)$$

berechnen (da  $N \sim n^3$  und  $\epsilon_F \sim n^2$ ). Der Zusammenhang ist klar: Weil für  $L$  größer mehr Zustände gibt, kommt man mit einem gegebenen  $N$  zu kleineren Werten von  $E/N \sim \epsilon_F \sim V^{-2/3} \sim L^{-2}$ . Dies hat einen „Fermi-Druck“ zufolge,

$$P = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_N = \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \left( \frac{N}{V} \right)^{5/3}, \quad (6.89)$$

Einige Zahlen: Wir haben

$$T_F = 50\,000\text{K}, \quad T \approx 300\text{K}, \quad T/T_F \approx 10^{-2} \quad (6.90)$$

für Elektronen in Metallen;  $T_F = 10^9\text{K}$  für Elektronen in weißen Zwergen, und  $T_F = 10^{12}\text{K}$  für Neutronen in Neutronensternen. Die mechanische Stabilität der Systeme: *Erde – Sonne – weiße Zwerge – Neutronensterne*

wird durch das Gleichgewicht zwischen Gravitation und *Festkörpersteifheit der Erdkruste – thermischen Druck,  $P = NT/V$  – Fermidruck der Elektronen – Fermidruck der Neutronen* gewährleistet.

Die Zustandsdichte  $D(\epsilon)$ , oder Anzahl der Zustände zwischen  $\epsilon$  und  $d\epsilon$  ist eine recht handliche Hilfsgröße. Wenn wir den Mittelwert einer Größe berechnen, schreiben wir

$$\sum f(\epsilon_n, \mu, T) x_n = \int d^3n \cdot f \cdot x_n \stackrel{!}{=} \int d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) x(\epsilon), \quad (6.91)$$

und haben  $D(\epsilon)$  definiert. Weiter gilt

$$\langle x \rangle = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int k^2 \frac{dk}{d\epsilon} d\epsilon x(\epsilon) f(\epsilon)$$

oder

$$D(\epsilon) \equiv \frac{d^3n}{d\epsilon} = \frac{V}{\pi^2} k^2 \frac{dk}{d\epsilon}. \quad (6.92)$$

Für  $\epsilon \sim k^2$  und einer 3-dimensionalen Fermikugel haben wir

$$D(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon}; \quad (6.93)$$

in zwei Dimensionen haben wir  $D(\epsilon) \equiv d^2n/d\epsilon \sim d^2k/d\epsilon = \text{konstant}$ , und in einer Dimension  $D(\epsilon) \equiv dn/d\epsilon \sim dk/d\epsilon \sim 1/\sqrt{\epsilon}$ .

Zum Schluß berechnen wir die gemittelte Energie bei endlicher Temperatur  $T \ll T_F$ , und zwar wieder übe die zwei Beziehungen,

$$N = \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon, T, \mu), \quad (6.94)$$

$$E = \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon, T, \mu) \epsilon, \quad (6.95)$$

wobei (wie im Bosefall) die erste Gleichung das chemische Potential und die zweite die Energie berechnet.

Bevor wir uns in die Rechnung stürzen, seien noch die Ergebnisse durch eine anschauliche Betrachtung vorweggenommen. Da ein klassisches Gas die Energie  $E = \frac{3}{2}NT$  und die spezifische Wärme  $C = \frac{3}{2}N$  hat, ist es plausibel, daß ein Fermigas die Energie

$$E = E_0 + \frac{3}{2}NT\alpha, \quad \alpha \approx \frac{T}{T_F}, \quad (6.96)$$

besitzt, wobei  $\alpha$  der Anteil der angeregten Elektronen ist. Also ist die spezifische Wärme eine lineare Funktion der Temperatur.

Für die Rechnung definieren wir erst die Funktion  $\eta$ , die die Abweichung der Verteilungsfunktion von der  $\theta$ -Funktion darstellt,

$$\eta(x) \equiv f(T) - f(0) = (e^x + 1)^{-1} - \theta(-x), \quad x = (\epsilon - \mu)/T. \quad (6.97)$$

$\eta$  ist ungerade,  $\eta(x) = -\eta(-x)$ , weil  $(e^x + 1)^{-1} + (e^{-x} + 1)^{-1} = 1$  ist, also ist  $(e^x + 1)^{-1} - \theta(-x) = -(e^{-x} + 1)^{-1} + \theta(x)$ . Jetzt werten wir das Integral aus,

$$\int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon)\rho(\epsilon) = \int_0^\mu d\epsilon \rho(\epsilon) + \int_{-\infty}^\infty d\epsilon \eta(\epsilon)\rho(\epsilon),$$

mit  $\rho(\epsilon)$  beliebig, aber langsam variierend. (Die Integrationsgrenze des zweiten Terms ist von 0 auf  $-\infty$  verschoben worden. Das ist für  $T \ll T_F$  eine sehr gute Näherung, da  $f(\epsilon)$  nur für  $\epsilon \approx \mu \pm T$  erheblich von  $\theta(\epsilon)$  abweicht, dh  $\eta(x) \neq 0$  für  $\epsilon \leq \pm T/\mu$ .) Die sanfte Funktion  $\rho$  entwickeln wir um  $\epsilon = \mu$ ,

$$\rho(\epsilon) = \rho(\mu) + \rho'(\mu)(\epsilon - \mu) + \frac{1}{2}\rho''(\mu)(\epsilon - \mu)^2 \dots$$

und schreiben das Integral als

$$\int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon)\rho(\epsilon) = \int_0^\mu d\epsilon \rho(\epsilon) + T \int_{-\infty}^\infty dx [\rho(\mu) + \rho'(\mu)Tx + \dots]\eta(x).$$

Da  $\eta$  aber ungerade ist, verschwinden alle Terme ( $\sim \rho, \rho''$ ) mit einer geraden Ableitung. Also ist der erste Korrekturterm  $\sim (T/T_F)^2 \approx 10^{-5}$ , der nächste  $\sim (T/T_F)^4$ . In guter Näherung gilt also

$$\int_0^\infty d\epsilon \rho(\epsilon)f(\epsilon) = \int_0^\mu d\epsilon \rho(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6}T^2\rho'(\mu), \quad (6.98)$$

da

$$\int_{-\infty}^\infty dx x \eta(x) = 2 \int_0^\infty dx x \eta(x) = \int_0^\infty dx \frac{x}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{6}.$$

(Das zweite Gleichheitszeichen kommt dadurch, daß  $\theta(-x) = 0$  ist für  $x > 0$ .)  
Eq (6.98) können wir nun verwenden, um (mit  $\rho = D$  und  $\rho = D\epsilon$ ) die Größen  $N$  und  $E$  zu berechnen,

$$N = \int_0^\mu d\epsilon D(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} T^2 D'(\mu), \quad (6.99)$$

$$E = \int_0^\mu d\epsilon D(\epsilon) \epsilon + \frac{\pi^2}{6} T^2 [\mu D'(\mu) + D(\mu)]. \quad (6.100)$$

Um die Beziehung zwischen  $\mu$  und  $\epsilon_F$  zu bekommen, schreiben wir

$$\int_0^\mu d\epsilon D(\epsilon) = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon D(\epsilon) + \int_{\epsilon_F}^\mu d\epsilon D(\epsilon) = N + (\mu - \epsilon_F) D(\tilde{\epsilon}),$$

wo das zweite Gleichheitszeichen vom Mittelwertsatz kommt,  $\tilde{\epsilon}$  liegt also zwischen  $\mu$  und  $\epsilon_F$ . Das Resultat setzen wir in Eq (6.99) ein, und sehen, daß das chemische Potential nur eine quadratische Korrektur bekommt,

$$\mu = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} T^2 \frac{D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)} = \epsilon_F \left( 1 - \frac{\pi^2 T^2}{12 T_F^2} \right). \quad (6.101)$$

(Da  $D(\epsilon) \sim \sqrt{\epsilon}$ , gilt  $D'/D = (2\epsilon)^{-1}$ .) Die Energie läßt sich nun leicht berechnen. Eq (6.100) lautet nun

$$E = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon D(\epsilon) \epsilon + (\mu - \epsilon_F) \epsilon_F D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} T^2 [\epsilon_F D'(\epsilon_F) + D(\epsilon_F)],$$

oder

$$E = E_0 + \frac{\pi^2}{6} T^2 D(\epsilon_F), \quad C_V = \frac{\pi^2}{3} T D(\epsilon_F) = \frac{1}{2} \pi^2 N \frac{T}{T_F}, \quad (6.102)$$

Resultate, die der Überlegung von Eq (6.96) Recht geben.

## 6.4 Fluktuationen Thermodynamischer Größen

Da in einem kanonischen System  $\langle \hat{H} \rangle = -\partial \ln Z / \partial \beta = -Z^{-1} \partial Z / \partial \beta$  [siehe Eq (6.8)],  $\langle \hat{H}^2 \rangle = Z^{-1} \partial^2 Z / \partial \beta^2$ , und die spezifische Wärme

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{1}{T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{T^2} \left( -\frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial Z}{\partial \beta} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right),$$

haben wir

$$\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2 = \langle (\hat{H} - \langle \hat{H} \rangle)^2 \rangle \equiv \langle (\Delta E)^2 \rangle = T^2 C_V. \quad (6.103)$$

Daran sieht man, daß auch im Gleichgewicht Schwankungen gibt, aber daß die relativen Fluktuationen  $\sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle} / \langle E \rangle \sim 1/\sqrt{V}$  im „thermodynamischen Limes“  $V \rightarrow \infty$  verschwindet. Das stellt eine nachträgliche Rechtfertigung der Thermodynamik dar. Diese Überlegung kann man verallgemeinern, um die Fluktuationen anderer thermodynamischen Variablen wie  $T, V, S, P$  zu berechnen.

Wir untersuchen die Fluktuation in einem Untersystem, das von seinem Bad sowohl die Temperatur als auch den Druck aufgeprägt bekommt. Wenn das Untersystem genau die Gleichgewichtswerte von  $E, V$  besitzt, ist die totale Entropie vom Bad und Untersystem  $S_{tot} = S + S_0$  maximal. (Bad-Größen haben den Index 0.) Wenn  $E, V$  abweichende Werte annehmen, fällt die Entropie. Dabei gilt für das Bad

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta E_0}{T_0} + \frac{P_0}{T_0} \Delta V_0 = -\frac{\Delta E}{T_0} - \frac{P_0}{T_0} \Delta V. \quad (6.104)$$

(Das letzte Gleichheitszeichen kommt daher, daß Energie und Volumen des Gesamtsystems erhalten sind,  $\Delta E + \Delta E_0 = 0$ ,  $\Delta V + \Delta V_0 = 0$ .) Während ist die Veränderung der Entropie im Untersystem lautet

$$\Delta S = \frac{\partial S}{\partial E} \Delta E + \frac{\partial S}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Delta E^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \Delta E \Delta V \right).$$

(Die quadratischen Veränderungen im Bad sind um den Faktor  $N/N_0$  kleiner und wurden deshalb vernachlässigt.) Den Ausdruck in der Klammer kann man auch als  $(\Delta E \Delta \frac{1}{T} + \Delta V \Delta \frac{P}{T})$  schreiben, da  $\Delta \frac{1}{T} = \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Delta E + \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \Delta V$  und entsprechen für  $\Delta \frac{P}{T}$ . Also gilt

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_0 + \Delta S = \frac{1}{2} \left( \Delta E \Delta \frac{1}{T} + \Delta V \Delta \frac{P}{T} \right), \quad (6.105)$$

$$w \sim e^{\Delta S_{tot}}, \quad (6.106)$$

wo  $w$  die Wahrscheinlichkeit der Fluktuationen von  $\Delta E, \Delta V$  ist.

Als erstes Beispiel wollen wir wieder  $\langle (\Delta E)^2 \rangle$  betrachten. Wenn das Bad mit dem Untersystem nur Energie austauscht, gilt offensichtlich

$$\Delta S_{tot} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Delta E^2 \equiv -\frac{1}{2} \alpha x^2, \quad (6.107)$$

mit  $x \equiv \Delta E$  und  $\alpha \equiv -\partial^2 S / \partial E^2 > 0$ . Dann haben wir

$$w(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2}, \quad \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \int e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} dx = 1. \quad (6.108)$$

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \int x^2 e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} dx = \frac{1}{\alpha}. \quad (6.109)$$

[Eq (6.109) bekommt man, wenn man die Normierungs-Bedingung von Eq (6.108) nach  $\alpha$  ableitet.] Da  $1/\alpha = -(\partial^2 S / \partial E^2)^{-1} = -\partial E / \partial \frac{1}{T} = T^2 \partial E / \partial T = T^2 C_V$ , haben wir das Resultat von Eq (6.103) reproduziert.

Als nächstes betrachten wir eine Temperatur-Fluktuation. Diese läßt sich statistisch [wie in Eq (6.103)] nicht ohne weiteres berechnen: In einem kanonischen Ensemble ist  $T$  ein scharfes Parameter, ganz ohne Fluktuationen. In einem mikrokanonischen Ensemble (mit  $e^S$  gleichwahrscheinlichen Zuständen einer festen Energie  $E$ ) hat  $\langle(\Delta T)^2\rangle$  mit  $T = \partial S/\partial E$  auch keine leichtersichtliche Bedeutung. Andererseits ist klar, daß ein Thermometer auch im Gleichgewicht Temperaturschwankungen messen wird, und diese wird durch die im Untersystem stattfindende Energieschwankung verursacht. Also können wir wie folgt vorgehen. Da

$$\Delta S_{tot} = \frac{\partial E}{\partial(1/T)} \left(\Delta \frac{1}{T}\right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)^{-1} \left(\Delta \frac{1}{T}\right)^2 \equiv -\frac{1}{2} \frac{x^2}{\alpha}, \quad (6.110)$$

folgern wir, daß

$$\langle(\Delta T)^2\rangle = T^4 \langle(\Delta T^{-1})^2\rangle = T^4 \alpha = T^2/C_V. \quad (6.111)$$

Wir können so weiter machen und zB auch  $\langle\Delta V^2\rangle = -(\partial^2 S/\partial V^2)^{-1} = -\partial V/\partial \frac{P}{T}|_E$  berechnen. Aber das Beispiel zeigt schon, daß es notationell günstiger ist, statt dessen mit der Energie als der Grundfunktion zu arbeiten. Also betrachten wir ein Untersystem, das mit seinem Bad Entropie und Volumen austauscht. Das Gesamtsystem hält Entropie und Volumen konstant,  $\Delta(S+S_0) = 0$ ,  $\Delta(V+V_0) = 0$ . Es hat eine minimale Energie, wenn  $S, V$  den Gleichgewichtswerten entsprechen, und eine erhöhte Energie  $\Delta E_{tot}$ , wenn die Fluktuationen  $\Delta S, \Delta V$  endlich sind. Da die Temperatur  $T_0(S_{tot}, V_{tot})$  im wesentlichen konstant ist, haben wir tatsächlich ein kanonisches System, und die Wahrscheinlichkeit der Fluktuationen ist

$$w \sim e^{-\Delta E_{tot}/T_0}, \quad (6.112)$$

siehe Abbildung 2.5. Nun ist ähnlich wie oben  $\Delta E_{tot} = \Delta E + \Delta E_0 = \Delta E + T_0 \Delta S_0 - P_0 \Delta V_0 = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V$ . Mit

$$\Delta E = \frac{\partial E}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial E}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \Delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \Delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V \right),$$

haben wir

$$w \sim \exp - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \Delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \Delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V \right) / 2T \quad (6.113)$$

$$= \exp \frac{\Delta P \Delta V - \Delta S \Delta T}{2T}, \quad (6.114)$$

wo

$$\Delta P = \frac{\partial P}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial P}{\partial V} \Delta V, \quad \Delta T = \frac{\partial T}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial T}{\partial V} \Delta V$$

die implizierten Fluktuationen in Druck und Temperatur darstellen.

Falls wir  $\Delta V, \Delta T$  als die unabhängigen Variablen wählen, gilt

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{\partial S}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial S}{\partial V} \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T + \frac{\partial P}{\partial T} \Delta V, \\ \Delta P &= \frac{\partial P}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial P}{\partial V} \Delta V,\end{aligned}$$

und die Wahrscheinlichkeit lautet

$$w \sim \exp \left[ -\frac{C_V}{2T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2T} \frac{\partial P}{\partial V} (\Delta V)^2 \right]. \quad (6.115)$$

Daraus folgen sofort

$$\langle \Delta T^2 \rangle = \frac{T^2}{C_V}, \quad \langle \Delta V^2 \rangle = -T \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T, \quad \langle \Delta T \Delta V \rangle = \langle \Delta T \rangle \langle \Delta V \rangle = 0. \quad (6.116)$$

Falls wir statt dessen  $\Delta P, \Delta S$  als die unabhängigen Variablen wählen, gilt

$$\begin{aligned}\Delta T &= \frac{\partial T}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial T}{\partial P} \Delta P = \frac{T}{C_P} \Delta S + \frac{\partial T}{\partial P} \Delta P, \\ \Delta V &= \frac{\partial V}{\partial P} \Delta P + \frac{\partial T}{\partial P} \Delta S,\end{aligned}$$

mit der Wahrscheinlichkeit

$$w \sim \exp \left[ \frac{1}{2T} \frac{\partial V}{\partial P} (\Delta P)^2 - \frac{1}{2C_P} (\Delta S)^2 \right]. \quad (6.117)$$

Daraus folgen wiederum

$$\langle \Delta S^2 \rangle = C_P, \quad \langle \Delta P^2 \rangle = -T \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_S, \quad \langle \Delta S \Delta P \rangle = \langle \Delta S \rangle \langle \Delta P \rangle = 0. \quad (6.118)$$

Man bemerke, daß  $\langle \Delta P^2 \rangle$  mit der Steifheit des Systems steigt, während  $\langle \Delta V^2 \rangle$  mit der Weichheit wächst.

# Kapitel 7

## Irreversibilität

### 7.1 Zeitumkehrinvarianz

#### 7.1.1 Die Newton'sche Bewegungsgleichung

Die Bewegungsgleichung

$$m \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} = f(\mathbf{r}) \quad (7.1)$$

ist offensichtlich zeitumkehr-invariant, denn mit  $r(t)$  ist auch immer  $r(-t)$  eine Lösung, da  $\partial^2 \mathbf{r}(t)/\partial t^2 = \partial^2 \mathbf{r}(-t)/\partial(-t)^2 = \partial^2 \mathbf{r}(-t)/\partial t^2$ . (Also ist ein rückwärts laufender Film einer Begebenheit eine durch mögliche Begebenheit.) Es ist nützlich, die Bewegungsgleichung als zwei Gleichungen erster Ordnung zu schreiben,

$$\frac{\partial \mathbf{r}(t)}{\partial t} = \mathbf{v}(t), \quad m \frac{\partial \mathbf{v}(t)}{\partial t} = f(\mathbf{r}). \quad (7.2)$$

Die Zeitumkehr-Invarianz kommt nun dadurch zum Ausdruck, daß mit  $\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t)$  auch  $\mathbf{r}(-t), -\mathbf{v}(-t)$  eine Lösung der Gleichungen sind.

#### 7.1.2 Die Maxwell-Gleichungen

Die Maxwell-Gleichungen

$$\underbrace{\dot{\mathbf{E}}}_{\ominus} + \underbrace{\mathbf{j}}_{\ominus} = c \underbrace{\nabla \times \mathbf{B}}_{\ominus}, \quad \underbrace{\nabla \cdot \mathbf{E}}_{\oplus} = \underbrace{\rho}_{\oplus}, \quad (7.3)$$

$$\underbrace{\dot{\mathbf{B}}}_{\oplus} + c \underbrace{\nabla \times \mathbf{E}}_{\oplus} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (7.4)$$

haben die Eigenschaft, daß mit  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$  [für  $\rho(\mathbf{r}, t), \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ ] auch  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, -t), -\mathbf{B}(\mathbf{r}, -t)$  [für  $\rho(\mathbf{r}, -t), -\mathbf{j}(\mathbf{r}, -t)$ ] Lösungen dieser Gleichungen sind. Das Gleichungs-System ist streng genommen natürlich nicht mehr invariant unter

Zeitumkehr,  $t \rightarrow -t$ , sondern nur noch invariant unter der gleichzeitigen Transformation  $t \rightarrow -t$ ,  $\mathbf{B} \rightarrow -\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{j} \rightarrow -\mathbf{j}$ . Aber auch so etwas ist eine Symmetrie, und diese wollen wir weiter reversibel nennen, um es von der unsymmetrischen Irreversibilität der Dissipation zu unterscheiden. (Die CPT-Invarianz in der Teilchenphysik ist eine vergleichbare Reversibilität.)

Die  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{B}$  Felder sind sowohl mikroskopisch wie makroskopisch relevant. Eine Mittelung der mikroskopischen Gleichungen bewirkt nur eine Reduzierung der räumlich hochaufgelösten Felder zu ihren Envelopen. Eine Mittelung kann die Reversibilität der obigen, mikroskopischen Gleichungen nicht ändern.

Den Temporären Teil der Maxwell-Gleichungen im Vakuum können wir (für einen späteren Vergleich) als eine Matrix-Gleichung schreiben,

$$\begin{pmatrix} \partial_t & -c\nabla \times \\ c\nabla \times & \partial_t \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{B} \end{pmatrix} = 0. \quad (7.5)$$

### 7.1.3 Die Schrödinger-Gleichung

Die Schrödinger-Gleichung,

$$(\partial_t + i\hat{H})\Psi = 0, \quad (7.6)$$

kann man wegen  $\Psi = \Psi_R + i\Psi_I$  auch in eine Matrixform bringen,

$$\begin{pmatrix} \partial_t & -\hat{H} \\ \hat{H} & \partial_t \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Psi_R \\ \Psi_I \end{pmatrix} = 0. \quad (7.7)$$

Und die Analogie [mit  $\hat{H}$  zeitumkehrinvariant, zB  $\hat{H} = \hat{P}^2/2m + V(\mathbf{r})$ ] zu den Maxwell-Gleichungen macht klar, daß mit  $\Psi_R(t)$ ,  $\Psi_I(t)$  auch  $\Psi_R(-t)$ ,  $-\Psi_I(-t)$  Lösungen sind. Anders ausgedrückt, mit  $\Psi(t) = \Psi_R(t) + i\Psi_I(t)$  löst auch  $\Psi^*(-t) = \Psi_R(-t) - i\Psi_I(-t)$  die durchaus *reversible* Schrödinger Gleichung. (Der Unterschied zwischen  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{B}$  ist eine Frage des Bezugssystems, also der Lorentz-Transformation; und der Unterschied zwischen  $\Psi_R$  und  $\Psi_I$  ist eine Sache der Eichtransformation. Die beiden Unterschiede sind also vergleichbar reel oder virtuell.)

Man findet ab und zu die Behauptung, daß die Schrödinger Gleichung nicht reversibel sei, und dies sei irgendwie der Grund für die makroskopische Irreversibilität. Das ist Quatsch. Irreversibilität hat immer mit Dissipation und Entropiezuwachs zu tun.

