

Statistische Physik

Teil IV der Kursvorlesung "Theoretische Physik"
an der Universität zu Köln

Prof. Dr. Erwin Müller-Hartmann

Dieses Skript ist als Postscript-Datei
im WWW zu finden unter
www.thp.uni-koeln.de -> Studium -> Skripten

Copyright ©1972 Erwin Müller-Hartmann, Köln, Germany

I. Grundbegriffe der Statistischen Physik

1.	Einleitung	1
2.	Reine und gemischte Zustände	2
3.	Statistische Gesamtheiten	6
4.	Gesamtheiten des thermischen Gleichgewichtes	9
5.	Die Entropie und verwandte statistische Begriffe	16

II. Thermodynamik des Gleichgewichts

6.	Abriß der klassischen Thermodynamik	23
7.	Thermodynamische Größen	26
8.	Thermodynamische Relationen	32
9.	Kreisprozesse. Thermodynamische Maschinen	36
10.	Das Nernstsche Theorem	41
11.	Phasengleichgewichte	43
12.	Mehrkomponentige Systeme	46

III. Eigenschaften kondensierter Materie

13.	Überblick	51
14.	Die klassische Näherung	53
15.	Die idealen Gase	58
16.	Das ideale Fermi-Gas	61
17.	Das ideale Bose-Gas	67
18.	Einige Beispiele für verdünnte Systeme	73
19.	Cluster- und Virialentwicklung	78
20.	Magnetische Erscheinungen	82
21.	Materie bei tiefen Temperaturen	87

IV. Statistische Physik des Nichtgleichgewichts

22.	Übersicht	89
23.	Nicht-mechanische Störungen	91
24.	Mechanische Störungen	96

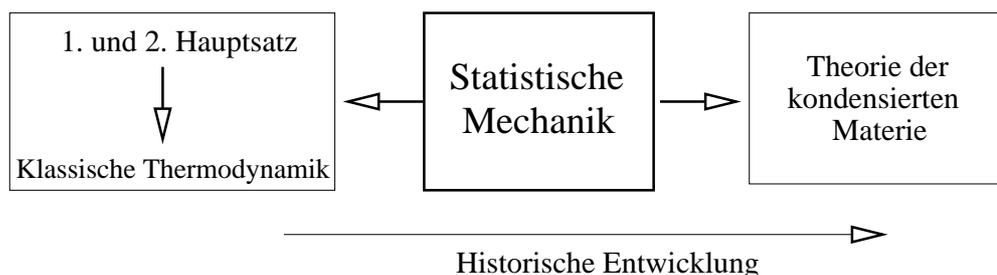
I. Grundbegriffe der Statistischen Physik

1. Einleitung

Bis vor etwa dreißig Jahren hätten Sie statt dieser Vorlesung eine Vorlesung über die ‘Theorie der Wärme’ besucht. Sie werden hier streckenweise denselben Stoff zu hören bekommen wie früher. Die geänderte Benennung der Vorlesung deutet eine Veränderung im Aufbau der Vorlesung an und eine Verschiebung der Akzente in der Stoffauswahl. Eine ‘Theorie der Wärme’ folgte mehr der historischen Entwicklung, begann also mit einer Herleitung der Thermodynamik aus den beiden Hauptsätzen der Wärmelehre, verweilte dann ausgiebig bei einer Ausgestaltung der Thermodynamik, um erst später auf die statistisch-mechanische Begründung der Thermodynamik einzugehen.

Letztere wurde vor mehr als 100 Jahren von *L. Boltzmann* eingeleitet. Es ist heute zweckmäßiger, von einer statistischen Mechanik auszugehen, die auf der Quantenmechanik bzw. der klassischen Mechanik aufbaut. Die klassische Thermodynamik ist dann ein Nebenprodukt der Statistik. Darüber hinaus eröffnet die statistische Mechanik jedoch den Weg zu einer detaillierten Theorie der verschiedenen Formen der Materie, bis zur Berechnung von spezifischen Materialeigenschaften, während die klassische Thermodynamik nur allgemeine Relationen zwischen solchen Eigenschaften zum Inhalt hat. Wir werden diesen Unterschied später genauer verstehen. Viele Lehrbücher folgen der historischen Entwicklung. Wir empfehlen Ihnen, ergänzend und als Kontrast zur Vorlesung die ‘Statistische Mechanik’ von *K. Huang*, Band I+II (Hochschultaschenbücher, Band 68,89) zu lesen oder zumindest zu überfliegen.