### 7.1.4 Die Makroskopische Zeitumkehrparität

Mikroskopisch sind alle Bewegungsgleichungen reversibel, was voraussetzt, daß alle Variablen eine eindeutige Parität unter Zeitumkehr besitzen, entweder  $\mathbf{zup} = +1 \equiv \oplus$ , oder  $\mathbf{zup} = -1 \equiv \ominus$ . In Eq (7.3) zB sehen wir Term für Term, was

die zugehörige **zup** ist, und diese müssen für eine gegebene Gleichung alle gleich sein, damit die Gleichung reversibel ist. In der Makroskopie können die Variablen zwar immer noch eindeutig einer **zup** zugeordnet werden, aber die Gleichungen enthalten nun Terme von sowohl positiver wie negativer **zup**. Das ist der Grund ihrer Irreversibilität.

Erhaltungsgrößen sind mikro- wie makroskopisch relevant, ihre Zeitumkehrparität kann sich nicht ändern, also gilt auch makroskopisch

$$\mathbf{zup}(\varepsilon) = +1, \quad \mathbf{zup}(\rho) = +1, \quad \mathbf{zup}(g) = -1.$$

Die Entropie ist der Logarithmus der Anzahl erreichbarer Zustände, die nicht von der Richtung der Zeit abhängt,

$$\mathbf{zup}(s) = +1.$$

Wegen Eq (2.42) folgern wir

$$\mathbf{zup}(T) = +1, \quad \mathbf{zup}(\mu) = +1, \quad \mathbf{zup}(v) = -1.$$

Bei den inneren Variablen  $f_i$  ist das nicht so zwangsläufig, aber wir können typischerweise Variable wählen, die eine eindeutige **zup** besitzen, und sollen es auch. Nur diese wollen wir betrachten.

## 7.2 Die Relaxationsgleichung

Die Relaxationsgleichung für die innere Variable  $f$

$$\dot{f} \stackrel{!!}{=} -(f - f_0)/\tau \quad (7.8)$$

ist irreversibel, unabhängig davon, ob  $\mathbf{zup}(f) = +1$  oder  $-1$  ist, denn  $\mathbf{zup}(\dot{f}) \neq \mathbf{zup}(f - f_0)$ . (Wir werden in diesem Abschnitt 7 das mit !! versehene Gleichheitszeichen für irreversible Gleichungen verwenden, die Terme mit verschiedener **zup** mischen, und das normale Gleichheitszeichen für reversible Gleichungen reservieren.)

Um die Relaxations-Gleichung herzuleiten, beobachten wir, daß die Entropie nach  $f$  entwickelt, in niedrigster Ordnung (für konstante Energie) die Form hat,

$$\Delta s = -A(f - f_0)^2/T, \quad A > 0. \quad (7.9)$$

Das ist eine nach unten gestülpte Parabel, die bei  $f = f_0$  ein Maximum hat. Wir können äquivalenterweise annehmen, die Energie habe für konstante Entropie die Form<sup>1</sup>  $\Delta \varepsilon = A(s)[f - f_0(s)]^2$  – man denke an Fig. 2.5. Also schreiben wir

$$d\varepsilon = T ds + \psi df, \quad \psi \equiv \partial \varepsilon / \partial f = A(f - f_0), \quad (7.10)$$

<sup>1</sup>Für ein System gegebener Temperatur wird die freie Energie als  $\Delta f = A(T)[f - f_0(T)]^2$  angenommen.

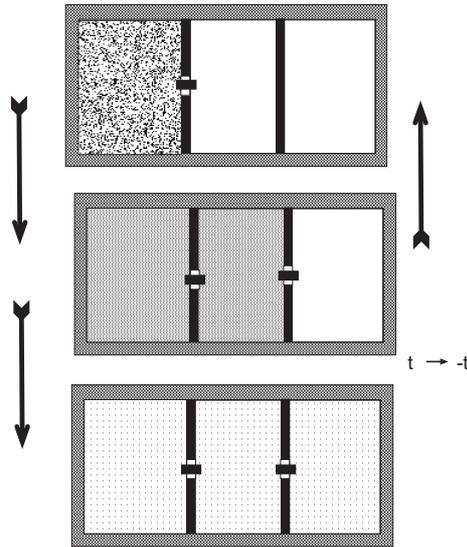


Abbildung 7.1: ein irreversibler Prozeß

mit  $\psi = 0$  als die zugehörige Gleichgewichts-Bedingung. Für  $\psi \neq 0$  ist die Energie nicht minimal (bzw die Entropie nicht maximal), und  $f$  wird solange verändert,  $\dot{f} \neq 0$ , bis  $\psi$  verschwindet. Also ist  $\dot{f}$  eine Funktion von  $\psi$ , und beide verschwinden zusammen. (Deshalb nennt man  $\psi$  eine „thermodynamische Kraft“.) In der Nähe des Gleichgewichtes, wo  $\dot{f}$  und  $\psi$  klein sind, dürfen wir  $\dot{f} \sim \psi$  annehmen. Das ist bereits die Relaxations-Gleichung,

$$\dot{f} \stackrel{!!}{=} -\alpha\psi = -\alpha A(f - f_0) = -(f - f_0)/\tau, \quad \tau = (\alpha A)^{-1}. \quad (7.11)$$

Es muß  $\alpha > 0$  gelten, damit  $f$  gegen  $f_0$  relaxiert.

### 7.3 Die Zeitumkehrinvarianz der Entropieproduktion

Wir betrachten eine dreigeteilte Box, Abb. 7.1, wovon zwei zunächst evakuiert sind und erst nach sukzessiver Öffnung der Ventile gefüllt werden. Die Frage, die wir uns hier stellen, ist, was wäre nach dem zweiten Bild passiert, wenn die Zeitrichtung verdreht worden wäre,  $t \rightarrow -t$ ? Geht das System wieder in den ersten Zustand über (reversible Lösung), oder wird trotzdem der dritte Zustand erreicht?

Die zweite Antwort ist richtig, und der Grund ist der folgende: In der ersten Figur ist das linke Teilsystem im Gleichgewicht, die Teilchendichte konstant und die Teilchen-Geschwindigkeit Maxwell-verteilt  $\sim \exp(-mv^2/2T)$ . Daß sich die

zweite Kammer nach Ventil-Öffnung füllt hat damit zu tun, weil der Makrozustand der gleichmäßigen Füllung weit mehr Mikro-Realisierungen besitzt. (Das nennt man häufig das Phasenraum-Argument).

Wird das zweite Ventil geöffnet, nachdem sich das neue Gleichgewicht eingestellt hat — insbesondere bzgl der Verteilung von Koordinaten und Geschwindigkeiten — wiederholt sich der beschriebene Prozeß, und Luft strömt in die dritte Kammer. Wenn die Zeit ab hier rückwärts läuft, verändert sich nichts, weder die umkehr-invariante Dynamik noch die Anfangsbedingungen: Mit  $t, x, v \rightarrow -t, x, -v$  bleibt die konstante Dichte und die Maxwell-verteilte Geschwindigkeit (die eine Funktion von  $v^2$  ist). Wegen des gleichen Phasenraum-Argumentes wird anschließend wieder die dritte Kammer gefüllt. Mehr noch, weil die Dynamik zeitumkehr-invariant ist, bleibt sogar die Füllgeschwindigkeit. Die Irreversibilität bedeutet also, daß (paradoxaerweise) rückwärts exakt das gleiche passiert. Wir folgern, daß die Entropie in beide Richtungen zunimmt, und die Rate der Zunahme umkehr-invariant ist. Diese Rate ist  $R/T$ , siehe Eqs (3.61,3.68), und wir schreiben  $R > 0$ ,  $\mathbf{zup}(R) = +1$ .

Nur wenn die Bewegungsgleichungen der Teilchen exakte Gültigkeit haben — ohne die stochastische Störungen, die die Wahrscheinlichkeit von Mikro-Zustände egalisieren, ohne zwischenzeitliche Gleichgewichte, und wenn in Vorwärtsrichtung der Zeit die zweite Kammer sich *zufällig* füllt, weil die Anfangsbedingung entsprechend sind, dann läuft die Dynamik bei Zeitumkehr in der Tat rückwärts, wie ein rückwärts spulender Film, und alle Teilchen kehren brav in die erste Kammer zurück. Aber das ist eine unrealistische Annahme über die perfekte Abgeschlossenheit des betrachteten Systems.

Die drei diskreten Zustände vom obigen Beispiel kann man leicht auf eine kontinuierliche Dynamik verallgemeinern. Wir betrachten ein System, dessen Gleichgewicht nur deshalb unvollständig ist, weil eine innere Variable  $f$  nicht den Gleichgewichtswert  $f_0$  hat.  $f$  strebt in Richtung  $f_0$  — so langsam, daß das System sonst ständig im Gleichgewicht bleibt. Dann können wir  $\Delta s = -A(f - f_0)^2/T + \mathcal{O}[(f - f_0)^3]$  schreiben, und die Anzahl der Mikro-Realisierungen von  $f$  als  $\sim \exp[-\frac{1}{2}A(f - f_0)^2/T]$  annehmen. (Im obigen Beispiel bedeutet dies, daß die Öffnung zwischen den zwei Kammern ausreichend klein ist, daß trotz des Teilchen-Transfers von links nach rechts jede Kammer für sich immer gut homogenisiert ist.  $f - f_0$  ist dann ein Maß für den Unterschied in der Dichte der zwei Kammern.)

$f$  relaxiert gegen  $f_0$ , weil die Anzahl der Mikrozustände im Ensemble 1 exponentiell klein ist, siehe Fig. 7.2. Jeden dieser Mikrozustände kann man sich als ein System vorstellen, das sich gerade auf einer großen, sehr unwahrscheinlichen Fluktuation,  $f \neq f_0$ , befinden. Die allermeisten Systeme werden ihre Fluktuation bei genau  $f$  beenden, weil ein größerer Wert von  $f$  noch viel unwahrscheinlicher ist, und deshalb nur ganz selten ein System von daher kommt, oder dahin geht (die zwei dünnen Pfeile). Also findet man die Systeme bald in Box 2, dh  $f$

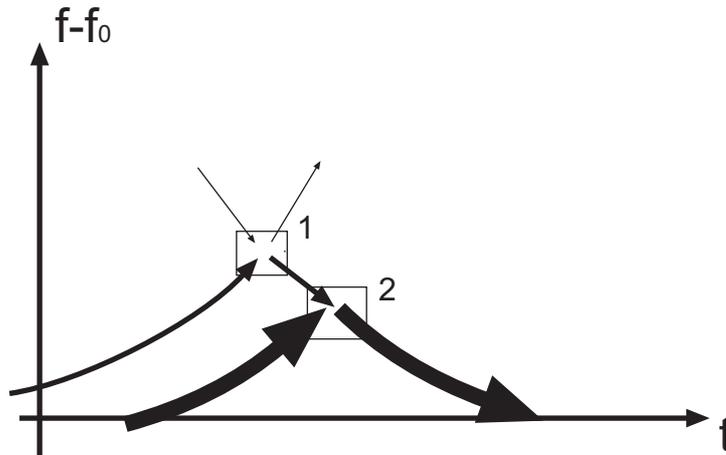


Abbildung 7.2: das Onsager-Szenario

relaxiert gegen  $f_0$ .

In 2 angekommen, weil sich das Gleichgewicht schnell einstellt, herrschen genau die gleichen Verhältnisse – ohne ein Gedächtnis an das Vorgehende. Die überwiegende Mehrzahl der Mikrosysteme im Punkt 2 – es gibt nun sehr viel mehr von diesen, deshalb die dickeren Pfeile – erreichen hier ihr Ausflugsziel und kehren um. Und es ist wieder gewährleistet, daß  $f$  weiter in Richtung  $f_0$  relaxiert. Der Prozeß wiederholt sich, bis  $f = f_0$  ist.

Dieses Szenario hängt offensichtlich nicht von der Richtung der Zeit ab: Wenn wir in irgend einem Augenblick die Zeit umdrehen, zB in 2, wird sich der dicke, linke Pfeil umdrehen, und  $f$  relaxiert weiter gegen  $f_0$ . Bemerkenswert ist dabei – weil die Mikro-Dynamik reversibel ist und von der Zeitumkehrung keine Notiz nimmt – daß  $f$  mit genau der gleichen Geschwindigkeit  $\dot{f}$  gegen  $f_0$  relaxiert. Also ist  $\dot{f}$  (und mit  $\dot{f}$  die Entropie-Produktion  $R$ ) umkehr-invariant. Wir schreiben:  $\mathbf{zup}(f) = +1$ , dh,  $\partial f / \partial t'$  hat den gleichen Wert, egal ob  $t' = t$  oder  $t' = -t$  ist.

Im Allgemeinen ist  $\dot{f}$  allerdings weder monoton noch umkehr-invariant. Man denke an ein gedämpftes Pendel, mit  $x = f$  als Auslenkung (und  $x_0 = f_0 = 0$ ). Die Pendelgleichung hat reaktive und dissipative Anteile,  $\ddot{u} + \dot{u}/\tau + \omega^2 u \stackrel{!!}{=} 0$  (dh  $\oplus + \ominus + \oplus \stackrel{!!}{=} 0$ ). Teile der Anfangsbedingungen kehren ihr Vorzeichen um, von  $u = a, \dot{u} = b$  zu  $u = a, \dot{u} = -b$ . Deshalb ist die Lösung oszillatorisch und unsymmetrisch bezüglich Zeitumkehr. Und  $\mathbf{zup}(\dot{f})$  ist weder +1 noch -1.

Nichtsdestoweniger bleibt die gemittelte Geschwindigkeit der Annäherung an das Gleichgewicht ( $f = 0$  oder die  $t$ -Achse) unverändert, siehe Fig. 7.3. Das kann auch gar nicht anders sein, denn diese Geschwindigkeit spiegelt nur die Rate wider, mit der die kinetische Energie in Wärme bzw Entropie umgewandelt wird. Diese Rate, oder die Entropie-Produktion  $R$  ist immer positiv und darf nicht oszillieren – sonst wäre die Entropie zeitweise wieder kleiner, und Energie größer,

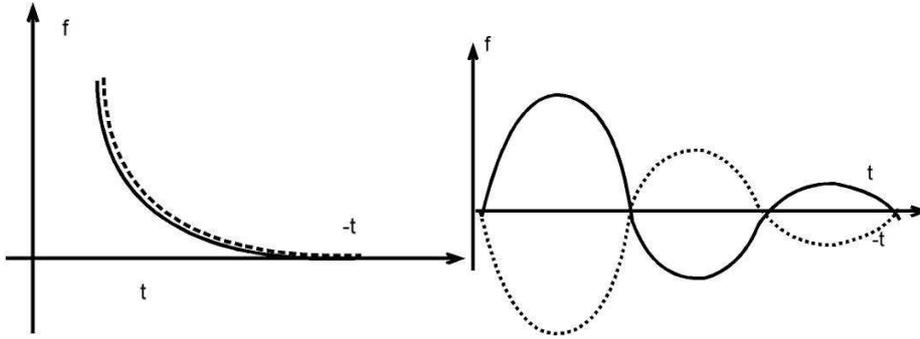


Abbildung 7.3: Die Dynamik der Relaxation hängt nicht von der Richtung der Zeit ab, wohl aber die Lösung der Pendelgleichung. Die Annäherung an das Gleichgewicht geschieht unabhängig von der Zeitrichtung.

und man wäre doof, dies nicht geschickt für die Konstruktion eines Perpetuum Mobiles auszunutzen. Und da der Wert von  $R$  auf dem Phasenraum-Argument beruht, bleibt  $R$  positiv und monoton, wenn die Zeit rückwärts läuft. Darüber hinaus stellt die Mikroreversibilität sicher, daß  $R$  den gleich Wert behält. Also schreiben wir in strenger Gültigkeit,

$$\boxed{\text{zup}(R) = +1, \quad R > 0.} \quad (7.12)$$

Wir untersuchen weiter die zwei obigen Beispiele. Setzen wir Eq (7.11) in (7.10) ein, finden wir,  $\dot{\epsilon} = T \dot{s} - \alpha \dot{\psi}^2$ . Da wir uniforme Systeme betrachten,  $\dot{\epsilon} = -\nabla \cdot \mathbf{Q} = 0$ ,  $\dot{s} \stackrel{!!}{=} -\nabla \cdot \mathbf{f} + R/T \stackrel{!!}{=} R/T$ , gilt

$$R = \alpha \dot{\psi}^2 = \dot{f}^2 / \alpha. \quad (7.13)$$

Da die Mikroreversibilität sicherstellt, daß  $\alpha$  eine unter Zeitumkehr gerade Größe ist, muß  $R$  offensichtlich auch eine sein. Um die Entropie-Bilanz der Pendelgleichung zu finden, schreiben wir

$$dE = T dS + v dG - F du, \quad (7.14)$$

$$\dot{u} = v, \quad \dot{G} = F - vM/\tau, \quad (7.15)$$

mit  $u$  die Verschiebung vom Gleichgewicht,  $F = -Ku$  die rücktreibende Kraft,  $-F du = d(Ku^2/2)$  der potentielle Beitrag zur Energie,  $G = Mv$  der Impuls,  $v$  die Geschwindigkeit und  $\tau$  die Relaxationszeit des Pendels. Kombiniert stellen die zwei Bewegungsgleichungen Eqs (7.15) die gedämpfte Pendelgleichung dar,  $\ddot{u} + \dot{u}/\tau + u(K/M) = 0$ . Leiten wir Eq (7.14) nach der Zeit ab, setzen  $\dot{E} = 0$ ,  $T\dot{S} = RV$  ( $V$  ist das Volumen) und Eq (7.15) ein, finden wir die positive, mit  $v^2$  zeitlich variierende Größe

$$R = v^2 \rho / \tau = \dot{u}^2 \rho / \tau, \quad \rho \equiv M/V, \quad (7.16)$$

die im gleichen Sinne wie in Eq (7.13) eine unter Zeit-Umkehr gerade Größe ist.

Man bemerke, daß diese Entropie-Produktion nicht von der expliziten Form der potentiellen Energie und der Kraft  $F$  abhängt. Sie gilt also auch für ein nicht-lineares Pendel.

## 7.4 Die Onsager Relation

### 7.4.1 Herleitung

Nun schauen wir uns die Herleitung der Relaxation noch einmal an, lassen diesmal aber mehr Variable zu,

$$d\varepsilon = T ds + \psi_i df_i. \quad (7.17)$$

$\psi_i = 0$  für  $i = 1, 2, \dots$  minimieren die Energie und stellen den vollständigen Satz an Gleichgewichtsbedingungen dar. [Aus  $\psi_i(f_k) = 0$  bekommt man auch die Gleichgewichtswerte von  $f_k$ .]  $\psi_i \neq 0$  stellt ein Maß für den Abstand vom Gleichgewicht dar – je größer diese Entfernung, desto stärker ist die rücktreibende Kraft. Also können wir diese Größen wie oben als einen (wiederum vollständigen) Satz thermodynamischer Kräfte verstehen.

Im zweiten Schritt bemerken wir, daß die Geschwindigkeit der Entropie-Erzeugung  $R$  – im Prinzip eine Funktion von  $\dot{f}_i$  – auch als eine von  $\psi_i$  aufgefaßt werden kann. Es spricht auch nichts dagegen, diese zwei Typen von Variablen zu mischen, nur muß die Gesamtzahl unabhängiger Variabler gleich bleiben. In einer Entwicklung von  $R$  sind die niedrigsten Terme quadratisch: Es gibt keine konstanten oder linearen Terme, da  $R = 0$  im Gleichgewicht, und  $R > 0$  allgemein gilt. Für den Fall zweier Variable können wir  $R$  als Funktion von  $(\psi_1, \psi_2)$ ,  $(\psi_1, \dot{f}_2)$ ,  $(\dot{f}_1, \psi_2)$  oder  $(\dot{f}_1, \dot{f}_2)$  schreiben. Die ersten zwei Varianten lauten:

$$R = \alpha_{11}\psi_1^2 + \alpha_{22}\psi_2^2 + 2\alpha_3\psi_1\psi_2, \quad (7.18)$$

$$= \gamma_{11}\psi_1^2 + \gamma_{22}\dot{f}_2^2 + 2\gamma_3\psi_1\dot{f}_2, \quad (7.19)$$

wo die Koeffizienten  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$ ,  $\gamma_{11}$ ,  $\gamma_{22}$ ,  $\alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_3^2$ ,  $\gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_3^2$  positiv sein müssen, damit  $R$  es auch ist. Falls  $f_1, f_2$  gerade unter Zeitumkehr sind:

$$\begin{aligned} \mathbf{zup}(f_1) &= +1, & \mathbf{zup}(f_2) &= +1, \\ \mathbf{zup}(\psi_1) &= +1, & \mathbf{zup}(\psi_2) &= +1, & \mathbf{zup}(\dot{f}_1) &= -1, & \mathbf{zup}(\dot{f}_2) &= -1, \end{aligned}$$

folgt sofort  $\gamma_3 = 0$ , weil der entsprechende Term in Eq (7.19) ungerade ist,  $\mathbf{zup}(\psi_1\dot{f}_2) = -1$ , aber  $R$  gerade sein muß. Das gleiche gilt, falls beide Variable ungerade sind,  $\mathbf{zup}(f_1) = -1$ ,  $\mathbf{zup}(f_2) = -1$ . Also schreiben wir,

$$\gamma_3 = 0 \quad \text{für} \quad \mathbf{zup}(f_1 f_2) = +1. \quad (7.20)$$

Wenn aber  $f_1$  gerade und  $f_2$  ungerade ist, oder umgekehrt, verschwindet wegen  $\mathbf{zup}(\psi_1\psi_2) = -1$  der Koeffizient  $\alpha_3$  in Eq (7.18),

$$\alpha_3 = 0 \quad \text{für} \quad \mathbf{zup}(f_1f_2) = -1. \quad (7.21)$$

Leiten wir nun Eq (7.17) nach der Zeit ab und schreiben mit der Annahme uniformer Systeme (dh  $\nabla \cdot \mathbf{Q} = -\dot{\epsilon} = 0$ ,  $\nabla \cdot \mathbf{f} = R/T - \dot{s} = 0$ )

$$R \stackrel{!!}{=} T\dot{s} = -\psi_i \dot{f}_i. \quad (7.22)$$

Die Gleichungen Eqs (7.18, 7.22) sind kompatibel, nur wenn  $\dot{f}_i$  (in dieser Ordnung) lineare Funktionen von  $\psi_j$  sind,

$$\begin{pmatrix} \dot{f}_1 \\ \dot{f}_2 \end{pmatrix} \stackrel{!!}{=} - \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}, \quad (7.23)$$

$$2\alpha_3 = \alpha_{12} + \alpha_{21}. \quad (7.24)$$

Aus dem Vergleich von Eqs (7.19, 7.22) folgt

$$\begin{pmatrix} \dot{f}_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \stackrel{!!}{=} - \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \dot{f}_2 \end{pmatrix}, \quad (7.25)$$

$$2\gamma_3 = \gamma_{12} + \gamma_{21}. \quad (7.26)$$

Da man Eq (7.25) durch eine partielle Invertierung aus (7.23) bekommt, sind die zwei Transport-Matrizen nicht unabhängig und durch die Beziehungen

$$\alpha_{22} = 1/\gamma_{22}, \quad \alpha_{12} = \gamma_{12}/\gamma_{22}, \quad \alpha_{21} = -\gamma_{21}/\gamma_{22}, \quad (7.27)$$

$$\alpha_{11} = (\gamma_{11}\gamma_{22} - \gamma_{12}\gamma_{21})/\gamma_{22} \quad (7.28)$$

verknüpft. Für  $\mathbf{zup}(f_1f_2) = +1$ , ist  $2\gamma_3 = \gamma_{12} + \gamma_{21} = 0$ , siehe Eq (7.20), oder wegen Eq (7.27)  $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ . Für  $\mathbf{zup}(f_1f_2) = -1$ , ist  $2\alpha_3 = \alpha_{12} + \alpha_{21} = 0$ , siehe Eq (7.21). Weil diese zwei Regeln aber offensichtlich nicht auf den Fall zweier Variabler begrenzt ist, können wir die *Reziprozitäts-Relation* von Onsager (Nobelpreis 1968) ganz allgemein zusammenfassen,

$$\boxed{R \stackrel{!!}{=} -\psi_i \dot{f}_i \implies \dot{f}_i \stackrel{!!}{=} -\alpha_{ij} \psi_j \quad \text{mit} \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \times \mathbf{zup}(f_i f_j)}, \quad (7.29)$$

wobei die Transport-Koeffizienten  $\alpha_{ij}$  Funktion der thermodynamischen Variablen sind. Ein bekanntes Beispiel für diese Relation ist die Thermo-Elektrizität. Da die relevante Entropie-Produktion als  $R \stackrel{!!}{=} \mathbf{j}_e \cdot \mathbf{E} - \mathbf{f}^D \cdot \nabla T$  gegeben ist (Beweis später), schreiben wir

$$\begin{pmatrix} \mathbf{j}_e \\ \mathbf{f}^D \end{pmatrix} \stackrel{!!}{=} \begin{pmatrix} \sigma & \alpha \\ \alpha & \kappa \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ -\nabla T \end{pmatrix}, \quad (7.30)$$

wo  $\mathbf{j}_e$  die Stromdichte und  $\mathbf{f}^D$  der dissipative Entropie-Stroms ist;  $\sigma$  ist die elektrische Leitfähigkeit,  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit, und  $\alpha$  ein Kreuzterm. Bei einem endlichen  $\mathbf{E}$ -Feld und  $\nabla T = 0$  gibt es zusätzlich zu dem elektrischen Strom  $\sigma \mathbf{E}$  auch den Entropie-Strom  $\mathbf{f}^D = \alpha \mathbf{E}$ ; andererseits gibt es für  $\nabla T \neq 0$ ,  $\mathbf{E} = 0$  den elektrischen Strom  $\mathbf{j}_e = -\alpha \nabla T$ . Weil  $\mathbf{zup}(\mathbf{E}) = \mathbf{zup}(\nabla T)$ , sind die beiden  $\alpha$  gleich.

**Übung** Verallgemeinern Sie die Onsager Relation von Eq (7.29) auf den Fall von Transport-Koeffizienten, die selber ungerade unter Zeitumkehr sind (Onsager-Casimir-Relation). Denken Sie zuerst an den konkreten Fall von Hall-Widerstand beim statischen Feld  $B \parallel \mathbf{e}_z$ :

$$j_x \stackrel{!!}{=} \sigma E_x - \sigma_H^x B E_y, \quad j_y \stackrel{!!}{=} \sigma E_y + \sigma_H^y B E_x.$$

Wie müssen  $\sigma_H^x$  und  $\sigma_H^y$  korreliert sein, damit  $R \stackrel{!!}{=} \mathbf{j}_e \cdot \mathbf{E}$  die Bedingung von Eq (7.12) erfüllt?

Da es auch ungerade Koeffizienten gibt – unsymmetrische sind wegen der Mikroreversibilität ausgeschlossen – verallgemeinern wir Eq (7.29) auf die Onsager-Casimir Relation,

$$R \stackrel{!!}{=} -\psi_i \dot{f}_i \implies \dot{f}_i \stackrel{!!}{=} -(\alpha_{ij} + \beta_{ij}) \psi_j,$$

$$\text{mit } \mathbf{zup}(\alpha_{ij}) = +1, \quad \mathbf{zup}(\beta_{ij}) = -1,$$

$$\boxed{\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \times \mathbf{zup}(f_i f_j), \quad \beta_{ij} = -\beta_{ji} \times \mathbf{zup}(f_i f_j).} \quad (7.31)$$

## 7.4.2 Transformationseigenschaft

## 7.4.3 Nichtlineare Onsager-Relation

# Kapitel 8

## Zähe Flüssigkeiten

### 8.1 Die Standard Prozedur

Wir haben die hydrodynamische Theorie einer neutralen, isotropen, einkomponentigen Flüssigkeit bereits in Abschn. 3.1.2 aufgestellt, und danach einschließlich dissipativer Terme in 3.3. Die verwendeten Argumente sind aber mehr plausibel und anschaulich als streng gültig. Hier wird die strenge Herleitung nachgeholt, mit der sogenannten Standard Prozedur, die leicht verallgemeinerbar für die Herleitung komplexerer hydrodynamischer Theorien verwendet werden kann.

Die hydrodynamische Theorie besteht aus den Kontinuitätsgleichungen für die Erhaltungsgrößen  $\rho, \varepsilon, \mathbf{g}$ , und eine Bilanz-Gleichung für  $s$ , mit dem Quell-term  $R/T$ ,

$$\dot{\rho} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{f} = R/T, \quad (8.1)$$

$$\dot{\varepsilon} + \nabla \cdot \mathbf{Q} = 0, \quad \dot{\mathbf{g}}_i + \nabla_k (P\delta_{ik} + \pi_{ik}) = 0. \quad (8.2)$$

Die positiv-definite Entropie-Produktion  $R$  muß eine quadratische Funktion von  $\nabla T$ ,  $\nabla\mu + \dot{\mathbf{v}}$  und  $v_{ij} \equiv \frac{1}{2}(\nabla_i v_j + \nabla_j v_i)$ , sein, deren Verschwinden das Gleichgewicht definiert, siehe Eq (3.43). Wie wir bald sehen werden, hängt  $R$  nicht von  $\nabla\mu + \dot{\mathbf{v}}$  ab. Deshalb bleiben nur drei Variable, ein ungerader Skalar,  $v_{\ell\ell}$ , ein gerader Vektor,  $\nabla T$ , und ein ungerader, spurloser Tensor  $v_{ij}^0 \equiv v_{ij} - \delta_{ij}v_{\ell\ell}/3$ . Für isotrope Systeme können diese drei nur mit sich Skalare bilden, also haben wir

$$R = \frac{\kappa}{T}(\nabla T)^2 + \eta v_{ij}^0 v_{ij}^0 + \zeta v_{\ell\ell}^2. \quad (8.3)$$

( $v_{\ell\ell}\nabla_i T$  ist kein Skalar,  $v_{\ell\ell}v_{ij}^0\delta_{ij}$  verschwindet...)

Wir bestimmen nun die Flüsse,  $\mathbf{j}, \mathbf{f}, \mathbf{Q}, P\delta_{ik} + \pi_{ik}$ . (Der Impulsstrom  $P\delta_{ik} + \pi_{ik}$  wurde in Eq (3.6) als  $\pi_{ik}$  bezeichnet. Wir haben jetzt den Druck oBdA vorgezogen, da wir wissen, daß er aus der Gleichgewichts-Bedingung  $\nabla\mu + \dot{\mathbf{v}} = 0$  folgt.) Wir leiten Eq (2.42) ab, und bekommen eine Beziehung,  $\dot{\varepsilon} = T\dot{s} + \mu\dot{\rho} + \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{g}}$ , die von Eqs (8.1, 8.2) identisch erfüllt werden müssen, unabhängig davon, wie  $\varepsilon -$

und  $T, \mu, \mathbf{v}$  – von  $s, \rho, \mathbf{g}$  abhängen. Das ist eine sehr starke Einschränkung, die ausreicht, alle Ströme eindeutig zu bestimmen. (Der Zugang wurde von Landau und Khalatnikov bei der Betrachtung von Supraflüssigkeiten eingeführt und wird häufig als die „Standard-Prozedur“ bezeichnet.)

Wenn wir Eqs (8.1, 8.2) und die Duhem-Gibbs Relation  $\nabla P = s\nabla T + \rho\nabla\mu + g_k\nabla v_k$  verwenden, können wir  $\dot{\varepsilon} = T\dot{s} + \mu\dot{\rho} + \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{g}}$  umformen als

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{Q} &= \nabla_i(\mu j_i + T f_i + v_k \pi_{ik}) - (j_i - \rho v_i) \nabla_i \mu \\ &\quad - R - (f_i - s v_i) \nabla_i T - (\pi_{ik} - v_k g_i) v_{ik}. \end{aligned} \quad (8.4)$$

Eigentlich steht statt des letzten Terms  $-(\pi_{ik} - v_k g_i) \nabla_i v_k$ . Den kann man umformen, weil  $\hat{\pi}_{ik} \equiv \pi_{ik} - v_k g_i$  wegen der Drehimpuls-Erhaltung ein symmetrischer Tensor ist, siehe Eq (3.16). Und  $\hat{\pi}_{ik} \nabla_i v_k = \hat{\pi}_{ik} \frac{1}{2} (\nabla_i v_k + \nabla_k v_i) + \hat{\pi}_{ik} \frac{1}{2} (\nabla_i v_k - \nabla_k v_i) = \hat{\pi}_{ik} v_{ij}$ . (Der zweite Term verschwindet, weil es ein Produkt einer symmetrischen mit einer antisymmetrischen Matrix ist.)

Wir lassen die Frage der Eindeutigkeit vorerst außer Acht, und erfüllen diese Gleichung mit der Identifizierung

$$Q_i = \mu j_i + T f_i + v_k \pi_{ik}, \quad (8.5)$$

$$R = f_i^D \nabla_i T + \pi_{ij}^D v_{ij}, \quad (8.6)$$

mit  $f_i \equiv s v_i - f_i^D$ ,  $\pi_{ik} \equiv v_k g_i - \pi_{ik}^D$ , und weil wir bereits wissen, daß  $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$  ist, siehe Eq (3.17). Ein Vergleich von Eqs (8.3, 8.6) [unter Beachtung von  $v_{ij} v_{ij}^0 = (v_{ij}^0 + \frac{1}{3} \delta_{ij} v_{\ell\ell}) v_{ij}^0 = v_{ij}^0 v_{ij}^0$ ] erzwingt

$$f_i^D = \frac{\kappa}{T} \nabla_i T, \quad \pi_{ij}^D = \eta v_{ij}^0 + \zeta \delta_{ij} v_{\ell\ell}, \quad (8.7)$$

mit dem Wissen, daß  $R$  in der Tat nicht von  $\nabla\mu + \dot{\mathbf{v}}$  abhängt. Damit sind alle Flüsse bestimmt – man vergleiche die obigen Ausdrücke mit denen von Abschnitt 3.1.2 für den dissipationsfreien Fall,  $f_i^D, \pi_{ik}^D \equiv 0$ .

Es bleibt noch die Frage der Eindeutigkeit. Diese ist gegeben, weil alle Terme in Eq (8.4) so geschrieben werden müssen, daß sie einer der zwei Gruppen zugeordnet werden können: Entweder ist der Term die Divergenz von etwas, dann gehört es in  $\mathbf{Q}$ ; oder die Terme verschwinden im Gleichgewicht, wie  $\nabla_i T, v_{ij}$ , dann sind sie Teile von  $R$ . Zum Beispiel muß  $T\dot{s} = -T\nabla_i f_i + \dots$  unbedingt als  $f_i \nabla_i T - \nabla_i (T f_i)$  geschrieben werden, denn nur so liefert der erste Term einen Beitrag zu  $R$ , und der zweite einen zu  $\mathbf{Q}$ . Alle Terme in Eq (8.4) gehören ganz offensichtlich einer der zwei genannten Gruppen an, und es gibt keine Möglichkeit, sie so umzuschreiben, daß diese Eigenschaft erhalten bleibt.

Ein notwendiges Resultat unseres Zugangs ist die Tatsache, daß alle Flüsse Funktionen der Variablen und konjugierten Variablen der Energie (und deren Gradienten) sind, siehe Eq (2.42). Ohne einen expliziten Ausdruck von  $\varepsilon$  können die Bewegungsgleichungen gar nicht anders geschrieben werden als in diesen allgemeinen Größen. Und wir dürfen diese Beobachtung als einen Hinweis ansehen,

daß die hydrodynamische Theorie nur Erhaltungsgesetze und die Thermodynamik als Input verwenden, was ihre allgemeine, Modell-unabhängige Gültigkeit begründet – natürlich nur solange lokales Gleichgewicht hält, das wir aber in Abschnitt 3.1.1 bereits genau diskutiert haben.

## 8.2 Binäre Flüssigkeiten

### 8.2.1 Zwei Inerte Komponenten

Wir untersuchen eine Flüssigkeit mit zwei erhaltenen Dichten, zB die Helium-Flüssigkeit mit zwei Isotopen,  $^4\text{He}$  und  $^3\text{He}$ , oder ein Gasgemisch aus Stick- und Sauerstoff – was der Luft schon sehr nahe kommt. Die Energie hat dann statt einer zwei Dichten als Variable, und wir schreiben

$$d\varepsilon = Tds + \mu_1 d\rho_1 + \mu_2 d\rho_2 + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{g}. \quad (8.8)$$

Nun ist aber das chemische Potential eine vergleichsweise komplizierte Größe, die ständig aus der Rolle fällt: Es ist nicht Galilei-invariant, besitzt eine komplexere Gleichgewichts-Bedingung und trägt nicht zur Entropie-Produktion bei. All das hängt damit zusammen, daß  $\mu$  die konjugierte Variable zu der Dichte  $\rho$  ist, die außer selber eine Erhaltungsgröße zu sein, auch noch Teil der drei Erhaltungsgrößen  $\mathbf{G}, \mathbf{L}, \mathbf{B}$  ist. Also ist es vernünftig, eine Gesamtdichte und eine Konzentration  $c$  zu definieren,

$$\rho = \rho_1 + \rho_2, \quad c = \rho_2/\rho, \quad (8.9)$$

mit  $\rho$  und  $\rho_2 = c\rho$  als die zwei neuen Variablen. Da  $\rho_2$  (für  $\rho$  gegeben) nicht Teil irgend einer anderen Erhaltungsgrößen ist, partizipiert dessen chemisches Potential  $\mu_c \equiv \partial\varepsilon/\partial\rho_2 \equiv \partial\varepsilon/\partial(c\rho)$  nicht an den oben genannten Komplikationen. Und wir wissen bereits, wie das totale Potential  $\mu \equiv \partial\varepsilon/\partial\rho$  sich verhält. Also schreiben wir lieber

$$d\varepsilon = Tds + \mu d\rho + \mu_c d\rho_2 + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{g}. \quad (8.10)$$

[Wir können aus  $\mu_1 d\rho_1 + \mu_2 d\rho_2 = \mu d\rho + \mu_c d(c\rho)$  deduzieren, daß  $\mu_2 = \mu_c + \mu$ ,  $\mu_1 = \mu$  gelten, aber diese Relationen sind nicht nützlich, da wir von Eq (8.10) ausgehen.] Nun können wir einige Relationen hinschreiben,

$$d(e - v^2/2) = Td\sigma + \mu_c dc - Pd(1/\rho), \quad (8.11)$$

$$P = -\varepsilon + Ts + \mu_c \rho_2 + \mu \rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}, \quad (8.12)$$

$$dP = s dT + \rho d\mu + c\rho d\mu_c + \mathbf{g} \cdot d\mathbf{v}. \quad (8.13)$$

Von der Richtigkeit dieser Ausdrücke kann man sich leicht überzeugen, in dem man die alten Rechnungen von Abschnitt (2.8) mit  $c \neq 0$  wiederholt. Der springende Punkt bleibt aber, weil  $c$  nicht Teil irgend einer anderen Erhaltungsgröße ist, benimmt es sich wie  $\sigma$ , und nicht wie  $\rho$ .

Eq (8.11) besitzt 6 unabhängige thermodynamische Suszeptibilitäten, die Elemente einer symmetrischen 3x3 Matrix sind. Zusätzlich zu den 3, die wir bereits kenne, siehe Eq (2.60), gibt es (mit  $\sigma, 1/\rho, c$  als Variablen) noch

$$\partial\mu_c/\partial c, \partial\mu_c/\partial\sigma = \partial T/\partial c, \partial\mu_c/\partial(1/\rho) = -\partial P/\partial c. \quad (8.14)$$

Im Gleichgewicht gelten die Bedingungen von Eqs (3.43), und zusätzlich

$$\nabla\mu_c = 0. \quad (8.15)$$

Das ist ein Vektor, der außerhalb des Gleichgewichtes endlich ist und die Entropie-Produktion komplizierter macht,

$$R = \frac{\kappa}{T}(\nabla T)^2 + \alpha(\nabla\mu_c)^2 + 2\beta\nabla_i\mu_c\nabla_i T + \eta v_{ij}^0 v_{ij}^0 + \zeta v_{\ell\ell}^2, \quad (8.16)$$

wobei die Größen  $\alpha, \kappa, \eta, \zeta, \alpha\kappa - \beta^2$  positiv sein müssen. Es fällt auf, daß wir einen Kreuzterm  $\sim \nabla\mu_c \cdot \nabla T$  haben, vergleiche Abschnitt (7.4).

Wir fangen wieder mit den Kontinuitätsgleichungen von Eqs (8.1, 8.2) an, nehmen noch

$$\dot{\rho}_2 + \nabla \cdot \mathbf{h} = 0 \quad (8.17)$$

hinzu, und leiten wieder die Energie von Eq (8.10) ab, setzen noch die neue Duhem-Gibbs Relation Eq (8.13) ein, und finden schließlich

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{Q} &= \nabla_i(\mu j_i + T f_i + \mu_c h_i + v_k \pi_{ik}) - R \\ &\quad - (j_i - \rho v_i) \nabla_i \mu - (f_i - s v_i) \nabla_i T \\ &\quad - (h_i - c \rho v_i) \nabla_i \mu_c - (\pi_{ik} - v_k g_i) v_{ik}. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Nach der gleichen Überlegung von oben identifizieren wir wieder

$$Q_i = \mu j_i + T f_i + \mu_c h_i + v_k \pi_{ik}, \quad (8.19)$$

$$R = f_i^D \nabla_i T + h_i^D \nabla_i \mu_c + \pi_{ij}^D v_{ij}, \quad (8.20)$$

mit  $f_i \equiv s v_i - f_i^D$ ,  $h_i \equiv \rho_2 v_i - h_i^D$ ,  $\pi_{ik} \equiv v_k g_i - \pi_{ik}^D$ . Ein Vergleich von Eqs (8.16, 8.20) erzwingt

$$f_i^D = \frac{\kappa}{T} \nabla_i T + \beta_1 \nabla_i \mu_c, \quad h_i^D = \alpha \nabla_i \mu_c + \beta_2 \nabla_i T, \quad (8.21)$$

mit  $\beta_1 + \beta_2 = 2\beta$ , während  $\pi_{ik}^D = \eta v_{ij}^0 + \zeta \delta_{ij} v_{\ell\ell}$  bleibt.

Wegen der Onsager-Relation Eq (7.29) gilt

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta. \quad (8.22)$$

Das kann man wie folgt schnell einsehen. Aus dem Vergleich von Eq (8.20) mit (7.22) schreiben wir wie in Eq (7.23)

$$\begin{pmatrix} f_i^D \\ h_i^D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \kappa/T & \beta_1 \\ \beta_2 & \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \nabla_i T \\ \nabla_i \mu_c \end{pmatrix}, \quad (8.23)$$

womit die Onsager-Relation, die makroskopische Konsequenz der Mikro-Reversibilität, greift. Unser Gleichungssystem hat die Form,

$$\dot{\rho} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (8.24)$$

$$\dot{\rho}_2 + \nabla \cdot (\rho_2 \mathbf{v} - \mathbf{h}^D) = 0, \quad (8.25)$$

$$\dot{s} + \nabla \cdot (s \mathbf{v} - \mathbf{f}^D) = R/T, \quad (8.26)$$

$$\dot{g}_i + \nabla_k (P \delta_{ik} + g_i v_k - \pi_{ik}^D) = 0, \quad (8.27)$$

$$\dot{\varepsilon} + \nabla_i [(\varepsilon + P)v_i - (T f_i^D + \mu_c h_i^D + v_k \pi_{ik}^D)] = 0. \quad (8.28)$$

Die Bewegungsgleichung für  $\rho_1$  findet man aus Eqs (8.24,8.25) und  $\rho = \rho_1 + \rho_2$ ,

$$\dot{\rho}_1 + \nabla \cdot (\rho_1 \mathbf{v} + \mathbf{h}^D) = 0. \quad (8.29)$$

Offensichtlich hat  $\rho_1$  keine unabhängige Dissipation.

Nachdem man auch die dissipativen Terme eingesetzt hat, bekommt man ein geschlossenes partielles Differentialgleichungssystem, das das Verhalten von allen neutralen, isotropen, zweikomponentigen Flüssigkeiten beschreibt. Eine Verallgemeinerung auf noch mehr Komponenten ist einfach – denn nur die dissipativen Anteile ändern sich, und zwar auf eine sehr vorhersehbare Weise. Luft ist zB ein solches mehr-komponentiges Gemisch, und jedesmal, wenn Sie in ein Flugzeug steigen, nehmen Sie implizit die Zuverlässigkeit dieses Gleichungssystem an, denn die gesamte Aerodynamik, zB die Tragflächenprofile werden damit berechnet.