Das Ziel der statistischen Physik ist also, die Eigenschaften makroskopischer Systeme zu erklären. Das hat angesichts der Tatsache zu geschehen, daß wir eine atomistische Theorie der Materie besitzen, in Form der Quantentheorie. Sie erlaubt uns, die Eigenzustände eines Systems zu berechnen, bzw. die zeitliche Entwicklung irgendeines vorgegebenen Zustandes. Das wird bei makroskopischen Systemen allerdings nicht gerade leichtfallen, da die Zahl der Freiheitsgrade sehr groß, zum Beispiel 10^{20} , ist. Die atomistische Mechanik beantwortet jedoch nicht die Frage, in welchem Zustand man ein System unter gewissen Bedingungen antrifft. Gerade diese Frage ist Gegenstand der statistischen Physik. Lassen Sie mich die atomistische Mechanik und die statistische Mechanik an folgendem einfachen Beispiel gegenüberstellen: Unser System sei ein großer Behälter mit H_2O -Molekülen. Eine typische Aussage der Quantenmechanik würde sein: Mögliche Zustände dieses Systems sind Eis und Wasser. Auf dieser Kenntnis basierend würde eine typische Aussage der statistischen Mechanik lauten: Im Sommer trifft man den Wasser-, im Winter den Eiszustand an.



2. Reine und gemischte Zustände

Der dynamische Zustand eines Quantensystems ist nur dann vollständig bekannt, wenn es gelungen ist, eine ideale Messung an dem System vorzunehmen. Eine ideale Messung legt einen Zustand des Systems als simultanen Eigenzustand eines vollständigen Satzes kompatibler (vertauschbarer) Observablen fest. Die Gesamtheit der so erzeugten Zustände bildet den Hilbertraum aller möglichen Zustände des Systems. Ein beliebiger Vektor aus diesem Hilbertraum stellt i.a. einen Zustand dar, in welchem für die Observablen des ausgewählten Satzes nur Erwartungswerte mit endlichen Unschärfen angegeben werden können. Diese Einschränkung der Kenntnis über das System ist nicht überwindbar; ein Zustandsvektor enthält die maximal mögliche Information über ein System.

Im allgemeinen fehlt uns jedoch die genaue Kenntnis eines Zustandsvektors. Wir werden dann nur feststellen können, daß das System mit gewissen Wahrscheinlichkeiten p_i in den dynamischen Zuständen $|i\rangle$ vorgefunden werden kann. Man spricht unter solchen Umständen von einem gemischten Zustand; er ist ein statistisches Gemisch aus den reinen Zuständen, die durch die Vektoren $|i\rangle$ ($\langle i|i\rangle = 1$) charakterisiert werden. Nimmt man an einem System in einem gemischten Zustand eine Messung der Observablen A vor, so wird man mit der Wahrscheinlichkeit p_i den quantenmechanischen Erwartungswert $\langle i|A|i\rangle$ vorfinden, insgesamt also für A den statistischen Mittelwert

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle i|A|i\rangle \quad (2.1)$$

messen. Offenbar fließen hier zwei Mittelungen zusammen. Während jede ideale Einzelmessung nur Eigenwerte von A liefern kann, ergibt sich als ‘quantenmechanisches Mittel’ im Zustand $|i\rangle$ der Erwartungswert $\langle i|A|i\rangle$; diese Erwartungswerte müssen jedoch noch statistisch gemittelt werden mit den Wahrscheinlichkeiten p_i für das Vorliegen der Zustände $|i\rangle$.