Wir untersuchen noch das Moden-Spektrum. Die Gleichungen Eqs (8.21,8.25,8.26) kann man wie bei Eq (3.72) mit der Kontinuitäts-Gleichung auf die Form

$$\rho \dot{\sigma} - (\kappa/T) \nabla^2 T - \beta \nabla^2 \mu_c = 0, \quad (8.30)$$

$$\rho \dot{c} - \alpha \nabla^2 \mu_c - \beta \nabla^2 T = 0, \quad (8.31)$$

bringen. Falls wir wie im Abschnitt 3.4 den thermischen Expansions-Koeffizienten  $\partial T / \partial \rho$  vernachlässigen, koppeln  $\delta \sigma$  und  $\delta c$  nur unter sich. Die einfachste Annahme wäre  $\beta = 0$ , und  $T(\sigma), \mu_c(c)$ . Dann haben wir eine Konzentration-Diffusion,  $\omega = -iq^2(\alpha/\rho) \partial \mu_c / \partial c$ , und eine Temperatur-Diffusion,  $\omega = -iq^2(\kappa/T\rho) \partial T / \partial \sigma$ , wie in Eq (3.80). Realistischer ist aber ein endliches  $\beta$ , und  $T(\sigma, c), \mu_c(\sigma, c)$ . Dann gilt

$$\nabla^2 T = \frac{\partial T}{\partial \sigma} \nabla^2 \sigma + \frac{\partial T}{\partial c} \nabla^2 c, \quad \nabla^2 \mu_c = \frac{\partial \mu_c}{\partial \sigma} \nabla^2 \sigma + \frac{\partial \mu_c}{\partial c} \nabla^2 c.$$

Und die Matrix, die durch die Fourier-Transformation der zwei obigen Gleichungen entsteht, ist nicht diagonal. Ein wenig Algebra ist nun nötig, um die Lösungen und Lösungsvektoren zu bestimmen. Trotzdem ist klar, daß beide Lösungen diffusiv bleiben, es gibt nur eine Vermischung der Konzentration- und Temperatur-Diffusion.

Wenn das System mehr Komponenten hat, gibt es mehr Dichten, mehr Konzentrationen  $c_i$ , Eq (8.11) wird statt  $\mu_c dc$  die Summe  $\sum \mu_c^i dc_i$  haben, und jede

Konzentration trägt zu einer diffusiven Mode bei. Alle Konzentrationen und die Temperatur werden gekoppelt sein, aber weder Schall noch die entartete Scher-Diffusion werden tangiert.

## 8.2.2 Mit Chemischer Reaktion

Als Beispiel für eine chemische Reaktion betrachten wir die Reaktion zwischen Sauerstoff- und Ozon-Molekülen,  $3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$ . Nennen wir  $\rho_1, \rho_2$  die Dichte der Atome in Sauerstoff- bzw Ozon-Molekülen, können wir wie in Eq (8.10) schreiben

$$d\varepsilon = \mu_1 d\rho_1 + \mu_2 d\rho_2 = \mu d\rho + \mu_c d\rho_2, \quad (8.32)$$

$$\rho = \rho_1 + \rho_2, \quad \mu_c = \mu_2 - \mu_1. \quad (8.33)$$

Durch die Existenz der chemischen Reaktion sind weder  $\rho_1$  noch  $\rho_2$  Erhaltungsgrößen, nur  $\rho$ . Im lokalen Gleichgewicht muß also  $\mu_c = \mu_2 - \mu_1$  verschwinden, und wir sind wieder zurück bei der hydrodynamischen Theorie einer einkomponentigen Flüssigkeit.

Nun gibt es aber chemische Reaktionen, die langsam ablaufen, und es dauert lange, bis sich das Gleichgewicht  $\mu_c = 0$  einstellt. Falls die charakteristische Zeit der chemischen Reaktion  $\tau_{\text{ch}}$  ist, ist die Gültigkeit der Hydrodynamik auf  $\omega\tau_{\text{ch}} \ll 1$  beschränkt. Falls  $\tau_{\text{ch}}$  klein ist, ist das die übliche Einschränkung. Falls  $\tau_{\text{ch}}$  aber groß ist, wäre das eine beträchtliche Einschränkung. Und es kann insbesondere passieren, daß  $\tau_{\text{ch}}$  singular groß ist, dh die nächsten langsamen Variablen sind um Größenordnungen schneller,  $\tau \ll \tau_{\text{ch}}$ . Dann ist es sinnvoll, die „nicht-hydrodynamischen“ Variablen  $\rho_1$  (oder  $\rho_2 = \rho - \rho_1$ ) mit in die Hydrodynamik einzubinden, womit man die Gültigkeit der Theorie auf  $\omega\tau \ll 1$  erweitert hat. Diese Überlegung gilt ganz allgemein für langsame, nicht-hydrodynamische Variable  $x$ , die für kleine Frequenzen Zeit hat, sich auf auf den Gleichgewichtswert  $x_0(\rho, T, \dots)$  einzustellen, aber für große Frequenzen unabhängig ist. Und wir wollen dieses Szenario am Beispiel der chemischen Reaktionen  $3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$  verstehen.

Die Thermodynamik chemischer Reaktionen wird typischerweise mit den Dichten  $m_i$  (oder Anzahl  $N_i = m_i V$ ) von Molekülen formuliert. In unserem Beispiel gilt  $m_1 = \rho_1/2$ ,  $m_2 = \rho_2/3$ . Mit  $\mu_1 d\rho_1 + \mu_2 d\rho_2 = \hat{\mu}_1 dm_1 + \hat{\mu}_2 dm_2$  können wir die Gleichgewichts-Bedingung  $\mu_c = 0$  auch als  $3\hat{\mu}_1 - 2\hat{\mu}_2 = 0$  schreiben. Das ist natürlich ein Spezialfall der Formel  $\sum \nu_i \hat{\mu}_i = 0$ , wo die stöchiometrischen Faktoren durch  $\sum \nu_i A_i = 0$  definiert wird. Für den Allgemeinfall muß man sich vor Auge halten, daß die Dichten der verschiedenen Atome  $\rho_\alpha$ ,  $\alpha = 1, 2 \dots, n$ , immer erhalten ist, aber die Dichten der Moleküle  $m_i$ ,  $i = 1, 2 \dots, m$  nur erhalten ist, fall keine chemische Reaktion abläuft. Da jede chemische Reaktion die unabhängig erhaltenen Moleküldichten um 1 reduziert, ist die Anzahl  $u$  von unabhängigen Erhaltungsgrößen

$$u = m - r \quad \text{für } u > n, \quad u = n \quad \text{sonst.} \quad (8.34)$$

wo  $r$  die Anzahl der Reaktionen ist.

Die Herleitung der hydrodynamischen Gleichungen ist der von Abschnitt 8.2.1 sehr ähnlich, obwohl das Resultat, wie wir sehen werden, wegen der Existenz einer nicht-hydrodynamischen Variablen qualitativ verschieden ist. Wir starten wieder von Eq (8.10) [einschließlich der Gültigkeit von (8.11, 8.12, 8.13, 8.14)]. Im Gleichgewicht gelten Eq (3.43), (8.15), und darüber hinaus

$$\mu_c = 0. \quad (8.35)$$

Genauer gesagt,  $\nabla\mu_c = 0$  gilt immer (denn dafür müssen nur die Moleküldichten erhalten sein), während  $\mu_c = 0$  sich erst für  $\omega\tau_{\text{ch}} \ll 1$  einstellt. Weil  $\rho_2$  nun keine Erhaltungsgröße ist, wird Eq (8.25) modifiziert,

$$\dot{\rho}_2 + \nabla \cdot (\rho_2 \mathbf{v} - \mathbf{h}^D) = -X. \quad (8.36)$$

Dieser Quellterm taucht nach der Standard-Prozedur in der Entropie-Produktion auf

$$R = f_i^D \nabla_i T + h_i^D \nabla_i \mu_c + \pi_{ij}^D v_{ij} + \mu_c X, \quad (8.37)$$

während der Energie-Strom  $\mathbf{Q}$  von Eq (8.19) unverändert bleibt. Da  $X$  ein Skalar ist, koppelt es nicht an vektorielle oder spurfreie tensorielle Größen, und Eq (8.23) bleibt unverändert. Die zweite von Eq (3.64) wird aber modifiziert, denn  $X$  koppelt an die skalare Größe  $v_{\ell\ell}$ ,

$$\begin{pmatrix} \pi_{\ell\ell}^D \\ X \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3\zeta & \nu \\ -\nu & \gamma \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} v_{\ell\ell} \\ \mu_c \end{pmatrix}. \quad (8.38)$$

Die Onsager-Relation für gegensätzliche Zeitumkehrparität ist bereits implementiert, was auch klar macht, daß Eq (8.16) unverändert bleibt.

Wir untersuchen nun das Moden-Spektrum,  $\omega(q)$ , bis zur Ordnung  $q^1$ . Dann brauchen wir die diffusiven Moden nicht zu berücksichtigen,  $\dot{\sigma} \sim \dot{T}$ ,  $\dot{v}_\perp \sim q^2$ . Und die Bewegungsgleichungen für  $\rho$ ,  $\rho_2 = \rho c$  und  $v_{\parallel}$  nehmen die Gestalt an,

$$\rho \dot{c} + \nu \dot{\rho} / \rho = -\gamma \mu_c \quad (8.39)$$

$$\ddot{\rho} - \nabla^2 (P - \nu \mu_c) = 0. \quad (8.40)$$

Die Kontinuitätsgleichung  $v_{\ell\ell} = -\dot{\rho} / \rho$  wurde bereits verwendet, um  $v_{\parallel}$  bzw  $v_{\ell\ell}$  zu eliminieren.

Da wir um den Gleichgewichtswert  $\mu_c = 0$  linearisieren, ist  $\mu_c = \delta\mu_c$ . Und wenn wir  $\mu_c$  nach  $c - c_0$  entwickeln, wobei  $c_0(\rho, T)$  die Gleichgewichtskonzentration darstellt, können wir

$$\mu_c = A(c - c_0), \quad \partial c / \partial \mu_c = 1/A, \quad \partial c / \partial \rho|_{\mu_c} = \partial c_0 / \partial \rho|_{\mu_c} \quad (8.41)$$

schreiben. Die Variation der Konzentration  $c$  hat verschiedene  $q$ -Ordnungen,

$$\dot{c} = (\partial c / \partial \mu_c) \dot{\mu}_c + (\partial c / \partial \rho) \dot{\rho} + (\partial c / \partial T) \dot{T},$$

der erste Term ist  $\sim q^0$ , der zweite  $\sim q^1$ , der dritte  $\sim q^2$ . In nullter Ordnung ist Eq (8.39) eine einfache Relaxations-Gleichung,

$$\left(-i\omega \frac{\partial c}{\partial \mu_c} + \frac{\gamma}{\rho}\right) \mu_c = 0, \quad \tau_{\text{ch}} = \frac{\rho}{\gamma} \frac{\partial c}{\partial \mu_c} \approx \frac{\rho}{\gamma A}; \quad (8.42)$$

und die Mode ist eine  $q$ -unabhängige Relaxation,

$$-i\omega = -\tau_{\text{ch}}^{-1}, \quad e^{-i\omega t} = \exp[-t/\tau_{\text{ch}}]. \quad (8.43)$$

Wenn wir auch Terme von Ordnung  $q^1$  berücksichtigen, wird die Kopplung dieser Relaxation an  $v_{\ell\ell} = -\dot{\rho}/\rho$  den Schall verändert. Eqs (8.39,8.40) können wir als

$$(1 - i\omega\tau_{\text{ch}})\mu_c = i\omega \frac{\rho}{\gamma} \left(\frac{\partial c}{\partial \rho} + \frac{\nu}{\rho^2}\right) \delta\rho, \quad (8.44)$$

$$\ddot{\rho} = \nabla^2 \left[ c_0^2 \delta\rho + \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_c} + \nu\right) \mu_c \right], \quad c_0^2 \equiv \left. \frac{\partial P}{\partial \rho} \right|_{\mu_c} \quad (8.45)$$

schreiben, wo  $c_0$  die Schall-Geschwindigkeit für  $\mu_c \equiv 0$  ist, wenn wir keine chemische Reaktion haben. Setzen wir nun Eq (8.44) in (8.45) ein, mit  $\partial P/\partial \mu_c = -\rho^2(\partial c/\partial \rho)$ , finden wir

$$\ddot{\rho} = \nabla^2 \left[ c_0^2 - \frac{i\omega\tau_{\text{ch}}}{1 - i\omega\tau_{\text{ch}}} (c_\infty^2 - c_0^2) \right] \delta\rho, \quad (8.46)$$

$$\Delta c^2 \equiv c_\infty^2 - c_0^2 = A \left( \rho \frac{\partial c_0}{\partial \rho} + \frac{\nu}{\rho} \right)^2. \quad (8.47)$$

Das ist natürlich keine explizite Lösung vom Typ  $\omega(q)$ , aber doch eine recht sinnvolle Darstellung einer komplexen und  $\omega\tau_{\text{ch}}$ -abhängigen Schall-Geschwindigkeit:  $c = c_0$  für  $\omega\tau_{\text{ch}} \rightarrow 0$  und  $c = c_\infty > c_0$  für  $\omega\tau_{\text{ch}} \rightarrow \infty$ . Die Fourier-Transformierte von Eq (8.46) [mit  $\omega\tau_{\text{ch}}$  als Parameter!] lautet

$$\frac{\omega^2}{q^2} = c^2 = c_0^2 + \Delta c^2 \frac{\omega^2 \tau_{\text{ch}}^2}{1 + \omega^2 \tau_{\text{ch}}^2} - i \Delta c^2 \frac{\omega \tau_{\text{ch}}}{1 + \omega^2 \tau_{\text{ch}}^2}. \quad (8.48)$$

Der Realteil wächst monoton mit  $\omega\tau_{\text{ch}}$ , von  $c_0^2$  auf  $c_\infty^2$ , wobei das meiste Wachstum in der Nähe von  $\omega\tau_{\text{ch}} = 1$  passiert; und der Imaginärteil hat ein Maximum bei  $\omega\tau_{\text{ch}} = 1$ , siehe Abb. 8.1. In der Tat ist die Dämpfung bei dieser Frequenz am größten. Der ungestörte Schall bewirkt eine Dichtefluktuatation. Wenn die Frequenz dieser Fluktuatation klein ist, hat die Konzentration  $c(\rho)$  stets Zeit, sich auf die Veränderung einzustellen. Wenn die Frequenz sehr groß ist, wird sich  $c(\rho)$  fast nicht verändern. In beiden Fällen ist die Dämpfung klein. Nur wenn die Frequenz so ist, daß  $\omega\tau_{\text{ch}} \approx 1$ , verändert sich  $c(\rho)$  zwar, läuft aber immer um etwa  $90^\circ$  hinterher. Dann ist die Dissipation maximal.

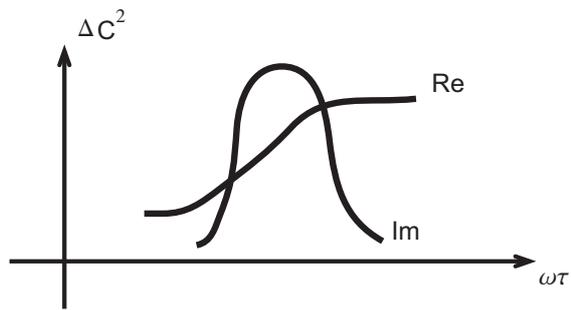


Abbildung 8.1: Der Real- und Imaginärteil von  $\Delta c^2$

Linear in  $\omega\tau_{\text{ch}}$  verschwindet der Realteil, und wir können die Mode als

$$\omega = \pm q - iq^2 \Delta c^2 \tau_{\text{ch}} \quad (8.49)$$

schreiben. Das hat die gleiche Form wie Eq (3.75) und gibt uns eine Möglichkeit, die Viskosität, die zur Schall-Dämpfung beiträgt, zu verstehen: Es gibt in jeder Flüssigkeit viele innere Variable, die wir in der Hydrodynamik nicht explizit betrachten. Wenn diese äußeren Störungen nicht schnell genug hinterher laufen können, treten sie als Dissipation in Erscheinung.

# Kapitel 9

## Maxwell-Theorie in Kontinuierlichen Medien

**Summary:** Applying thermodynamics consistently and in conjunction with other general principles (especially conservation laws and transformation properties) is shown in this review to lead to useful insights and unambiguous results in macroscopic electromagnetism. First, the static Maxwell equations are shown to be equilibrium conditions, expressing that entropy is maximal with respect to variations of the electric and magnetic fields. Then, the full dynamic Maxwell equations, including dissipative fields, are derived from locality, charge conservation, and the second law of thermodynamics.

### 9.1 Introduction

The microscopic Maxwell theory, being the epitome of simplicity and stringency, strikes some as the mathematical equivalent of the divine ordinance: “Let there be light.” The macroscopic version of the Maxwell theory is not held in similar esteem, and far less physicists are willing to accept it as an equally important pillar of modern physics. At the start of his lectures on electrodynamics, a colleague of mine routinely asserts, only half in jest, that the fields  $\mathbf{D}$  and  $\mathbf{H}$  were invented by experimentalists, with the mischievous intent to annoy theorists. He then goes on with his lectures, without ever mentioning these two letters again.

Even if this is an extreme position, his obvious vexation is more widely shared. Both to novices and some seasoned physicists, the macroscopic Maxwell theory seems quietly obscure, only precariously grasped. When it is my turn to teach electromagnetism, this whole muddle occasionally surfaces, keeping me awake at nights, before lectures in which alert and vocal students demand coherent reasoning and consistent rules.

Colleagues more moderate than the previous one maintain, in a similar vein, that of the four macroscopic fields, only  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$  are fundamental, as these are the

spatially averaged microscopic fields,  $\mathbf{E} = \langle \mathbf{e} \rangle$ ,  $\mathbf{B} = \langle \mathbf{b} \rangle$ . Containing information about the polarization  $\mathbf{P}$  and magnetization  $\mathbf{M}$ , the fields  $\mathbf{D} \equiv \mathbf{E} + \mathbf{P}$ ,  $\mathbf{H} \equiv \mathbf{B} - \mathbf{M}$  are part of the condensed system, and hence rather more complex quantities. As this view stems directly from the textbook method to derive the macroscopic Maxwell equations from spatially averaging (or coarse-graining) the microscopic ones, it is subscribed to by many. Yet, as we shall see in section 9.2.1, this view implies some rather disturbing ramifications. For now, we only observe that it is hardly obvious why the apparently basic difference between  $\mathbf{D}$  and  $\mathbf{E}$  seems to be of so little consequences macroscopically. For instance, it is (something as humdrum as) the orientation of the system's surface with respect to the external field that decides which of the internal fields,  $\mathbf{D}$  or  $\mathbf{E}$ , is to assume the value of the external one.

The characteristic distinction between micro- and macroscopic theories, as we detail in section 9.2, is the time-inversion symmetry. The arguments are briefly summarized here: Microscopically, the system may go forward or backward in time, and the equations of motion are invariant under time-inversion. Macroscopic systems break this time-inversion invariance,<sup>1</sup> it approaches equilibrium in the forward-direction of time, and the backward direction is forbidden. This fact is expressed in the equations by the dissipative terms. Consider for instance the macroscopic Maxwell equation,  $\dot{\mathbf{B}} = -c\nabla \times (\mathbf{E} + \mathbf{E}^D)$ , where  $\mathbf{E}^D \sim \dot{\mathbf{D}}$  (similar to the second term in the pendulum equation,  $\ddot{x} + \beta\dot{x} + \omega_0^2 x = 0$ ) breaks the time-inversion symmetry of the equation. Without  $\mathbf{E}^D$ , this Maxwell equation would be time-inversion invariant and hence deficient. We shall call  $\mathbf{E}^D \sim \dot{\mathbf{D}}$  the dissipative electric, and similarly,  $\mathbf{H}^D \sim \dot{\mathbf{B}}$  the dissipative magnetic, field. The basic difficulty with the textbook method of deriving the macroscopic Maxwell equation is,  $\mathbf{E} = \langle \mathbf{e} \rangle$  could not possibly contain a term  $\sim \dot{\mathbf{D}}$ , because starting from the microscopic Maxwell equations that are invariant under time-inversion, it is impossible to produce symmetry-breaking  $\mathbf{H}^D$  and  $\mathbf{E}^D$  by spatial averaging.

After all the course work is done, even a good student must have the impression that electrodynamics and thermodynamics, two areas of classical physics, are completely separate subjects. (The word *entropy* does not appear once in the hundreds of pages of Jackson's classics on electrodynamics [1].) Yet, based on concepts as primary as overwhelming probability, thermodynamic considerations are the bedrock of macroscopic physics, so general there can be little doubt that they must also hold for charges, currents and fields. The success London, Ginzburg and Landau enjoyed in understanding superconductivity is one proof that this is true. As we shall see, thermodynamic considerations are indeed useful for understanding macroscopic electrodynamics, some of which could easily be taught in introductory courses, and would usefully be part of the common knowledge shared by all physicists.

---

<sup>1</sup>Some equations in particle physics are only CPT-invariant – this symmetry is then what the associated macro-equations, should they ever be needed, will break.

In section 9.2, the usual derivation of macroscopic electrodynamics employing coarse-graining is first discussed, clarifying its basic ideas and pinpointing its difficulties. Then the thermodynamic approach is introduced, making some simple, useful, and possibly surprising points: • It is the introduction of fields that renders electromagnetism a local description. • The static Maxwell equations are an expression of the entropy being maximal in equilibrium. • The structure of the temporal Maxwell equations,<sup>2</sup>

$$\dot{\mathbf{D}} = c\nabla \times (\mathbf{H} + \mathbf{H}^D), \quad \dot{\mathbf{B}} = -c\nabla \times (\mathbf{E} + \mathbf{E}^D), \quad (9.1)$$

follows from charge conservation alone. (The electric current will be included in the main text.) The dissipative fields are given as

$$\mathbf{H}^D = \alpha \mathbf{d}_t \mathbf{B}, \quad \mathbf{E}^D = \beta \mathbf{d}_t \mathbf{D}. \quad (9.2)$$

Confining our considerations in section 9.2 to the rest frame,  $\mathbf{d}_t$  simply denotes partial temporal derivative,  $\mathbf{d}_t \rightarrow \frac{\partial}{\partial t}$ . In section 9.3, these expressions are generalized to arbitrary frames, in which the medium's velocity  $\mathbf{v}$  and rotational velocity  $\boldsymbol{\Omega} \equiv \frac{1}{2}\nabla \times \mathbf{v}$  are finite, then

$$\mathbf{d}_t \equiv \left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla - \boldsymbol{\Omega} \times \right). \quad (9.3)$$

Including  $\mathbf{H}^D$  has the additional consequence that the total field  $\mathbf{H} + \mathbf{H}^D$  is no longer necessarily along  $\mathbf{B}$ : In isotropic liquids, the equilibrium field is  $\mathbf{H} = \mathbf{B}/(1 + \chi)$  for linear constitutive relation, and remains along  $\mathbf{B}$  also nonlinearly. The dissipative field takes the form  $\mathbf{H}^D = -\alpha \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{B}$  for a rotating medium exposed to a stationary, uniform field, and is perpendicular to  $\mathbf{B}$ . As we shall see, this is why the magnetic torque is finite, and magneto-viscous effects [10] may be accounted for without having to include the relaxation of the magnetization.

The transport coefficient  $\alpha, \beta$  are functions of thermodynamic variables such as temperature, density and field. Considering a polydisperse ferrofluid with different magnetizations  $M_q$ , each relaxing with  $\tau_q$ , and assuming linear constitutive relations,  $M_q = \chi_q H$ , we estimate  $\alpha$  as  $\sum \tau_q \chi_q / (1 + \sum \chi_q)$ .

This paper is denoted in the SI units throughout, though with a little twist to render the display and manipulation of the formulas simple. We define and

---

<sup>2</sup>Approaching electrodynamics from a purely thermodynamic point of view [2], these dissipative fields were first introduced in 1993, see [3]. Later, they were applied to magnetic fluids [4, 5] and ferro-nematics [6], also understood as the low-frequency limit of dynamics that includes the polarization [7] or magnetization [8] as independent variables, and shown to give rise to effects such as shear-excited sound waves [9]. Part of the introduction and section 9.2 are similar in content to a popular article in German, which appeared in the Dec/2002 issue of *Physik Journal*.

employ the fields, sources and conductivity  $\sigma$ ,

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &\equiv \hat{\mathbf{H}}\sqrt{\mu_0}, & \mathbf{B} &\equiv \hat{\mathbf{B}}/\sqrt{\mu_0}, & \rho_e &\equiv \hat{\rho}_e/\sqrt{\varepsilon_0}, \\ \mathbf{E} &\equiv \hat{\mathbf{E}}\sqrt{\varepsilon_0}, & \mathbf{D} &\equiv \hat{\mathbf{D}}/\sqrt{\varepsilon_0}, & \sigma &\equiv \hat{\sigma}/\varepsilon_0, \\ \mathbf{P} &\equiv \mathbf{D} - \mathbf{E} \equiv \hat{\mathbf{P}}/\sqrt{\varepsilon_0}, & \mathbf{M} &\equiv \mathbf{B} - \mathbf{H} \equiv \hat{\mathbf{M}}\sqrt{\mu_0}, \end{aligned} \quad (9.4)$$

where the quantities with hats are the usual ones, in MKSA. All new fields have the dimension  $\sqrt{\text{J}/\text{m}^3}$ , and sensibly,  $\mathbf{H} = \mathbf{B}$  and  $\mathbf{D} = \mathbf{E}$  in vacuum, while  $\rho_e$  and  $\sigma$  are counted in units of  $\sqrt{\text{J}/\text{m}^5}$  and  $\text{s}^{-1}$ , respectively. Written in these new quantities, all formulas are rid of the ubiquitous  $\varepsilon_0, \mu_0$ .

## 9.2 Deriving the Maxwell Equations

### 9.2.1 Coarse-Graining Revisited

It was Lorentz who first differentiated between two versions of the Maxwell equations: The microscopic ones with two fields and the macroscopic ones with four. He also showed how to obtain the latter from the former, a derivation that is conceptually helpful to be divided into two steps: The first consists only of algebraic manipulations, the second, crossing the Rubicon to macroscopics and irreversibility, is the conceptually subtle one. Starting from the microscopic equations,

$$\nabla \cdot \mathbf{e} = \rho_e, \quad \nabla \cdot \mathbf{b} = 0, \quad (9.5)$$

$$\dot{\mathbf{e}} = c\nabla \times \mathbf{b} - \mathbf{j}_e, \quad \dot{\mathbf{b}} = -c\nabla \times \mathbf{e}, \quad (9.6)$$

we divide the charge and current into two parts,  $\rho_e = \rho_1 + \rho_2$ ,  $\mathbf{j}_e = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$  (typically taking 1 as free and 2 as bound, though this is irrelevant at the moment). Next, to eliminate  $\rho_2, \mathbf{j}_2$ , the fields  $\mathbf{p}, \mathbf{m}$  are introduced:  $\rho_2 = -\nabla \cdot \mathbf{p}$ ,  $\mathbf{j}_2 = -(\dot{\mathbf{p}} + c\nabla \times \mathbf{m})$ . Although not unique, this step is always possible if  $\rho_2$  is conserved – the fields’ definitions imply  $\dot{\rho}_2 + \nabla \cdot \mathbf{j}_2 = 0$ . Finally, defining  $\mathbf{h} \equiv \mathbf{b} - \mathbf{m}$ ,  $\mathbf{d} \equiv \mathbf{e} + \mathbf{p}$  eliminates  $\mathbf{p}, \mathbf{m}$  and effectuates the “macroscopic” appearance:

$$\nabla \cdot \mathbf{d} = \rho_1, \quad \nabla \cdot \mathbf{b} = 0, \quad (9.7)$$

$$\dot{\mathbf{d}} = c\nabla \times \mathbf{h} - \mathbf{j}_1, \quad \dot{\mathbf{b}} = -c\nabla \times \mathbf{e}. \quad (9.8)$$

Although seemingly more complicated, Eqs (9.7, 9.8) are equivalent to (9.5, 9.6) and not at all macroscopic. This ends the first of the two steps.

Next, we *coarse-grain* these linear equations, spatially averaging them over a small volume – call it grain – repeating the process grain for grain till the grains fill the volume. Denoting the coarse-grained fields as  $\mathbf{E}^M \equiv \langle \mathbf{e} \rangle$ ,  $\mathbf{D} \equiv \langle \mathbf{d} \rangle$ ,  $\mathbf{B} \equiv \langle \mathbf{b} \rangle$ ,  $\mathbf{H}^M \equiv \langle \mathbf{h} \rangle$ ,  $\mathbf{P} \equiv \langle \mathbf{p} \rangle$ ,  $\mathbf{M} \equiv \langle \mathbf{m} \rangle$ ,  $\rho_e \equiv \langle \rho_1 \rangle$ ,  $\mathbf{j}_e \equiv \langle \mathbf{j}_1 \rangle$ , the seemingly obvious result is the macroscopic Maxwell equations,

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_e, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (9.9)$$

$$\dot{\mathbf{D}} = c\nabla \times \mathbf{H}^M - \mathbf{j}_e, \quad \dot{\mathbf{B}} = -c\nabla \times \mathbf{E}^M. \quad (9.10)$$

[The superscript  $M$  may appear whimsical here, but will be seen as sensible soon. It denotes the two fields appearing here, in the temporal Maxwell equations (9.10).] The sketched derivation leads directly to the conclusion that  $\mathbf{E}^M, \mathbf{B}$  are the averaged microscopic fields, while  $\mathbf{D}, \mathbf{H}^M$  are complicated by  $\mathbf{P}, \mathbf{M}$ . Identifying the latter two (in leading orders) with the electric and magnetic dipole densities, respectively, and employing linear response theory imply a host of consequences, of which the presently relevant one is:  $\mathbf{D}, \mathbf{H}^M$  are functions of  $\mathbf{E}^M, \mathbf{B}$  – pairwise proportional for weak fields, with a “temporally nonlocal dependence.” In other words,  $\mathbf{D}$  depends also on the values of  $\mathbf{E}^M$  a while back, and  $\mathbf{H}^M$  on  $\mathbf{B}$ . This is easily expressed in Fourier space,  $\tilde{\mathbf{D}} = \varepsilon(\omega)\tilde{\mathbf{E}}^M, \tilde{\mathbf{H}}^M = \tilde{\mathbf{B}}/\mu^m(\omega)$ , where  $\varepsilon, \mu^m$  are<sup>3</sup> complex functions of the frequency  $\omega$ . [A field with tilde denotes the respective Fourier component, eg.  $D(t) = \int d\omega \tilde{D}(\omega)e^{-i\omega t}/2\pi$ .] One cannot overestimate the importance of these two *constitutive relations*: They determine  $\mathbf{D}, \mathbf{H}^M$  in terms of  $\mathbf{E}^M = \langle \mathbf{e} \rangle, \mathbf{B} = \langle \mathbf{b} \rangle$ , dispense with the above mentioned non-uniqueness, close the set of equations for given sources, and introduce dissipation. (Still, remember the constitutive relations are an additional input and not the result of coarse-graining.)

General considerations show the real part of  $\varepsilon$  is an even function of  $\omega$ , and the imaginary part an odd one. Focusing on slow processes in dielectrics, we expand  $\varepsilon$  in the frequency  $\omega$  to linear order, writing  $\tilde{\mathbf{D}} = \bar{\varepsilon}(1 + i\omega\beta\bar{\varepsilon})\tilde{\mathbf{E}}^M$ , where  $\bar{\varepsilon}, \beta$  are real, frequency-independent material parameters. Transformed back into temporal space, the constitutive relation reads

$$\mathbf{D} = \bar{\varepsilon}(\mathbf{E}^M - \beta\bar{\varepsilon}\dot{\mathbf{E}}^M). \quad (9.11)$$

This is a succinct formula: The temporal non-locality is reduced to the dependence on  $\dot{\mathbf{E}}^M$ ; and we intuitively understand that this term (imaginary in Fourier space) is dissipative, as it resembles the damping term  $\sim \dot{\mathbf{x}}$  in the pendulum equation, in which the restoring force is  $\sim \mathbf{x}$ . (Stability requires  $\bar{\varepsilon} > 0$ , and  $\beta$  is positive if electromagnetic waves are to be damped.)

The microscopic Maxwell equations (9.5, 9.6) are invariant under time reversal: If  $\mathbf{e}(t), \mathbf{b}(t)$  are a solution, so are  $\mathbf{e}(-t), -\mathbf{b}(-t)$ . (All microscopic variables possess a “time reversal parity.” If even, the variable stays unchanged under time reversal, if odd, it reverses its sign. A particle’s coordinate is even, its velocity odd. Similarly, as electric fields  $\mathbf{e}$  account for charge distributions, and magnetic ones  $\mathbf{b}$  for currents,  $\mathbf{e}$  is even, and  $\mathbf{b}$  odd. Stipulating  $\mathbf{e}$  as even and  $\mathbf{b}$  as odd, the invariance of the Maxwell equations is obvious, as each of Eqs (9.5, 9.6) contains only terms with the same parity, eg. the first of Eqs (9.6) contains only the odd terms:  $\dot{\mathbf{e}}, \nabla \times \mathbf{b}$ , and  $\mathbf{j}_e$ .) Macroscopic theories are not invariant under time reversal, and a solution running forward in time does not remain one when the time is reversed. This is achieved by mixing odd and even terms. In the case of

---

<sup>3</sup>The permeability  $\mu^m$  is given a superscript, because we need the bare  $\mu$  to denote the chemical potential, a quantity we shall often consider.

the macroscopic Maxwell equations, we may take the variable  $\mathbf{E}^M = \langle \mathbf{e} \rangle$  as even, and  $\mathbf{B} = \langle \mathbf{b} \rangle$  as odd, because averaging only reduces a strongly varying field to its envelope, with the parity remaining intact.  $\mathbf{D}$ , on the other hand, given by Eq (9.11), is a mixture of terms with different parities. When inserted into the Maxwell equations, it destroys the reversibility.

This seems to settle the form of the macroscopic Maxwell equations, but does not: Eq (9.11) cannot be right, because it contains the unphysical, exploding solution:  $D(t) = D_0$  and

$$E^M(t) = E_0^M \exp(t/\beta\bar{\varepsilon}) \equiv E_0^M \exp(t/\tau), \quad (9.12)$$

for the initial conditions  $D = D_0, E^M = E_0^M$  at  $t = 0$ . This may be avoided by inverting the constitutive relation,  $\tilde{E}^M = \tilde{D}/\varepsilon(\omega)$ , which upon expansion becomes  $\tilde{E}^M = (1/\bar{\varepsilon} - i\omega\beta)\tilde{D}$ , or back in temporal space,

$$\mathbf{E}^M = \mathbf{D}/\bar{\varepsilon} + \beta\dot{\mathbf{D}}. \quad (9.13)$$

Now  $E^M$  depends on  $D, \dot{D}$ , and although there is still a solution  $D \sim \exp(-t/\tau)$ , it relaxes toward zero and is benign. The above frequency expansion confines the validity of Eqs (9.11, 9.13) to coarse temporal resolutions, for which a relaxing mode vanishes, but not an exploding one. Only Eq (9.13) can be correct. Because of an analogous instability,  $H^M \sim e^{t/\bar{\mu}^m\alpha}$ , the proper magnetic constitutive relation is

$$\mathbf{H}^M = \mathbf{B}/\bar{\mu}^m + \alpha\dot{\mathbf{B}}. \quad (9.14)$$

Given Eq (9.13,9.14), the fields  $D, B$  appear the simple, and  $E^M, H^M$  the composite, quantities – and presumably  $D$  is even,  $B$  odd, while  $E^M, H^M$  lack a unique parity. In fact, the reason for taking  $D$  as even is just as persuasive as taking  $E^M$ , because neither the algebraic manipulations (defining  $d$  from  $e, \rho_2$ ), nor the ensuing spatial averaging could possibly have altered  $D$ 's parity: Eqs (9.7, 9.8) are as reversible as Eqs (9.5, 9.6).

There is nothing wrong with rewriting the microscopic Maxwell equations as Eqs (9.7, 9.8) and averaging them to obtain Eqs (9.9, 9.10). But being reversible, these are not yet the macroscopic Maxwell equations. In fact, the actual reason dissipative terms appear is because the constitutive relations,  $\tilde{D} = \varepsilon(\omega)\tilde{E}^M$  and  $\tilde{H}^M = \tilde{B}/\mu^m(\omega)$ , close the Maxwell equations, rendering the dynamics of  $P, M$  implicit. Eliminating fast dynamic variables to consider the low-frequency regime is a consequential step, which breaks the connections  $\mathbf{E}^M = \langle \mathbf{e} \rangle$ ,  $\mathbf{D} = \langle \mathbf{e} + \mathbf{p} \rangle$ ,  $\mathbf{B} = \langle \mathbf{b} \rangle \dots$ , established by coarse-graining. Being a consequence of locality and charge conservation (see below), the macroscopic Maxwell equations are always valid, hence necessarily devoid of specifics. One may conceivably arrive at them with varying constitutive relations, implying differently defined fields. However,

the proper fields are the ones that also enter the Poynting vector, the Maxwell stress tensor, and the macroscopic Lorentz force,

$$\mathbf{f}_{\text{ML}} = \rho_e \mathbf{E}^M + \mathbf{j}_e \times \mathbf{B}. \quad (9.15)$$

On a more basic level, one needs to be aware that the whole idea of averaging microscopic equations of motion to obtain irreversible, macroscopic ones is flawed [14]. The two concepts, • entropy as given by the number of available microstates and • paths in phase space connecting these microstates in a temporal order determined by equations of motion are quite orthogonal. Asking how many microstates there are for given energy, irrespective of how these states are arrived at, obviously implies the irrelevance of paths, hence of equations of motion. One reason for this is the fact that tiny perturbations suffice for the system to switch paths which – in any realistic, chaotic system – deviate exponentially from each other. Frequently, the fact that macro- and microdynamics are disconnected is obvious. For instance, irrespective of how energy is being transferred microscopically, and by which particles – classical or quantum mechanical, charged or neutral – temperature always satisfies a diffusion equation (assuming no spontaneously broken gauge symmetry such as in superfluid helium is present). Although the micro- and macro-electrodynamics appear connected, their shared structure is the result of locality and charge conservation, not an indication that one is the average of the other.

Turning now to macroscopic electromagnetic forces, it is tempting to write it as  $\langle \mathbf{f}_{\text{L}} \rangle = \langle \rho_e \mathbf{e} + \mathbf{j}_e \times \mathbf{b} \rangle$ . Yet this formula is of little practical value, as we do not usually have the detailed information that the microscopically accurate fields  $\rho_e, \mathbf{j}_e, \mathbf{e}, \mathbf{b}$  represent. The macroscopic Lorentz force of Eq (9.15) is obviously different from  $\langle \mathbf{f}_{\text{L}} \rangle$ , even if one assumes that one may indeed identify  $\langle \mathbf{e} \rangle, \langle \mathbf{b} \rangle$  with  $\mathbf{E}^M, \mathbf{B}$ , as  $\langle \rho_e \mathbf{e} \rangle \neq \langle \rho_e \rangle \langle \mathbf{e} \rangle$  (similarly for  $\langle \mathbf{j}_e \times \mathbf{b} \rangle$ ). This difference is frequently taken to be  $P_i \nabla E_i^M$  in the electric, and  $M_i \nabla H_i^M$  in the magnetic case. (Summation over repeated indices is always implied.) Both are referred to as the Kelvin force, with a derivation that presumes the dilute limit of small polarization: First, one calculates the force exerted by an electric field  $\mathbf{e}$  on a single dipole. Next, one assumes that the dipoles in the medium are too far apart to interact and feed back to the field, so the total force density is simply the sum of the forces exerted on all the dipoles in a unit volume, or  $p_i \nabla e_i$ . Without any feedback, the microscopic field is both the applied and the average field,  $e_i = E_i^M$ . And the Kelvin force is:  $\langle p_i \nabla E_i^M \rangle = \langle p_i \rangle \nabla E_i^M \equiv P_i \nabla E_i^M$  – though one should keep in mind that  $P_i \nabla E_i^M \approx P_i \nabla D_i = P_i \nabla (E_i^M + P_i)$ , as  $P_i$  is small in a dilute system.

Facing all these difficulties with averaging microscopic quantities, it is a relief to remember that thermodynamics works exclusively on the macroscopic level, deriving expressions and equations from general principles, without reference to the microscopic ones. This is what we shall consider from now on.

## 9.2.2 The Key Role of Locality

Locality, a key concept of physics, is similarly relevant to subjects far beyond: Market economy and evolution theory use local rules among individuals – contracts or the fight for survival – to create socio-economic and biological patterns. Conversely, planned economy and creationism rely on distant actions.

At the heart of the Maxwell equations lies locality. To understand this, one needs to realize that the Maxwell equations may be seen as part of the hydrodynamic theory of condensed systems. If the system is a neutral fluid, three locally conserved densities serve as variables: energy, mass and momentum. If charges are present, it may appear obvious that this conserved quantity is to be included as an additional variable, yet exactly this would violate locality – hence the need to introduce fields. Consider first the microscopic case.

Taking the charge density  $\rho_e(\mathbf{r}, t)$  as a variable, the change in field energy density is  $\phi d\rho_e$ , with the Coulomb potential  $\phi$  depending not only on the local  $\rho_e$ , but on  $\rho_e$  everywhere. Hence, the associated energy  $\phi d\rho_e$  is not localizable, and  $\rho_e$  not a variable of a local theory. Taking instead the electric field  $\mathbf{e}(\mathbf{r}, t)$  as variable, the energy density is  $\frac{1}{2}e^2$ , an unambiguously local expression. (A preference for one of the two energy densities does not preclude the equality of their spatial integrals.) The Coulomb force, with  $\rho_e$  as its variable, acts from the distance; the Lorentz force, expressed in  $\mathbf{e}$  (and  $\mathbf{b}$ ), is local and retarded. Conspicuously,  $\mathbf{e}$  remains partially indeterminated for  $\rho_e = \nabla \cdot \mathbf{e}$  given. Yet this is what enables  $\mathbf{e}(\mathbf{r}, t)$  to travel in a wave packet – even while the charge  $\rho_e(\mathbf{r}, t)$  (the acceleration of which in the past created the wave packet) is stationary again. A local description clearly exacts the price of more variables.

Introducing the magnetic  $\mathbf{b}$ -field, via  $\nabla \cdot \mathbf{b} = 0$ , ensures local conservation of energy and momentum in vacuum: The field energy,  $\frac{1}{2}(e^2 + b^2)$ , satisfies a continuity equation. The associated current is the Poynting vector  $c \mathbf{e} \times \mathbf{b}$  which, being the density of field momentum, is itself conserved. If an electron is present, field energy and momentum are no longer conserved, but the total energy and momentum of field and electron are, with the Lorentz force expressing the momentum's rate of exchange between them. With  $\rho_e$  as variable, it is not possible to uphold local conservation of energy and momentum: Giving electromagnetism its local description is arguably the actual achievement of Maxwell's creative genius.

This understanding not only remains valid for the macroscopic case, it is indispensable. Starting with  $\rho_e$ , the conserved, slowly varying charge density, we define a native macroscopic field  $\mathbf{D}$  via  $\nabla \cdot \mathbf{D} \equiv \rho_e$ , which is (same as  $\rho_e$ ) even under time reversal. The relation between  $\mathbf{D}$  and  $\rho_e$  is the same as that between  $\mathbf{e}$  and  $\rho_e$  – only with  $\mathbf{D}$  as variable is it possible to construct a local theory. A further field variable, now odd, is introduced via  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ . This exhausts locality as input, and the next task is to derive the equations of motion for  $\mathbf{D}$  and  $\mathbf{B}$ , or the temporal Maxwell equations (9.10).

### 9.2.3 Electro- and Magnetostatics

We denote the locally conserved total energy density as  $u$ , taking as its variables the entropy density  $s$ , mass density  $\rho$  and the fields  $\mathbf{D}, \mathbf{B}$ ,

$$du = Tds + \mu d\rho + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}. \quad (9.16)$$

The conjugate fields  $\mathbf{E} \equiv \partial u / \partial \mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H} \equiv \partial u / \partial \mathbf{B}$  are defined in exact analogy to the temperature  $T \equiv \partial u / \partial s$ , or the chemical potential  $\mu \equiv \partial u / \partial \rho$ . As  $T$  and  $\mu$ , the fields  $\mathbf{E}, \mathbf{H}$  are real functions of  $s, \rho, \mathbf{D}, \mathbf{B}$ . We do not assume that  $\mathbf{E}, \mathbf{H}$  are necessarily equal to the Maxwell fields,  $\mathbf{E}^M, \mathbf{H}^M$  of Eq (9.10). In equilibrium, the entropy  $\int s d^3r$  is maximal. And its variation with respect to  $D, B, u, \rho$  vanishes,

$$\int d^3r \{ \delta s - [\alpha \delta u - \beta \delta \rho - A \delta \nabla \cdot \mathbf{B} + \phi \delta (\nabla \cdot \mathbf{D} - \rho_\epsilon)] \} = 0. \quad (9.17)$$

The two constants  $\alpha, \beta$  and the two functions  $A(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r})$  are Lagrange multipliers. The former ensure conservation of energy and mass,  $\delta \int u d^3r, \delta \int \rho d^3r = 0$ ; the latter the validity of Eqs (9.9). Inserting Eq (9.16) for  $\delta s$ , this expression breaks down into a sum of four terms, each vanishing independently. The first two are

$$\int d^3r (T^{-1} - \alpha) \delta u = 0, \quad \int d^3r (\mu/T - \beta) \delta \rho = 0.$$

As  $\delta u, \delta \rho$  are arbitrary, the temperature  $T = 1/\alpha$  and the chemical potential  $\mu = \beta/\alpha$  are constants. After a partial integration, with all fields vanishing at infinity, the third term in the sum reads

$$\int d^3r [-\mathbf{H} + \nabla \cdot A(\mathbf{r})] \cdot \delta \mathbf{B} = 0,$$

or  $\nabla \times \mathbf{H} = 0$ . With  $\delta \rho_\epsilon = 0$ , the fourth term is

$$\int d^3r [\mathbf{E} + \nabla \phi(\mathbf{r})] \cdot \delta \mathbf{D} = 0,$$

implying  $\nabla \times \mathbf{E} = 0$ . Summarizing, the conditions for equilibrium are

$$\nabla T = 0, \quad \nabla \mu = 0, \quad \nabla \times \mathbf{E} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{H} = 0. \quad (9.18)$$

Comparing the last two equations to (9.10), we see that in equilibrium,<sup>4</sup>

$$\mathbf{H}^M = \mathbf{H}, \quad \mathbf{E}^M = \mathbf{E}. \quad (9.19)$$

<sup>4</sup>We have  $\nabla \times \mathbf{H} = 0$  in Eq (9.18), instead of  $\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_\epsilon/c$ , because electric currents are dissipative and vanish in equilibrium. Only for superconductors, capable of sustaining currents in equilibrium, is the latter the proper condition. To derive it, more variables are needed than have been included in Eq (9.16). A frame-independent version of this *superfluid thermodynamics* was derived recently and employed to consider the London moment [15]: If a superconductor rotates with  $\Omega$ , it maintains the field  $B = 2mc\Omega/e$  in the bulk, instead of expelling it. Notably,  $m$  is the bare mass of the electron and  $e$  its charge. This is a rare instance in physics that the ratio of two macroscopic quantities,  $B/\Omega$ , is given by fundamental constants.