Es ist nun außerordentlich fruchtbar, jedem gemischten Zustand den Operator

$$\varrho := \sum_i p_i |i\rangle\langle i| \quad (2.2)$$

zuzuordnen, den sogenannten Dichteoperator des Zustandes. Der Dichteoperator beschreibt die ‘Dichteverteilung’ des gemischten Zustandes über den Hilbertraum. Wir betonen, daß die Vektoren $|i\rangle$ normiert sein sollen, jedoch nicht notwendig orthogonal aufeinander stehen müssen. Die p_i haben die typischen Eigenschaften statistischer Gewichte

$$p_i \geq 0, \quad \sum_i p_i = 1. \quad (2.3)$$

Wir erinnern für das folgende an den Begriff der Spur eines Operators. Es gilt $\text{Spur } A = \sum_{\{|n\rangle\}} \langle n|A|n\rangle$, wo $\{|n\rangle\}$ eine beliebige orthonormierte Basis sein kann; der Wert der Summe hängt von der Wahl der Basis nicht ab. Die Spur hat unter anderem die Eigenschaften (a) $\text{Spur}(AB) = \text{Spur}(BA)$ und (b) $\text{Spur}(|i\rangle\langle i|) = 1$. Mit Hilfe des Dichteoperators kann der Mittelwert in (2.1) in der Form

$$\langle A \rangle = \text{Spur}(\varrho A) \quad (2.4)$$

geschrieben werden (beachte: $\text{Spur}(\varrho A) = \sum_i p_i \text{Spur}(|i\rangle\langle i|A)$, $\text{Spur}(|i\rangle\langle i|A) = \text{Spur}(|i\rangle\langle i||i\rangle\langle i|A) \stackrel{(a)}{=} \text{Spur}(|i\rangle\langle i|A|i\rangle\langle i|) \stackrel{(b)}{=} \langle i|A|i\rangle$.) Der Dichteoperator charakterisiert also einen gemischten Zustand vollständig, da er das Ergebnis jeder Messung an dem betreffenden System zu berechnen erlaubt. Aus (2.4) folgt insbesondere die wichtige Relation ($A = 1$)

$$\text{Spur } \varrho = 1. \quad (2.5)$$

Da außerdem für jeden Vektor $|u\rangle$ gilt:

$$\langle u|\varrho|u\rangle = \sum_i p_i |\langle i|u\rangle|^2 \geq 0, \quad (2.6)$$

haben Dichteoperatoren die folgenden Eigenschaften: Sie sind

$$\underline{\text{hermitesch}}, \quad \underline{\text{positiv semidefinit}} \quad \text{und haben die} \quad \underline{\text{Spur eins}}. \quad (2.7)$$

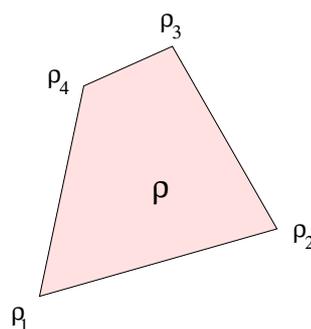
Man kann zeigen, daß jeder Operator mit den drei letztgenannten Eigenschaften eine Observable ist mit völlig diskretem Spektrum. Ein solcher Operator besitzt also eine Spektraldarstellung der Form (2.2), wobei die p_i mit den Eigenschaften (2.3) die Eigenwerte von ϱ und die Vektoren $|i\rangle$ orthonormiert sind, was in (2.2) nicht der Fall zu sein braucht.

Um zusammenzufassen: Die durch (2.2) und (2.3) definierte Menge von Operatoren und die durch (2.7) definierte sind identisch. Die Darstellung (2.2) für einen Dichteoperator ist im allgemeinen nicht eindeutig; gemischte Zustände, die man naiv als verschieden bezeichnen würde, können denselben Dichteoperator haben. Andererseits charakterisiert ein Dichteoperator einen gemischten Zustand eindeutig hinsichtlich der Ergebnisse möglicher Messungen. Daher wird man gemischte Zustände mit gleichem Dichteoperator als identisch betrachten. Die Beschreibung von Zuständen durch Dichteoperatoren ist ein sehr wichtiges und fruchtbares Konzept der statistischen Physik.

Wir wollen noch anmerken, daß mit einer Reihe von Dichteoperatoren ϱ_ν auch der Operator

$$\varrho = \sum_\nu \alpha_\nu \varrho_\nu \quad \text{mit } \alpha_\nu \geq 0, \quad \sum_\nu \alpha_\nu = 1 \quad (2.8)$$

ein Dichteoperator ist, wie man anhand von (2.7) leicht feststellt. Geometrisch ausgedrückt: die Dichteoperatoren bilden eine konvexe Menge.