This demonstrates that the static Maxwell equations have the same physical origin as the constancy of temperature or chemical potential – they result from the entropy being maximal in equilibrium. Note that once Eqs (9.18) are given, the associated boundary conditions ensure that the four thermodynamically introduced fields  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  may be measured in an adjacent vacuum.

If the system under consideration is a conductor, the local density is not constant,  $\delta\rho_\epsilon \neq 0$ , though the total charge is,  $\delta \int \rho_\epsilon d^3r = 0$ . This implies  $\phi(\mathbf{r})$  is constant, hence  $\mathbf{E} = -\nabla\phi = 0$ . In other words, the entropy may be further increased by redistributing the charge and becomes maximal for  $\mathbf{E} = 0$ .

A linear medium is given by expanding  $u$  to second order in the fields,

$$u = u_0 + \frac{1}{2}(D^2/\bar{\epsilon} + B^2/\bar{\mu}^m), \quad (9.20)$$

implying the constitutive relations,  $\mathbf{E} \equiv \partial u/\partial \mathbf{D} = \mathbf{D}/\bar{\epsilon}$ ,  $\mathbf{H} \equiv \partial u/\partial \mathbf{B} = \mathbf{B}/\bar{\mu}^m$ . (Terms linear in  $D, B$  vanish in Eq (9.20), because  $u - u_0$  is positive definit).

This eye-popping, purely macroscopic approach to electrodynamics, convincingly proving that electro- and magnetostatics are part of thermodynamics, is fundamentally different from the usual coarse-graining procedure. It can be found in § 18 of [11], though the sections's title is so ill-chosen, that it actually serves to hide the subject. The authors express some reservations there, cautioning that the calculation may be questioned, as non-physical fields ( $\nabla \times \mathbf{E}$ ,  $\nabla \times \mathbf{H} \neq 0$ ) were used to vary the entropy. We believe that this objection is quite unfounded: Off equilibrium, for  $\dot{\mathbf{B}}, \dot{\mathbf{D}} \neq 0$ , the quantities  $\nabla \times \mathbf{E}$ ,  $\nabla \times \mathbf{H}$  are indeed finite, und healthily physical.

## 9.2.4 Electrodynamics and Dissipation

Off equilibrium, the fields  $\mathbf{D}, \mathbf{B}$  vary with time. Remarkably, the structure of the temporal Maxwell equations is completely determined by charge conservation: With  $\frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{B} = \nabla \cdot \dot{\mathbf{B}} = 0$ , the field  $\dot{\mathbf{B}}$  must be given as the curl of another field. Call it  $-c\mathbf{E}^M$  and we have  $\dot{\mathbf{B}} = -c\nabla \times \mathbf{E}^M$ . Analogously, with  $\nabla \cdot \dot{\mathbf{D}} = \dot{\rho}_\epsilon = -\nabla \cdot \mathbf{j}_\epsilon$ , the field  $\dot{\mathbf{D}} + \mathbf{j}_\epsilon$  may also be written as the curl of something, or  $\dot{\mathbf{D}} + \mathbf{j}_\epsilon = c\nabla \times \mathbf{H}^M$ . With Eq (9.19) in mind, we write

$$\mathbf{E}^M = \mathbf{E} + \mathbf{E}^D, \quad \mathbf{H}^M = \mathbf{H} + \mathbf{H}^D, \quad (9.21)$$

where  $\mathbf{E}^D, \mathbf{H}^D = 0$  in equilibrium. Deriving the explicit expressions for  $\mathbf{E}^D, \mathbf{H}^D$  needs to invoke the Onsager force-flux relation, and will be given in section 9.3. Here, we present a simple, intuitive argument, excluding conductors: Since equilibrium is defined by the vanishing of  $\nabla \times \mathbf{E}$ ,  $\nabla \times \mathbf{H}$ , cf. Eqs (9.18), the dissipative fields  $\mathbf{E}^D$  and  $\mathbf{H}^D$  will depend on these two vectors such that all four vanish simultaneously. Assuming an isotropic medium, the two pairs of axial and polar vectors will to lowest order be proportional to each other,

$$\mathbf{E}^D = \beta c \nabla \times \mathbf{H}, \quad \mathbf{H}^D = -\alpha c \nabla \times \mathbf{E}. \quad (9.22)$$

Together with (9.16, 9.21), Eqs (9.22) are the nonlinearly valid, irreversible constitutive relations. Assuming weak fields and neglecting magnetic dissipation, ie. Eq (9.20) and  $\alpha = 0$ , they reduce to  $\mathbf{E} = \mathbf{D}/\bar{\epsilon}$  and  $\mathbf{E}^D = \beta\dot{\mathbf{D}}$ . Conversely, we have  $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\bar{\mu}^m$  and  $\mathbf{H}^D = \alpha\dot{\mathbf{B}}$  for  $\beta = 0$ , both the same as Eqs (9.13, 9.14).

We consider the relaxation of the magnetization  $\dot{M} = -(M - M^{eq})/\tau$  to estimate the size of the coefficient  $\alpha$ . In Fourier space, we have  $(1 - i\omega\tau)M = M^{eq}$ , or for small frequencies,  $M = (1 + i\omega\tau)M^{eq}$ . This implies  $M = M^{eq} - \tau\dot{M}^{eq} = M^{eq} - \tau(\partial M^{eq}/\partial B)\dot{B}$ . Inserting this into  $H^M = B - M = B - M^{eq} + \tau(dM^{eq}/dB)\dot{B}$ , and identifying  $B - M^{eq}$  as  $H$ , we find

$$\alpha = \tau(\partial M^{eq}/\partial B) \rightarrow \tau\chi/(1 + \chi), \quad (9.23)$$

and analogously,  $\beta = \tau(\partial P^{eq}/\partial D)$ . The sign  $\rightarrow$  holds for linear constitutive relation, where  $\chi = M/H$  is the magnetic susceptibility.

### 9.3 Electrodynamics Including Dissipation

Turning now to dynamics and off-equilibrium phenomena, we first note that there are two types of theories: the high-resolution theory for a low density system, with at most one particle per infinitesimal volume element (or per grain, as in photographs); and the low resolution theory for a high density system, with many particles per grain. The microscopic Maxwell equations and the Newtonian equation of motion (including the Lorentz force) belong to the first type. There are no hidden charges, polarization or magnetization here, and we know the whereabouts of every single particle. The second type includes the macroscopic Maxwell equations, or any thermodynamic and hydrodynamic theories. The problems about dissipation and the coarse-grained electromagnetic force arise here.

We shall consider three systems with increasing densities, to be accounted for by theories of decreasing resolution and growing complexities: The first system (section 9.3.1) is a dilute gas of charged particles, well accounted for by the Newtonian equation of motion and the microscopic Maxwell equations. The next system (section 9.3.2) is a slightly dissociated liquid of particles possessing negligible electric and magnetic dipole moments. So there are many neutral particles, but at most one charge carrier, per grain. The appropriate theory here is of a mixed type, a combination of the hydrodynamic theory and the microscopic Maxwell equations. The first accounts for all particles, the latter for the spatially slowly varying field, produced by the charge carriers that are few and far apart. Finally, in section 9.3.3, we consider a dense system possessing dipole moments and hidden sources, which needs to be accounted for by the genuinely low-resolution, hydrodynamic-type Maxwell theory that is our goal to derive and consider in details. The advantage of this successive approach is, finding the more complicated expressions in the dense medium is rendered very much simpler and

transparent by the considerations of the previous two dilute systems – but we do not, even loosely, derive one from the other.

### 9.3.1 Rarefied Plasmas

The microscopic Maxwell equations (9.5, 9.6) account for the time evolution of the finely resolved fields  $\mathbf{e}$  and  $\mathbf{b}$  for given sources, the electric charge density and its current; while the feedback of the fields on the motion of the sources is given by the Newtonian equation of motion,

$$m^\alpha \dot{\mathbf{v}}^\alpha = q^\alpha (\mathbf{e} + \mathbf{v}^\alpha \times \mathbf{b}/c), \quad (9.24)$$

one for each particle  $\alpha$ . Eqs (9.5, 9.6, 9.24) represent a closed theory, frequently rather too detailed but conceptually simple. However, it does contain a notational inconsistency: The Maxwell equations are an Euler type theory, accounting for the time evolution of fields at a given point in space, while the Newtonian equation is of the Lagrange type, which concentrates on a given particle. (So the term  $\mathbf{j}_e = \rho_e \mathbf{v}$  in Eq (9.6) denotes the electric current at a space point, while  $\mathbf{v}^\alpha$  in Eq (9.24) is the velocity of particle  $\alpha$ .) As only the Euler formulation lends itself to a reduction of the resolution, we shall first find the Euler version of Eq (9.24), with a resolution high enough that each grain contains at most one particle. (This theory is meant as a starting point, to clarify a few concepts important for the more complex theories of the following chapters. So we shall simply discard the possibility that even in a rarefied gas, two particles will occasionally come close to each other.)

#### The Eulerian Newtonian Equation

Taking the volume of the grain as  $V_G$ , we may identify its velocity, mass and charge with that of the particle occupying it at a given instance, and take all three to be zero if there is no particle:  $\mathbf{v}^\alpha \rightarrow \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ ,  $m^\alpha/V_G \rightarrow \rho(\mathbf{r}, t)$ ,  $q^\alpha/V_G \rightarrow \rho_e(\mathbf{r}, t)$ , defining three highly discontinuous fields. After some very moderate coarse-graining rendering these fields differentiable, the many Newtonian equations of motion reduce to one field equation,

$$\rho \frac{d}{dt} \mathbf{v} \equiv \rho [\dot{\mathbf{v}} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}] = \rho_e (\mathbf{e} + \mathbf{v} \times \mathbf{b}/c). \quad (9.25)$$

It is now essential to include the continuity equation,

$$\dot{\rho} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (9.26)$$

which in the Lagrange version is implicit, nearly incidentally contained in the fact that one does not lose any of the many equations (9.24). The energy and momentum density are respectively,

$$u^M = \rho(c^2 + v^2/2), \quad \mathbf{g}^M = \rho \mathbf{v}, \quad (9.27)$$

where the energy comprises of the rest energy and the (non-relativistic) kinetic energy. Employing Eqs (9.25, 9.26), we find

$$\dot{u}^M + \nabla \cdot \mathbf{Q}^M = \mathbf{j}_e \cdot \mathbf{e}, \quad (9.28)$$

$$\dot{g}_i^M + \nabla_k \Pi_{ik}^M = (\rho_e \mathbf{e} + \mathbf{j}_e \times \mathbf{b}/c)_i, \quad (9.29)$$

$$\mathbf{Q}^M = u^M \mathbf{v}, \quad \Pi_{ik}^M = g_i^M v_k. \quad (9.30)$$

## The Field Contributions

The field contribution to the energy and momentum density are

$$u^F = \frac{1}{2}(e^2 + b^2), \quad \mathbf{g}^F = \mathbf{e} \times \mathbf{b}/c. \quad (9.31)$$

From the Maxwell equations (9.5, 9.6) we deduce

$$\dot{u}^F + \nabla \cdot \mathbf{Q}^F = -\mathbf{j}_e \cdot \mathbf{e}, \quad \mathbf{Q}^F = c \mathbf{e} \times \mathbf{b}, \quad (9.32)$$

$$\dot{g}_i^F + \nabla_k \Pi_{ik}^F = -(\rho_e \mathbf{e} + \mathbf{j}_e \times \mathbf{b}/c)_i, \quad (9.33)$$

$$\Pi_{ik}^F = (e^2 + b^2 - u^F) \delta_{ik} - e_i e_k - b_i b_k. \quad (9.34)$$

Note the relationship  $\mathbf{g}^F = \mathbf{Q}^F/c^2$ . This is far from accidental and derives from the symmetry of the relativistic energy-momentum 4-tensor,  $\Pi_{\alpha\beta}^F = \Pi_{\beta\alpha}^F$ , because  $c g_k^F = \Pi_{k4}^F$ ,  $Q_k^F/c = \Pi_{4k}^F$ . Less formally,  $\mathbf{g}^F = \mathbf{Q}^F/c^2$  may also be seen as field angular momentum conservation for  $\rho_e \rightarrow 0$ . The angular momentum density  $\ell^F \equiv \mathbf{r} \times \mathbf{g}^F$  is a locally conserved quantity in neutral systems. Rewriting Eq (9.33) (with  $\rho_e \rightarrow 0$ ) as  $\partial \ell_i^F / \partial t + \nabla_m (\varepsilon_{ijk} r_j \Pi_{km}^F) = \varepsilon_{ijk} \Pi_{kj}^F$ , we observe that the angular momentum  $\ell_i^F$  satisfies a continuity equation only if the stress tensor is symmetric. Although this argument seems to require merely the symmetry of the momentum 3-tensor,  $\Pi_{ik}^F = \Pi_{ki}^F$ , a nonvanishing  $\Pi_{k4}^F - \Pi_{4k}^F$  in one inertial system will foul up the symmetry of the 3-tensor in other systems, as the antisymmetric parts of any 4-tensors mix in a Lorentz transformation. Yet angular momentum is conserved in every inertial system.

Since this reasoning is so general, it also holds for the material part,  $\mathbf{g}^M = \mathbf{Q}^M/c^2$ . Hence the expression for the momentum density is in fact  $\mathbf{g}^M = \rho \mathbf{v} [1 + v^2/(2c^2)]$ , cf Eqs (9.27, 9.30) – though we are quite justified to neglect the second term in the nonrelativistic limit. Later, when we have no prior knowledge of the form of the momentum density, we shall deduce it from that of the energy flux, as angular momentum is also conserved in dense systems.

We register the fact that while the expression for the energy density  $u^F = \frac{1}{2}(e^2 + b^2)$  is a genuine input – independent of and in addition to, the Maxwell equations, the formula  $\mathbf{g}^F = \mathbf{e} \times \mathbf{b}/c$  is not, since  $\mathbf{Q}^F$  is given once  $u^F$  is. Moreover, since Eq (9.33) then follows from the Maxwell equations, and because total momentum is conserved, the Lorentz force is a result as well.

## Energy and Momentum Conservation

The preceding two sections allow the simple and noteworthy conclusion that our starting equations imply local conservation of total energy, momentum and angular momentum in the presence of charge,  $\rho_e \neq 0$ . Taking  $u \equiv u^F + u^M$  and  $\mathbf{g} \equiv \mathbf{g}^F + \mathbf{g}^M$ , we find

$$\dot{u} + \nabla \cdot \mathbf{Q} = 0, \quad \dot{g}_i + \nabla_k \Pi_{ik} = 0, \quad (9.35)$$

$$\Pi_{ik} = \Pi_{ki} = \Pi_{ik}^F + \Pi_{ik}^M, \quad \mathbf{Q} = \mathbf{Q}^F + \mathbf{Q}^M, \quad (9.36)$$

$$\mathbf{Q}/c^2 = \mathbf{g} \approx \rho \mathbf{v} + \mathbf{e} \times \mathbf{b}/c. \quad (9.37)$$

These results have been collected here because local conservation of these quantities is always true, independent of the above derivation tailored to a dilute and finely resolved system. So we may use them as input next.

### 9.3.2 Weakly Dissociated Liquids

Now we consider a dense macroscopic system in its hydrodynamic regime: To the above gas of dilute charge carriers we add a dense system of neutral particles with vanishing electric and magnetic dipole moments. This is still a comparatively simple system, as the highly resolving, vacuum Maxwell equations (9.5, 9.6) remain valid – and with them all the equations under the title “The Field Contributions,” including the expressions on field energy and field momentum. The other equations concerning the material contributions, under the title *The Eulerian Newtonian Equation*, must be modified. These are now accounted for by three smooth and slowly varying hydrodynamic variables: the coarse-grained densities of mass, energy and momentum  $\langle \rho \rangle$ ,  $\langle u^M \rangle$ ,  $\langle \mathbf{g}^M \rangle$ , while the entropy density  $s$ , being a function of these variables, is not independent. (The coarse-graining brackets are dropped below to keep the notation simple.)

#### The Material Contributions

We first consider the hydrodynamic theory of a neutral, isotropic liquid. It consists of continuity equations for the densities of mass, energy, momentum:  $\rho, u^M, \mathbf{g}^M$ , and a balance equation for the entropy  $s$ , with a source term  $R^D/T$ ,

$$\dot{\rho} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{f} = R^D/T, \quad (9.38)$$

$$\dot{u}^M + \nabla \cdot \mathbf{Q}^M = 0, \quad \dot{g}_i^M + \nabla_k \Pi_{ik}^M = 0. \quad (9.39)$$

The fluxes  $\mathbf{j}, \mathbf{f}, \mathbf{Q}^M, \Pi_{ik}^M$  and the entropy production  $R^D$  are not yet specified and need to be determined. As we retrace how they are derived [16], we learn to use the same method to set up the equations for our third system, to derive the hydrodynamic Maxwell theory.

The present theory is in two points fundamentally different from the previous one. First, dissipative terms appear in the equations of motion, breaking their time-reversal symmetry. These will be marked by a superscript  $D$ . Second is our ignorance of the explicit form of  $u^M$ , the material energy. Nevertheless,  $\mathbf{g}^M = \rho \mathbf{v}$  remains an excellent approximation, because the energy flux  $\mathbf{Q}^M$  is still dominated by the term  $c^2 \rho \mathbf{v}$ , accounting for the transport of rest energy, cf Eqs (9.27, 9.30). In nonrelativistic physics, it is not customary to include the rest energy in  $u^M$ . This represents a shift to a different set of conserved quantities: from  $u^M, \rho$  to  $\bar{u}^M = u^M - \rho c^2, \rho$ , implying  $\bar{\mathbf{Q}}^M = \mathbf{Q}^M - c^2 \rho \mathbf{v}$ . This changes the link between the momentum density and the energy flux to  $\mathbf{g}^M = \bar{\mathbf{Q}}^M / c^2 + \rho \mathbf{v} \approx \rho \mathbf{v}$ . We follow this convention, but drop the bar, from here on.

To compensate for our ignorance of  $u^M$ , we resort to thermodynamics. Assuming that the energy is a function of  $s$  and  $\rho$  in the rest frame of the liquid (denoted by the subscript  $_0$ ), we write

$$du_0^M = \frac{\partial u_0^M}{\partial s} ds + \frac{\partial u_0^M}{\partial \rho} d\rho \equiv T ds + \mu_0 d\rho. \quad (9.40)$$

In a liquid with a finite velocity  $\mathbf{v}$ , we have  $u^M = u_0^M + (\mathbf{g}^M)^2 / 2\rho$ . Because  $d[(\mathbf{g}^M)^2 / 2\rho] = \mathbf{v} \cdot d\mathbf{g}^M - \frac{1}{2}v^2 d\rho$ , Eq (9.40) is generalized to

$$du^M = T ds + \mu d\rho + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{g}^M, \quad (9.41)$$

where  $\mu = \mu_0 - \frac{1}{2}v^2$  is the lab-frame chemical potential.

Taking the time derivative of Eq (9.41),  $\dot{u}^M = T\dot{s} + \mu\dot{\rho} + \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{g}}^M$ , we have a relation which Eqs (9.38, 9.39) must identically satisfy – irrespective how  $u^M$  (and  $T, \mu, \mathbf{v}$ ) depend on  $s, \rho, \mathbf{g}^M$ . This is therefore a strong constraint, enough to unambiguously determine all the fluxes. (This approach is sometimes referred to as the “standard procedure,” see [13, 16]. It was first applied to electromagnetism in [2, 3] to derive the dissipative terms.) A remarkable result is that the fluxes are given in terms only of the variables and the conjugate variables appearing in Eq (9.41). Without an explicit expression for  $u^M$ , the equations clearly must be written in these general quantities, and we may take this observation as an indication that hydrodynamic theories contain only conservation laws and thermodynamics as input – the reason for its general validity.

Defined as the energy change if the volume changes at constant entropy and mass, the pressure  $P$  is related to the variables and conjugate variables of  $u^M$  via the Duhem-Gibbs (or Euler) relation,

$$\begin{aligned} P &\equiv -\partial(\int u_0^M d^3r) / \partial V = -u_0^M + Ts + \mu_0 \rho \\ &= -u^M + Ts + \mu \rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}^M. \end{aligned} \quad (9.42)$$

Specifying that one term in the momentum flux of Eq (9.39) is the pressure,  $\Pi_{ij}^M = P\delta_{ij} + \pi_{ij}$  (there is no loss of generality, as  $\pi_{ij}$  must now be determined),

we combine Eqs (9.41, 9.42) to obtain  $\nabla P = s\nabla T + \rho\nabla\mu + g_k^M\nabla v_k$ , and write  $\dot{u}^M = T\dot{s} + \mu\dot{\rho} + \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{g}}^M$  as

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{Q}^M &= \nabla_i(\mu j_i + T f_i + v_k \pi_{ik}) - (j_i - \rho v_i) \nabla_i \mu \\ &\quad - R^D - (f_i - s v_i) \nabla_i T - (\pi_{ik} - v_k g_i) v_{ik}, \end{aligned} \quad (9.43)$$

where  $v_{ik} \equiv \frac{1}{2}(\nabla_i v_k + \nabla_k v_i)$ . Postponing the question of uniqueness for a moment, we identify  $\dot{Q}_i^M = \mu j_i + T f_i + v_k \pi_{ik}$ , set  $f_i^D \equiv s v_i - f_i$ ,  $\Pi_{ik}^D \equiv v_k g_i - \pi_{ik}$ , and  $j_i - \rho v_i = 0$ , to obtain  $R^D = f_i^D \nabla_i T + \Pi_{ik}^D v_{ik}$ . (The dissipative mass current,  $j_i^D \equiv j_i - \rho v_i$ , is a relativistically small quantity that we shall neglect, see [17] and the footnote in section 9.3.2.) Identifying  $f_i^D$ ,  $\Pi_{ik}^D$  as the dissipative fluxes,  $\nabla_i T$ ,  $v_{ik}$  as the thermodynamic forces, we follow the Onsager prescription to take them as pairwise proportional [18], yielding heat conduction and the viscous stress,

$$\mathbf{f}_i^D = \kappa \nabla T, \quad \Pi_{ik}^D = 2\eta_1 v_{ik}^0 + \eta_2 v_{\ell\ell} \delta_{ik}, \quad (9.44)$$

where  $v_{ij}^0 \equiv v_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}v_{\ell\ell}$ . Clearly, all fluxes have now been determined, especially  $f_i = s v_i - f_i^D$  and  $\Pi_{ik}^M = P\delta_{ik} + v_k g_i - \Pi_{ik}^D$ . Without the dissipative terms, the energy and momentum flux are  $Q_i^M = (u^M + P)v_i$ ,  $\Pi_{ik}^M = g_i^M v_k + P\delta_{ik}$ , and the only difference to Eqs (9.30) is the pressure  $P$ . This and the dissipative terms are the indicators for a dense and interacting system.