Die reinen Zustände sind natürlich als Spezialfälle im Begriff des gemischten Zustandes enthalten. Hier einige charakterisierende Eigenschaften von Dichteoperatoren reiner Zustände (jede für sich ist notwendig und hinreichend):

- (1) Es existiert ein $|i\rangle$ mit $\varrho = |i\rangle\langle i|$
- (2) $\varrho^2 = \varrho$
- (3) $\text{Spur } \varrho^2 = 1$
- (4) $\text{Spur}(\varrho \ln \varrho) = 0$
- (5) Es gibt keine Dichteoperatoren $\varrho_1 \neq \varrho_2$ mit

$$\varrho = \alpha_1 \varrho_1 + \alpha_2 \varrho_2, \quad \alpha_{1,2} > 0, \quad \alpha_1 + \alpha_2 = 1.$$

Wenn ein System den *Hamiltonoperator* H hat, wird die zeitliche Entwicklung jedes Zustandsvektors durch die *Schrödinger*gleichung $i\hbar|\dot{\psi}(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle$ gegeben; H darf dabei auch explizit zeitabhängig sein. Daraus folgt eine natürliche zeitliche Entwicklung für jeden Dichteoperator des Systems. Wegen $-i\hbar\langle\dot{\psi}(t)| = \langle\psi(t)|H$ erhält man $i\hbar\dot{\varrho}(t) = i\hbar\sum_n p_n(|\dot{n}\rangle\langle n| + |n\rangle\langle\dot{n}|) = H\varrho - \varrho H$, oder die *von Neumann*-Gleichung

$$\dot{\varrho}(t) = -\frac{i}{\hbar}[H, \varrho]. \quad (2.9)$$

Es ist zu betonen, daß dies die Zeitableitung des Dichteoperators im *Schrödinger*bild ist. Man darf die *von Neumann*-Gleichung nicht mit der ähnlich aussehenden Bewegungsgleichung für Observable im Heisenbergbild verwechseln. Da die Lösung der *Schrödinger*gleichung sich mit Hilfe des Zeitentwicklungsoperators als $|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$ schreiben läßt, lautet die Zeitabhängigkeit des Dichteoperators

$$\varrho(t) = U(t, t_0)\varrho(t_0)U^\dagger(t, t_0). \quad (2.10)$$

Die zeitliche Entwicklung eines Mittelwertes der Observablen A im Zustand ϱ kann man wie üblich im *Schrödinger*- oder im *Heisenberg*-Bild formulieren:

$$\langle A \rangle_t = \text{Spur}(A\varrho(t)) = \text{Spur}(U^\dagger(t, t_0)AU(t, t_0)\varrho(t_0)) = \text{Spur}(A_H\varrho(t_0)).$$

Aus (2.10) entnimmt man leicht, daß $\varrho(t)$ zu allen Zeiten Dichteoperator ist, wenn es zu irgendeiner Zeit diese Eigenschaft hat.

Wir wollen jetzt den Begriff des Dichteoperators auf die klassische Mechanik übertragen. In einem klassisch mechanischen System von N Massenpunkten ist ein reiner Zustand durch die Angabe von $3N$ Koordinaten $(q_1, \dots, q_{3N}) = q$ und $3N$ Impulsen $(p_1, \dots, p_{3N}) = p$ bestimmt. Der aus diesen Variablen aufgespannte $6N$ -dimensionale Raum heißt der Phasenraum (Γ -Raum) des Systems. Ein reiner Zustand entspricht einem Punkt (p, q) im Phasenraum.

Bei einem gemischten Zustand wird sich das System dagegen mit gewissen Wahrscheinlichkeiten an verschiedenen Punkten des Phasenraumes aufhalten. Diese Situation kann durch eine Verteilungsfunktion $\varrho(p, q)$ beschrieben werden, die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit das System am Punkte (p, q) ist. Eine solche Verteilungsfunktion hat die Eigenschaften:

$$\varrho(p, q) \geq 0 \quad (2.11)$$

$$\int dpdq \varrho(p, q) = 1, \quad (2.12)$$

die den Eigenschaften (2.6) und (2.5) bei quantenmechanischen Systemen entsprechen. Physikalische Meßgrößen sind gegeben durch Phasenraumfunktionen $A(p, q)$. Entsprechend (2.4) ist ein Mittelwert von A über die Verteilung ϱ gegeben durch

$$\langle A \rangle = \int dpdq A(p, q)\varrho(p, q). \quad (2.13)$$

Für ein System mit der *Hamiltonfunktion* H lauten die kanonischen Bewegungsgleichungen: $\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}$, $\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}$. Infolge dieser Dynamik bewegt sich jeder