The question remains whether the conclusion we draw from Eq (9.43) is unique. The answer is yes, because all terms must be written such that they can be assigned to one of two groups. Either it is the divergence of something, then it belongs to the energy flux  $\mathbf{Q}^M$ ; or it vanishes in equilibrium, like  $\nabla_i T$ ,  $v_{ij}$ , then it is part of  $R^D$ . For instance, the term  $T\dot{s} = -T\nabla_i f_i + \dots$  must be written as  $f_i \nabla_i T - \nabla_i(T f_i)$ , with the first term contributing to  $R^D$ , and the second to  $\mathbf{Q}^M$ . All terms in Eq (9.43) clearly belong to one of the two groups, and there is no possibility to change them such that this feature is maintained.

## The Field-Dependent Contributions

Next, we consider finite electric charges and currents. Collecting all terms derived above, and adding the ones that become finite with  $\rho_e, \mathbf{j}_e$ , we have

$$\dot{\rho} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad \dot{s} + \nabla \cdot (s \mathbf{v} - \mathbf{f}^D) = R^D/T, \quad (9.45)$$

$$\dot{u}^M + \nabla_i [(u^M + P)v_i - T f_i^D - v_k \Pi_{ik}^D] = \mathbf{j}_e \cdot \mathbf{e}, \quad (9.46)$$

$$\dot{g}_i^M + \nabla_k (P\delta_{ik} + g_i^M v_k - \Pi_{ik}^D) = (\rho_e \mathbf{e} + \mathbf{j}_e \times \mathbf{b}/c)_i, \quad (9.47)$$

$$R^D = f_i^D \nabla_i T + \Pi_{ik}^D v_{ik} + (\mathbf{j}_e - \rho_e \mathbf{v}) \cdot \mathbf{e}_0. \quad (9.48)$$

The right sides of Eqs (9.46, 9.47) have the given form because the source terms of Eqs (9.32, 9.33) remain unchanged, and summing up the respective right sides must yield nil, as in Eqs (9.35), such that total energy and momentum remain conserved. The third term in  $R^D$  of Eq (9.48) goes beyond the sum of microscopic

Maxwell equations and the hydrodynamics of neutral fluids. It needs to be derived. The reason for this term is,  $\mathbf{j}_e$  is no longer given by  $\rho_e \mathbf{v}$  as in section 9.3.1, because  $\mathbf{v}$  is now the velocity of a volume element containing many particles. Given a finite electric field,  $\mathbf{e}_0 = \mathbf{e} + \mathbf{v} \times \mathbf{b}/c$ , in the rest frame of the volume element, electric charge carriers will move with respect to this volume. This is indeed what we obtain starting from Eq (9.48), identifying  $\mathbf{j}_e - \rho_e \mathbf{v}$  as the rest-frame current,  $\mathbf{e}_0$  as the thermodynamic force, and taking them as proportional,

$$(\mathbf{j}_e - \rho_e \mathbf{v})_i \equiv (\mathbf{j}_e^D)_i = \sigma_{ij}(\mathbf{e} + \mathbf{v} \times \mathbf{b}/c)_j, \quad (9.49)$$

where  $\sigma_{ij} = \sigma_{\parallel} b_i b_j + \sigma_{\perp}(\delta_{ij} - b_i b_j) + \sigma_H \varepsilon_{ijk} b_k$ , with  $\sigma_{\parallel}, \sigma_{\perp}$  being the conductivity along and perpendicular to  $\mathbf{b}$ , and  $\sigma_H$  accounting for the Hall effect.

Now, we derive the third term in  $R^D$ , Eq (9.48), by taking the temporal derivative of Eq (9.41),  $\dot{u}^M = T\dot{s} + \mu\dot{\rho} + \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{g}}^M$ , finding  $\nabla_i Q_i^M = -R^D + \mathbf{e} \cdot \mathbf{j}_e - \mathbf{v} \cdot (\rho_e \mathbf{e} + \mathbf{j}_e \times \mathbf{b}/c) \dots$ , where the second term is from  $\dot{u}^M$ , the third from  $\dot{\mathbf{g}}^M$ , and the dots denote terms not containing  $\mathbf{e}$  or  $\mathbf{b}$ . Combing them as  $\mathbf{j}_e(\mathbf{e} - \mathbf{b} \times \mathbf{v}/c) - \mathbf{e} \cdot \rho_e \mathbf{v} = (\mathbf{j}_e - \rho_e \mathbf{v})\mathbf{e}_0$ , because  $\mathbf{e} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{v}$ , we obtain  $\nabla_i Q_i^M = -R^D \dots + (\mathbf{j}_e - \rho_e \mathbf{v})\mathbf{e}_0$ . Because  $\mathbf{e}_0 = 0$  in equilibrium, the last term is part of  $R^D$ , concluding the proof.

Inserting  $\nabla P = s\nabla T + \rho\nabla\mu + g_j^M \nabla v_j$  and the first of Eq (9.45) into (9.47), we obtain an equation that will prove useful for later comparison,

$$\begin{aligned} \rho \frac{d}{dt} v_i + s \nabla_i T + \rho \nabla_i \mu + g_k^M \nabla_i v_k \\ = \nabla_k \Pi_{ik}^D + (\rho_e \mathbf{e} + \mathbf{j}_e \times \mathbf{b}/c)_i. \end{aligned} \quad (9.50)$$

Adding the Maxwell equations (9.5, 9.6), the system of equation is closed and the description complete. With  $\rho_e$  given by  $\nabla \cdot \mathbf{e}$ , and  $u^M$  by Eq (9.41), the independent variables are  $\rho, s, \mathbf{g}^M, \mathbf{e}, \mathbf{b}$ . Referred to as magneto-hydrodynamics, these are realistic equations, used for describing plasma at low frequencies [11]. Usually,  $\sigma_{\parallel}, \sigma_{\perp}$  are large, hence  $\rho_e, \mathbf{e}_0 = \mathbf{e} + \mathbf{v} \times \mathbf{b}/c$  negligibly small.

## The 2-field Theory

In the low-resolution theory of the next chapter, we shall be dealing with dense systems containing hidden charges and dipole moments. The obvious consequence is the appearance of four fields ( $\mathbf{E}, \mathbf{D}, \mathbf{B}, \mathbf{H}$ ) – replacing ( $\mathbf{e}, \mathbf{b}$ ) here. An equally important difference is the fact that (the possibility of an expansion notwithstanding) we no longer have a general expression for the field energy  $u^F$  – which was important for arriving at the right-side terms of Eqs (9.46, 9.47), especially the Lorentz force. In fact, it will not even be possible to separate the total, conserved energy density  $u$  into  $u^F$  and  $u^M$ , such that the former depends on the field variables alone, and the latter only on the material ones. In the simple example  $u = \tilde{u}(\rho, s) + \frac{1}{2} B^2 / \bar{\mu}^m(\rho, s)$ , the temperature  $T = \partial u / \partial s + \frac{1}{2} B^2 \partial(1/\bar{\mu}^m) / \partial s$  is a function of  $B$ , and  $H = B / \bar{\mu}^m$  depends on  $s$ . As a result, none of the variables or conjugate variables is unambiguously assigned to either field or material. (This

is the reason why attempts to divide the total, conserved momentum density  $\mathbf{g}$  into  $\mathbf{g}^M$  and  $\mathbf{g}^F$  is such a futile exercise, see the discussion in [2].)

Fortunately, neither the Lorentz force nor a division of  $u$  and  $\mathbf{g}$  into material and field contributions are necessary for deriving the hydrodynamic Maxwell theory. As a first step, we shall convince ourselves that the present theory can be equally well written in the variables  $u \equiv u^F + u^M$ ,  $\mathbf{g} \equiv \mathbf{g}^F + \mathbf{g}^M$ , such that the Lorentz force never appears. We do this by adding to the material equations the field contributions from 9.3.1, same as we did there, obtaining

$$\dot{u} + \nabla_i(Q_i^R - Q_i^D) = 0, \quad (9.51)$$

$$\dot{g}_i + \nabla_k(\Pi_{ik}^R - \Pi_{ik}^D) = 0, \quad (9.52)$$

$$\mathbf{Q}^R \equiv (Ts + \mu\rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}^M)\mathbf{v} + c\mathbf{e} \times \mathbf{b}, \quad (9.53)$$

$$\begin{aligned} \Pi_{ik}^R &\equiv g_i^M v_k - e_i e_k - b_i b_k + \delta_{ik} \times \\ &\quad (Ts + \mu\rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}^M - u + \mathbf{e}^2 + \mathbf{b}^2). \end{aligned} \quad (9.54)$$

$$\mathbf{g} = \mathbf{g}^M + \mathbf{e} \times \mathbf{b}/c = \rho\mathbf{v} + \mathbf{Q}^R/c^2. \quad (9.55)$$

The dissipative terms,  $\Pi_{ik}^D$  and  $Q_i^D \equiv T f_i^D + v_k \Pi_{ik}^D$ , remain as given above. Note  $\mathbf{Q}^D$  does not contribute to the total momentum density,<sup>5</sup> see Eq (9.55). The expression for  $du$  is obtained by adding the first of Eqs (9.31) to Eq (9.41),

$$du = Tds + \mu d\rho + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{g}^M + \mathbf{e} \cdot d\mathbf{e} + \mathbf{b} \cdot d\mathbf{b} \quad (9.56)$$

$$= Tds + \mu d\rho + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{g} + \mathbf{e}_0 \cdot d\mathbf{e} + \mathbf{b}_0 \cdot d\mathbf{b}. \quad (9.57)$$

Eq (9.57) is algebraically identical to Eq (9.56), because  $\mathbf{v} \cdot d(\mathbf{g}^M - \mathbf{g})c = -\mathbf{v} \cdot d(\mathbf{e} \times \mathbf{b}) = -(\mathbf{v} \times \mathbf{e}) \cdot d\mathbf{b} + (\mathbf{v} \times \mathbf{b}) \cdot d\mathbf{e}$ , where  $\mathbf{e}_0 \equiv \mathbf{e} + (\mathbf{v}/c) \times \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{b}_0 \equiv \mathbf{b} - (\mathbf{v}/c) \times \mathbf{e}$  are the respective rest frame fields.

Containing  $\rho, s, u, \mathbf{g}, \mathbf{e}, \mathbf{b}$  as variables, the new theory is given by the Maxwell equations (9.5, 9.6), the equations for mass and entropy (9.45), and all the displayed equations of this section. It is closed, complete and quite equivalent to the old one. We may refer to it as the “2-field” theory, and require that the genuinely low-resolution “4-field” theory reduces to it by setting  $\mathbf{E}^D, \mathbf{H}^D = 0$ , and

$$\mathbf{E} = \mathbf{D} \rightarrow \mathbf{e}, \quad \mathbf{H} = \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{b}, \quad (9.58)$$

implying also  $\mathbf{E}_0 = \mathbf{D}_0 \rightarrow \mathbf{e}_0, \mathbf{H}_0 = \mathbf{B}_0 \rightarrow \mathbf{b}_0$ .

<sup>5</sup>This is a subtle point. The quick argument is, as a variable,  $\mathbf{g}$  must not contain terms of different time-inversion parity. The more complete argument is, the existence of a finite  $\mathbf{Q}^D$  is in fact the result of subtracting the rest energy from the total – without which the dissipative energy flux vanishes identically. As shown in [17], there is a connection between this and the vanishing of the dissipative mass current,  $\mathbf{j}^D$ : Taking the mass, energy and total energy conservation as  $\dot{\rho} + \nabla_i(\rho v_i + j^D) = 0$ ,  $\dot{u} + \nabla_i(Q_i - Q_i^D) = 0$ ,  $\dot{u}^{tot} + \nabla_i \bar{Q}_i = 0$ , we have  $u^{tot} = u + \rho c^2$  and  $\bar{Q}_i = Q_i + \rho v_i c^2 = g_i c^2$ , with  $\bar{Q}_i^D = 0$ , or  $j_i^D c^2 - Q_i^D = 0$ . Because  $j_i^D = Q_i^D/c^2$  is a relativistically small quantity, it is usually neglected.

## Radiation Damping

Let us briefly address the old problem of radiation damping, which has created considerable confusion in some textbooks, with the result that a good number of physicists take it to be an indication for the inconsistency of the Maxwell theory. The basic physics of radiation damping is in fact given by the equations derived in 9.3.2, stating conservation of total energy and momentum. So it is an easy conclusion to draw that if a charged body's acceleration generates radiation, it will lack exactly the energy and momentum that is being carried away by the radiation. This is all we need to know about radiation damping, and there is no reason whatever why it is not consistently accounted for by the above equations.

The problems such as discussed in [1] arise from two sources: First and foremost, it is the usual yet unreasonable insistence to reduce the above derived set of differential equations to a term or two,  $\sim v, \ddot{v}$ , in the Newtonian equation of motion for the charged body. Failure of this oversimplified description is not connected to any inconsistencies of the Maxwell theory. Second, and less centrally, it also stems from the fruitless attempt to describe point charges employing the Maxwell theory – constructed to account for finite charge densities. Although electrons may well be infinitely small, one can at most criticize the Maxwell theory for not being realistic (in this extreme quantum limit), but not for being inconsistent.

### 9.3.3 The Hydrodynamic Maxwell Theory

The low-resolution, hydrodynamic Maxwell theory we are going to derive and consider is a fairly general one, valid for arbitrarily strong fields and nonlinear constitutive relations, with the medium moving and the electromagnetic field time-dependent. However, it is a local-equilibrium theory with a confined frequencies range. To go beyond it, additional, nonhydrodynamic variables such as magnetization and polarization need to be included.

#### Galilean versus Lorentz Transformation

Another constraint of the hydrodynamics Maxwell theory is that it is only non-relativistically valid, confined to small medium velocities,  $v \ll c$ . Unfortunately, the first-order Lorentz transformation is quite different from the Galilean transformation. For instance, with  $\nabla_0$  denoting the rest-frame spatial derivative, the former takes it to change as  $\nabla = \nabla_0 - \frac{1}{c^2} \mathbf{v} \partial_t$ , while the latter sees no difference,  $\nabla = \nabla_0$ . The Lorentz transformation is of course the fundamentally correct one. And we could, as a matter of principle, construct a fully covariant theory, and employ the theory expanded to linear order in  $v/c$ . This has in fact been done [19], but the result is unnecessarily complicated, and highly unpractical as an account for laboratory physics – there is simply no need to include relativis-

tic terms distinguishing  $\nabla_0$  from  $\nabla$  say in Eqs (9.38, 9.39). And the question remains whether the theory may be simplified in a consistent fashion.

The semi-macroscopic theory in section 9.3.2, on weakly dissociated liquids, has an easy way out. Because the material and field variables are cleanly separated there, we may simply employ the Galilean transformation for the material variables, and the Lorentz transformation for the field variables, applying the same dichotomy to  $\nabla$ , depending on what kind of variables it is applied to. This does not work for a dense, strongly interacting system, as it becomes quite impossible to distinguish field from material variables. For instance, since temperature or chemical potential are functions of  $s, \rho, \mathbf{B}$ , we would not know which transformation to prescribe for  $\nabla\mu = [\partial\mu/\partial\rho]\nabla\rho + [\partial\mu/\partial H]\nabla H + \dots$ .

Facing this dilemma, a practical solution is to assume true Galilean behavior, taking the variables of the two temporal Maxwell equations (9.10) as invariant,

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0, \quad \mathbf{B} = \mathbf{B}_0, \quad (9.59)$$

and its fluxes to transform as

$$\mathbf{E} \equiv \mathbf{E}_0 - (\mathbf{v}/c) \times \mathbf{B}, \quad \mathbf{H} \equiv \mathbf{H}_0 + (\mathbf{v}/c) \times \mathbf{D}. \quad (9.60)$$

(Compare this with the continuity equation (9.26), in which the density  $\rho$  is invariant, while the flux transforms as  $\mathbf{j} = \rho\mathbf{v} + \mathbf{j}_0$ .) As we shall presently see, this transformation maintains the form-invariance of the Maxwell equations. (See [20] for a thoughtful, more formal derivation.) As a result, the theory to be derived and considered is fully Galilean invariant. And one may convince oneself that all relevant terms from the covariant equations in [19] are included, with the excluded ones quite obviously numerically insignificant.

Unfortunately, there is one inconsistency. Starting from the rest-frame energy, Eq (9.16), to find the associated expression for an arbitrary frame, and requiring it to reduce to Eq (9.57) under the prescription of Eq (9.58), the only possibility is

$$du = Tds + \mu d\rho + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{g} + \mathbf{E}_0 \cdot d\mathbf{D} + \mathbf{H}_0 \cdot d\mathbf{B}, \quad (9.61)$$

where  $\mathbf{g}$  is the conserved total momentum density. The inconsistency is, this expression is a result of a first-order Lorentz transformation. However, since there is no clear prescription for transforming the energy in Galilean-invariant systems, we may simply take Eq (9.61) as the correct starting expression, from which to derive the hydrodynamic Maxwell theory. [Eq (9.61) is not needed after the equations are set up, since all constitutive relations,  $T, \mu, \mathbf{E}_0, \mathbf{H}_0$  as functions of  $s, \rho, \mathbf{D}, \mathbf{B}$  are obtained from the rest frame energy.]

### Frame-Independent Thermodynamics

Starting from Eq (9.61), the associated equilibrium conditions are

$$\nabla \times \mathbf{H}_0 = 0, \quad \nabla \times \mathbf{E}_0 = 0 \quad (\text{or } \mathbf{E}_0 = 0), \quad (9.62)$$

$$\nabla T = 0, \quad v_{ij} = 0, \quad \dot{\mathbf{v}} + \nabla\mu = 0. \quad (9.63)$$

The three equations of the first line are deduced starting from Eq (9.61), going through the same steps as those leading to Eqs (9.18). Clearly, in spite of the more general starting point, these conditions have not changed, and are still given by setting, in the local rest frame, either the curl or the field itself to zero, nicely illustrating that the fact of being in equilibrium does not depend on the frame of reference.  $\nabla T = 0$  is also unchanged, and the last two equations are obtained by keeping momentum, angular momentum and the booster constant: Vanishing  $v_{ij}$  allows only motions that are combinations of translation and solid-body rotation. Not being Galilean invariant, the chemical potential  $\mu$  has additional terms when the system rotates and translates. The gradient of these terms is canceled by  $\dot{\mathbf{v}}$ . (The details are in [17], and not reproduced here, because it is off the present focus on the Maxwell theory.)

First, given the fact that the charge density  $\rho_\epsilon = \nabla \cdot \mathbf{D}$  is (to linear order in  $v/c$ ) a scalar,  $\mathbf{D}$  must also be one. Since  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$  is also a scalar, so is  $\mathbf{B}$ . In equilibrium and for a medium at rest, because both  $\dot{\mathbf{B}} = -c\nabla \times \mathbf{E}^M$  and  $\nabla \times \mathbf{E}_0$  vanish, we deduced in section 9.2.3 that  $\mathbf{E}^M = \mathbf{E}^0$  and  $\dot{\mathbf{B}} = -c\nabla \times \mathbf{E}_0$ ; similarly, also  $\dot{\mathbf{D}} = c\nabla \times \mathbf{H}_0$ . For a translating and rotating medium in equilibrium,  $\mathbf{D}$  and  $\mathbf{B}$  move with the medium, such that each material point keeps their values, and the temporal derivatives in the local rest frame,  $d_t \mathbf{D}$  and  $d_t \mathbf{B}$  vanish. They relate to the laboratory derivatives as given in Eq (9.3),

$$d_t \mathbf{D} \equiv \dot{\mathbf{D}} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{D} - \Omega \times \mathbf{D} = 0, \quad (9.64)$$

$$d_t \mathbf{B} \equiv \dot{\mathbf{B}} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{B} - \Omega \times \mathbf{B} = 0, \quad (9.65)$$

where  $\Omega \equiv \frac{1}{2}(\nabla \times \mathbf{v})$ . So the properly generalized equations are

$$d_t \mathbf{D} = c\nabla \times \mathbf{H}_0, \quad d_t \mathbf{B} = -c\nabla \times \mathbf{E}_0. \quad (9.66)$$

On the other hand, because of locality and charge conservation, we know that the Maxwell equations always have the structure

$$\dot{\mathbf{B}} = -c\nabla \times \mathbf{E}^M, \quad \dot{\mathbf{D}} + \mathbf{j}_\epsilon = c\nabla \times \mathbf{H}^M. \quad (9.67)$$

Defining  $\mathbf{E} = \mathbf{E}^M$ ,  $\mathbf{H} = \mathbf{H}^M$  to be the Maxwell fields of an arbitrary inertial frame in equilibrium, we find that Eqs (9.67) and (9.66) are equivalent with the identifications  $\mathbf{j}_\epsilon = \rho_\epsilon \mathbf{v}$  and Eq (9.60). (Terms  $\sim v_{ij}$  are neglected, since it vanishes in equilibrium.)

In a satellite containing a superconducting coil and a magnetizable medium, the field is in general non-uniform. Yet if coil and medium co-rotate and co-translate,  $d_t \mathbf{D}, d_t \mathbf{B} = 0$ , the system may stay in equilibrium,  $\nabla \times \mathbf{E}_0, \nabla \times \mathbf{H}_0 = 0$ , maintaining its motion for ever, and keeping its momentum and angular momentum constant. In an earth-bound laboratory, the magnetic coil is frequently fixed, and the field stationary in the lab-frame  $\dot{\mathbf{B}}, \dot{\mathbf{D}} = 0$ . If the medium rotates, with  $\Omega \times \mathbf{B} \neq 0$ , all four quantities,  $d_t \mathbf{D}, d_t \mathbf{B}, \nabla \times \mathbf{E}_0, \nabla \times \mathbf{H}_0$  are finite, and the system is not in equilibrium, implying the motion is dissipative and will eventually

stop. This combination of field dissipation and transformation is the basic physics for magneto-viscous effects such as field-enhanced viscosity and rotational field deflection. As this consideration is so general, there is no doubt that any magnetic suspensions (Brownian or not), or in fact any uniform magnetizable fluids, are capable of showing these effects, though the associated magnitude will depend on the relaxation time of the magnetization and be very different. Usually, of course, magneto-viscous effects are derived by considering the term  $\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{M}$  in the relaxation equation for the magnetization, set up for the specific case of suspended particles relaxing in a Brownian fashion (ie, with the magnetization fixed to the particles and the particle rotating against the fluid matrix) [10, 12]. As a result, the false impression was established in the ferrofluid community that Brownian relaxation is a necessary precondition for magneto-viscous effects.

With Eqs (9.59, 9.60), we may rewrite the energy, Eq (9.61), as

$$du = Tds + \mu d\rho + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{g}^M + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}, \quad (9.68)$$

$$\mathbf{g}^M \equiv \mathbf{g} - \mathbf{D} \times \mathbf{B}/c, \quad (9.69)$$

generalizing Eq (9.56). Note Eq (9.69) is only a shorthand, the result of going from Eq (9.61) to (9.68). As we shall see, in all the fluxes of the hydrodynamic equations, this  $\mathbf{g}^M$  will replace the material momentum density  $\mathbf{g}^M = \rho\mathbf{v}$  of section 9.3.2. But there is no further implication, especially not that this  $\mathbf{g}^M$  were the (unambiguous) material part of the momentum density.

In their classic book, De Groot and Mazur devoted a chapter to considering macroscopic electromagnetism, aiming to set up a hydrodynamic theory capable of accounting for polarizable and magnetizable condensed systems. Yet because they oversaw the crucial difference between  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{g}^M$ , and started from the superficially plausible thermodynamic relation,  $du = \dots + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{g} + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$ , and because they did not include the dissipative fields,  $\mathbf{H}^D$  and  $\mathbf{E}^D$ , their results differ significantly from those given below.

## The Standard Procedure

The complete set of equations of motion, valid also off equilibrium, is

$$\dot{\mathbf{D}} = c\nabla \times \mathbf{H}^M - \mathbf{j}_e, \quad \dot{\mathbf{B}} = -c\nabla \times \mathbf{E}^M, \quad (9.70)$$

$$\dot{\rho} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{v}) = 0, \quad \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{f} = R^D/T, \quad (9.71)$$

$$\dot{u} + \nabla \cdot \mathbf{Q} = 0, \quad \dot{g}_i + \nabla_k \Pi_{ik} = 0, \quad (9.72)$$

stating that conserved quantities satisfy continuity equations, while the field variables satisfy the Maxwell equations – expressing locality and charge conservation. To obtain the fluxes,  $\mathbf{H}^M$ ,  $\mathbf{E}^M$ ,  $\mathbf{f}$ ,  $\mathbf{Q}$ ,  $\Pi_{ik}$ , and the entropy production  $R^D$ , we first introduce some fluxes with a superscript  $D$ , as a pure definition, though they

will turn out to be the dissipative contributions,

$$\mathbf{f} = s\mathbf{v} - \mathbf{f}^D, \quad \Pi_{ik} = \Pi_{ik}^R - \Pi_{ik}^D, \quad \mathbf{j}_\epsilon = \rho_\epsilon \mathbf{v} + \mathbf{j}_\epsilon^D, \quad (9.73)$$

$$\mathbf{E}^M = \mathbf{E} + \mathbf{E}^D, \quad \mathbf{H}^M = \mathbf{H} + \mathbf{H}^D, \quad (9.74)$$

then we proceed as in 9.3.2, inserting the equations of motion into the temporal derivative of Eq (9.61),  $\dot{u} = T\dot{s} + \mu\dot{\rho} + \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{g}} + \mathbf{E}_0 \cdot \dot{\mathbf{D}} + \mathbf{H}_0 \cdot \dot{\mathbf{B}}$ , and sorting the terms to be either part of a divergence, or proportional to a thermodynamic force that vanishes in equilibrium. The result is  $\nabla \cdot \mathbf{Q} = \nabla \cdot \mathbf{Q}^1 + R^D - R^1 = \nabla \cdot \mathbf{Q}^2 + R^D - R^2$ , and contains a non-uniqueness, with  $\mathbf{Q}^2 = \mathbf{Q}^1 + \mathbf{E}^D \times \mathbf{H}^D$ ,  $R^2 = R^1 + \nabla \cdot (\mathbf{E}^D \times \mathbf{H}^D)$ , where

$$R^1 \equiv (\mathbf{j}_\epsilon - \rho_\epsilon \mathbf{v}) \cdot \mathbf{E}_0 - (f_i - sv_i) \nabla_i T - (\Pi_{ik} - \Pi_{ik}^R) v_{ik} + (\mathbf{E}^M - \mathbf{E}) \cdot c \nabla \times \mathbf{H}_0 - (\mathbf{H}^M - \mathbf{H}) \cdot c \nabla \times \mathbf{E}_0, \quad (9.75)$$

$$Q_i^1 \equiv T f_i + (\mu\rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}^M) v_i + (\Pi_{ik} - \Pi_{ik}^R) v_k + c[\mathbf{E} \times \mathbf{H} + (\mathbf{E}^M - \mathbf{E}) \times \mathbf{H}_0 + \mathbf{E}_0 \times (\mathbf{H}^M - \mathbf{H})]_i. \quad (9.76)$$

$$\Pi_{ik}^R \equiv g_i^M v_k - E_i D_k - H_i B_k + \delta_{ik} \times (Ts + \mu\rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}^M - u + \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}), \quad (9.77)$$

$$R^2 \equiv \mathbf{f}^D \cdot \nabla T + \tilde{\Pi}_{ik}^D v_{ik} + \mathbf{H}^D \cdot \mathbf{d}_t \mathbf{B} + \mathbf{E}^D \cdot \mathbf{d}_t \mathbf{D} + \mathbf{j}^D \cdot \mathbf{E}_0^M, \quad (9.78)$$

$$Q_i^2 \equiv T f_i + (\mu\rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}^M) v_i - \tilde{\Pi}_{ik}^D v_k + c[\mathbf{E}^M \times \mathbf{H}^M]_i + \frac{1}{2}(B_i H_k^D - B_k H_i^D + D_i E_k^D - D_k E_i^D) v_k \quad (9.79)$$

$$\Pi_{ik} \equiv \Pi_{ik}^R - \tilde{\Pi}_{ik}^D + (B_j H_j^D + D_j E_j^D) \delta_{ik} - \frac{1}{2}(B_k H_i^D + B_i H_k^D + D_k E_i^D + D_i E_k^D). \quad (9.80)$$

We may either conclude  $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}^1, R^D = R^1$ , or  $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}^2, R^D = R^2$ , with both satisfying all general principles, and the difference mainly notational. In the first case, the thermodynamic forces are  $c(\nabla \times \mathbf{H}_0)$ ,  $c(\nabla \times \mathbf{E}_0)$ . In the second, they are the rest-frame derivatives,  $\mathbf{d}_t B_i$  and  $\mathbf{d}_t D_i$ , connected to the first pair as

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_t B_i &= -c(\nabla \times [\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}^D])_i - B_i v_{kk} + B_k v_{ik}, \\ \mathbf{d}_t D_i &= (c \nabla \times [\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}^D] - \mathbf{j}^D)_i - D_i v_{kk} + D_k v_{ik}. \end{aligned} \quad (9.81)$$

[ $\mathbf{d}_t B_i$  and  $\mathbf{d}_t D_i$  are defined by Eqs (9.64, 9.65), and the two above expressions are the off-equilibrium generalization of Eqs (9.66).] Therefore, a diagonal Onsager matrix in the second will have off-diagonal terms in the first, and vice versa.<sup>6</sup> We choose the second representation, as ferrofluids tend to be diagonal in it.

<sup>6</sup>Since the energy flux and the entropy production were slightly altered, by the term  $\nabla \cdot (\mathbf{E}^D \times \mathbf{H}^D)$ , the two sets of expressions are in fact inequivalent – if both  $\mathbf{E}^D$  and  $\mathbf{H}^D$  are finite. [The term  $\nabla \cdot (\mathbf{E}^D \times \mathbf{H}^D)$  is both the divergence of something and vanishes in equilibrium, it can therefore be part of either the energy flux  $\mathbf{Q}$  or the entropy production  $R^D$ , a rare instance of inconclusiveness of the standard procedure.] This mainly concerns the so-called sq-modes, considered in [5] and relevant for systems, in which both the magnetic and electric dissipation are sufficiently large, such that neither  $\alpha$  nor  $\beta$  may be neglected.

In equilibrium, all forces vanish,  $\nabla T$ ,  $v_{ik}$ ,  $\nabla \times \mathbf{H}_0$ ,  $\nabla \times \mathbf{E}_0$ ,  $d_t B_i$ ,  $d_t D_i \rightarrow 0$ , (possibly also  $\mathbf{E}_0 \rightarrow 0$ ), and we have:  $\mathbf{f} = s\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{j}_\epsilon = \rho_\epsilon \mathbf{v}$ ,  $\mathbf{E}^M = \mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}^M = \mathbf{H}$ , especially  $\Pi_{ik} = \Pi_{ik}^R$  and

$$\mathbf{Q} = (Ts + \mu\rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}^M)\mathbf{v} + c\mathbf{E} \times \mathbf{H}. \quad (9.82)$$

These expressions correctly reduce to the 2-field theory, especially Eqs (9.53, 9.54).

For vanishing fluid velocity and linear constitutive relations,  $\mathbf{v} \equiv 0$ ,  $\bar{\varepsilon}\mathbf{E} = \mathbf{D}$  and  $\bar{\mu}^m\mathbf{H} = \mathbf{B}$ , the symmetry of the stress tensor is obvious. Consider the rotational invariance of the energy  $u$  to see that the stress is generally symmetric,  $\Pi_{ik}^R = \Pi_{ki}^R$ : Rotating the system by an infinitesimal angle  $d\boldsymbol{\theta}$ , the scalars are invariant,  $du, ds, d\rho = 0$ , while the vectors change as  $d\mathbf{g}^M = \mathbf{g}^M \times d\boldsymbol{\theta}$ ,  $d\mathbf{D} = \mathbf{D} \times d\boldsymbol{\theta}$ ,  $d\mathbf{B} = \mathbf{B} \times d\boldsymbol{\theta}$ . Inserting these into Eq (9.68) yields,

$$\varepsilon_{ijk}\Pi_{kj} = (\mathbf{v} \times \mathbf{g}^M + \mathbf{E} \times \mathbf{D} + \mathbf{H} \times \mathbf{B})_i = 0. \quad (9.83)$$

With dissipation,  $R^D \neq 0$ , the fluxes are amended by dissipative contributions. Identifying  $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}^2$ ,  $R^D = R^2$ , and assuming a diagonal matrix, we have

$$\mathbf{H}^D = \alpha d_t \mathbf{B}, \quad \mathbf{E}^D = \beta d_t \mathbf{D}, \quad \mathbf{j}^D = \sigma \mathbf{E}_0^M, \quad (9.84)$$

$$\mathbf{f}^D = \kappa \nabla T, \quad \tilde{\Pi}_{ik}^D = 2\eta_1 v_{ik}^0 + \eta_2 v_{\ell\ell} \delta_{ik}, \quad (9.85)$$

where  $\alpha, \beta, \sigma, \kappa, \eta_1, \eta_2$  are transport coefficients [or matrices as in Eq (9.49)], and functions of thermodynamic variables. Note  $v_{ij}^0 \equiv v_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}v_{\ell\ell}$  as before. Insert the expressions into Eq (9.74), to find  $\mathbf{E}^M, \mathbf{H}^M$ ; into Eq (9.80) to find the stress  $\Pi_{ik}$ ; into Eq (9.73) to find the entropy flux  $\mathbf{f}$  and electric current  $\mathbf{j}_\epsilon$ . Though off-diagonal terms are generally needed for a complete account, these fluxes are frequently a good approximation, eg for ferrofluids exposed to weak fields.

## Summary of the Results

First, we write down the explicit formulas for the energy and momentum flux,

$$Q_i = (sT + \mu\rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}^M)v_i - \kappa \nabla_i T - (2\eta_1 v_{ik}^0 + \eta_2 v_{\ell\ell} \delta_{ik})v_k + [c\mathbf{E}^M \times \mathbf{H}^M + \frac{1}{2}\mathbf{v} \times (\alpha\mathbf{B} \times d_t \mathbf{B} + \beta\mathbf{D} \times d_t \mathbf{D})]_i, \quad (9.86)$$

$$\Pi_{ik} = A\delta_{ik} - (2\eta_1 v_{ik}^0 + \eta_2 v_{\ell\ell} \delta_{ik}) + g_i^M v_k - E_i^M D_k - H_i^M B_k + \frac{1}{2}(\alpha B_k d_t B_i - \alpha B_i d_t B_k + \beta D_k d_t D_i - \beta D_i d_t D_k). \quad (9.87)$$

$$A \equiv Ts + \mu\rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}^M + \mathbf{E}^M \cdot \mathbf{D} + \mathbf{H}^M \cdot \mathbf{B} - u.$$

For stationary media,  $\mathbf{v} \equiv 0$ , the energy flux is  $\mathbf{Q}^2 = c\mathbf{E}^M \times \mathbf{H}^M - T\mathbf{f}^D$ , demonstrating the validity of the Poynting theorem in the presence of dissipation. However, for a moving medium, the additional terms  $\sim v d_t B$  do show up the limit of the Poynting theorem. For a solid-body rotation, these terms are  $\sim$

$\mathbf{v} \times \boldsymbol{\Omega} \cdot (\alpha B^2 + \beta D^2)$  and imply an energy current either converging onto, or escaping from, the center, possibly causing a temperature gradient to form. The stress may also be written as

$$\begin{aligned} \Pi_{ik} &= A\delta_{ik} - (2\eta_1 v_{ik}^0 + \eta_2 v_{\ell\ell}\delta_{ik}) \\ &\quad - \frac{1}{2}[E_i^M D_k + E_k^M D_i - g_i^M v_k + (i \leftrightarrow k)], \end{aligned} \quad (9.88)$$

which renders it explicitly symmetric. In this context it is of some interest to revisit the discussion in §80, 81 of [11], in which the authors lamented our ignorance about the form of the Maxwell stress in the presence of dissipation. It is also instructive to obtain the off-equilibrium expression for the bulk force density, the generalization of Eq (9.50). Inserting  $\dot{g}_i^M + \nabla_k(g_i^M v_k) = \rho \frac{d}{dt} g_i^M / \rho$  and  $\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{D} \times \mathbf{B})_i / c = \nabla_k(B_k H_i^M + D_k E_i^M) - B_k \nabla_i H_k^M - D_k \nabla_i E_k^M - \rho_\epsilon E_i^M - (\mathbf{j}_\epsilon \times \mathbf{B})_i / c$  into  $\dot{g}_i + \nabla_k \Pi_{ik} = 0$ , with  $\Pi_{ik}$  given by Eq (9.87), we find

$$\begin{aligned} &\rho \frac{d}{dt}(g_i^M / \rho) + s \nabla_i T + \rho_\alpha \nabla_i \mu_\alpha + g_k^M \nabla_i v_k - \nabla_k(2\eta_1 v_{ik}^0 + \eta_2 v_{\ell\ell}\delta_{ik}) \\ &= (\rho_\epsilon \mathbf{E}^M + \mathbf{j}_\epsilon \times \mathbf{B} / c)_i - \alpha \mathbf{d}_t B_k \nabla_i B_k - \beta \mathbf{d}_t D_k \nabla_i D_k \\ &\quad + \frac{1}{2}[\boldsymbol{\nabla} \times (\alpha \mathbf{B} \times \mathbf{d}_t \mathbf{B} + \beta \mathbf{D} \times \mathbf{d}_t \mathbf{D})]_i. \end{aligned} \quad (9.89)$$

Clearly, the bulk force is  $s \nabla_i T + \rho_\alpha \nabla_i \mu_\alpha + g_k^M \nabla_i v_k$ , and the Lorentz force is now given in terms of  $\mathbf{E}^M$ . Two purely dissipative forces are operative, one longitudinal and the other transversal. For the magnetic case, the first is  $\alpha \mathbf{d}_t B_k \nabla_i B_k$ , finite if  $\mathbf{d}_t \mathbf{B} \parallel \mathbf{B}$ ; the second is  $\frac{1}{2} \boldsymbol{\nabla} \times (\alpha \mathbf{B} \times \mathbf{d}_t \mathbf{B})$ , finite when  $\mathbf{d}_t \mathbf{B} \perp \mathbf{B}$ . This is the case when the field rotates while the medium is stationary, or more usually, when the medium rotates in the presence of a stationary field,  $\dot{\mathbf{B}} = 0$ ,  $\boldsymbol{\Omega} \neq 0$ . If  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{H}$ , one can write this force as  $\frac{1}{2} \boldsymbol{\nabla} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{B})$ , because  $\mathbf{B} \times \mathbf{d}_t \mathbf{B} = \mathbf{B} \times \mathbf{H}^D = \mathbf{B} \times \mathbf{H}^M \equiv \mathbf{M} \times \mathbf{B}$ . This force is routinely used in ferrofluids to account for dissipative behavior, see [12], and widely believed to be a consequence of ferrofluids being suspensions, as it is derived from the internal angular momentum of the particles [10]. Yet as we now realize, it is quite generically the transversal part of the dissipative force. There is no reason whatever it should not exist in homogeneous systems, fluid or solid.

The connecting conditions for fields are  $\Delta D_n, \Delta B_n, \Delta E_t^M, \Delta H_t^M = 0$ . As a result, especially the condition  $\Delta \Pi_{tn} = 0$  is no longer automatically satisfied and hence contains useful information. At a free surfaces contiguous to atmosphere, inserting Eq (9.87) with  $v_n = 0$  into  $\Delta \Pi_{tn} = 0$  (ie. neglecting surface tension), we find

$$B_n H_t^D - B_t H_n^D + D_n E_t^D - D_t E_n^D = \eta_1 (\nabla_n v_t + \nabla_t v_n). \quad (9.90)$$

## The Total Momentum Density

Since all expressions of this section are derived starting from Eq (9.61), without the total, conserved momentum density  $\mathbf{g}$  ever being specified, they remain valid

irrespective of its explicit form, whether  $\mathbf{g}$  is given by  $\rho\mathbf{v} + \mathbf{E} \times \mathbf{H}/c$ , or say  $\rho\mathbf{v} + \mathbf{D} \times \mathbf{B}/c$ , to pick a historically popular form, see the discussion in [2]. Yet the rigorous identity,  $\mathbf{g} = \mathbf{Q}/c^2$  discussed in 9.3.1, or its rewritten version, the second of Eq (9.55), really leaves us with no choice other than

$$\mathbf{g} = \rho\mathbf{v} + \mathbf{E} \times \mathbf{H}/c \quad (9.91)$$

[again neglecting  $(Ts + \mu\rho + \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}^M)/\rho c^2 \ll 1$ ]. Being a term of zeroth order in the velocity,  $\mathbf{E} \times \mathbf{H}/c$  may not be neglected – though the difference to  $\mathbf{E}_0 \times \mathbf{H}_0/c$  may. Our considerations make abundantly clear that the conserved momentum density is the sum of material and field contributions, with the Maxwell tensor being the associated flux. Nevertheless, the numbers in the context of condensed matter are such that  $\rho\mathbf{v} \gg \mathbf{E} \times \mathbf{H}/c$ , and the second term may usually be neglected.<sup>7</sup> Given Eq (9.69), or  $\mathbf{g}^M = \rho\mathbf{v} + (\mathbf{E} \times \mathbf{H} - \mathbf{D} \times \mathbf{B})/c$ , Eq (9.89) yields the term  $\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{E} \times \mathbf{H} - \mathbf{D} \times \mathbf{B})/c$ , the Abraham force [21]. And since  $\mathbf{D} \times \mathbf{B}$  and  $\mathbf{E} \times \mathbf{H}$  are of the same order of magnitude, it is again a negligible quantity.

---

<sup>7</sup>Taking  $\rho$  as 1 g/cm<sup>3</sup>,  $v$  as 1 cm/s,  $\hat{H} = 10^7$  A/m,  $\hat{E} = 10^7$  V/m (ie  $H$  as  $10^4$ , and  $E$  as  $30 \sqrt{\text{J/M}^2}$ ), we still have  $\rho v c / E H \approx 3000$ . And if we are to compare  $\partial(\mathbf{E} \times \mathbf{H})/c \partial t$  with the dissipative force  $\nabla \times (\mathbf{B} \times \alpha \dot{\mathbf{B}})$ , we find their quotient to scale with the small quantity,  $t/\tau$ , where  $t = L/c$  is the time light needs to cross the system of extension  $L$ , while  $\tau$  is the relaxation time of magnetization or polarization, because  $\nabla \sim 1/L \sim 1/ct$  and  $\alpha \sim \tau$ .

# Bibliography

- [1] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, New York, 1998).
- [2] K. Henjes and M. Liu, *Ann. Phys.* **223**, 243 (1993).
- [3] M. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3580 (1993); **74**, 1884, (1995).
- [4] M. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4535 (1995).
- [5] M. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2937, (1998); *Phys. Rev.* **E 59**, 3669, (1999).
- [6] M. Liu, *Phys. Rev.* **E 50**, 2925, (1994).
- [7] Y.M. Jiang and M. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1043, (1996).
- [8] H.W. Müller and M. Liu, *Phys. Rev.* **E 64**, 061405 (2001).
- [9] H.W. Müller and M. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 67201, (2002); *Phys. Rev.* **E 67**, 031201 (2003).
- [10] M.I. Shliomis, *Soviet Phys. Uspekhi* (English translation) **17(2)**, 153 (1974); *J. Mag. Mag. Mat.* **159** 236 (1996).
- [11] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media* (Pergamon Press, 1984), §15, 35.
- [12] R.E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, (Dover, New York 1997).
- [13] S. R. de Groot and P. Masur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, (Dover, New York 1984).
- [14] S.R. de Groot and L.G. Suttorp, *Foundation of Electromagnetism* (North Holland, 1972).
- [15] M. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3223, (1998); Jiang Y.M. and M. Liu, *Phys. Rev.* **B 6**, 184506, (2001).
- [16] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Fluid Mechanics* (Pergamon, Oxford, 1987).
- [17] P. Kostädt and M. Liu, *Phys. Rev.* **E 58**, 5535, (1998).

- [18] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Statistical Mechanics* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999).
- [19] Peter Kostädt, PhD Thesis University Hannover, 1995; Peter Kostädt and Mario Liu, Physics, abstract physics/9610014; S. Symalla und M. Liu, *Physica B* **255**, 132, (1998).
- [20] A. Kovetz, *Electromagnetic Theory* (Oxford University Press, Oxford, 2000)
- [21] I. Brevik, Phys. Report **52**, 133, (1979).