Phasenraumpunkt im Laufe der Zeit auf einer bestimmten Bahn im Phasenraum, einer Phasenraumtrajektorie $(p(t), q(t))$; ein Volumenelement des Phasenraumes verformt sich unter Beibehaltung der Größe des Volumen. Die Wahrscheinlichkeit, das System in einem solchen Volumenelement anzutreffen, bleibt während der natürlichen Phasenraumbewegung konstant (die Verteilung soll nicht durch willkürliche äußere Eingriffe geändert werden). Dies bedeutet, daß ein sich mitbewegender Beobachter eine konstante Dichte feststellt, also $\varrho_t(p(t), q(t)) = \varrho_{t_0}(p(t_0), q(t_0))$ längs jeder Trajektorie. Die totale Zeitableitung einer Verteilungsfunktion ist deshalb null: $\frac{d}{dt}\varrho_t(p(t), q(t)) = 0$. Für die partielle Zeitableitung (an einem festen Punkt im Phasenraum) folgt die *Liouville*-Gleichung:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = - \left(\frac{\partial \varrho}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial \varrho}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial t} \right) = - \left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial \varrho}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \varrho}{\partial p} \right] = -\{H, \varrho\} \text{ (Poissonklammer)}. \quad (2.14)$$

Mit der üblichen Ersetzung $\{H, \varrho\} \rightarrow \frac{i}{\hbar}[H, \varrho]$ sind (2.14) und (2.9) korrespondenzmäßig verknüpft. Der Übergang von der Quantenstatistik zur klassischen Statistik (der klassische Grenzfall) wird später noch ausführlich besprochen (siehe Kap. 14 und *Chintchin*, Seite 21).

Die natürliche Bewegung des Phasenraumes kann als Strömung mit einem Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}(p, q, t) = (\dot{p}, \dot{q}) = (-\frac{\partial H}{\partial q}, \frac{\partial H}{\partial p})$ aufgefaßt werden. Aus den *Hamiltonschen* Gleichungen folgt dann $\text{div } \vec{v} = 0$, d.h. die Strömung ist inkompressibel, ein Volumenelement des Phasenraumes verformt sich unter Beibehaltung der Größe des Volumens. Die *Liouville*-Gleichung (2.14) kann daher in Form einer Kontinuitätsgleichung geschrieben werden:

$$\dot{\varrho} + \text{div} (\vec{v}\varrho) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad} \right) \varrho = \frac{d}{dt} \varrho = 0. \quad (2.15)$$

Hieraus folgt auch die zeitliche Erhaltung der Normierungsbedingung (2.12) für die Verteilungsfunktion.

In diesem Kapitel haben wir einige technische Begriffe bereitgestellt, insbesondere den des Dichteoperators und der Verteilungsfunktion. Wir wollen im nächsten Kapitel darlegen, wieso diese Begriffe sinnvoll sind zur Beschreibung makroskopischer mechanischer Systeme.

3. Statistische Gesamtheiten

Ein makroskopisches mechanisches System hat sehr viele Freiheitsgrade. Ein cm^3 Gas unter Normalbedingungen enthält etwa $3 \cdot 10^{19}$ Moleküle; ein cm^3 Kupfer enthält etwa 10^{23} Atome. Ein solches System genügt den mechanischen Bewegungsgesetzen. Jedoch ist es hoffnungslos, eine detaillierte (mikroskopische) Beschreibung des Systems zu realisieren, da für so viele Teilchen

- a) die *Schrödingergleichung*, bzw. die *Hamiltonschen* Bewegungsgleichungen nicht gelöst werden können,
- b) man niemals in der Lage ist, Anfangsbedingungen für ein solche Lösung anzugeben.

Einen solchen reinen Zustand eines makroskopischen Systems nennt man auch einen Mikrozustand.

Es ist aber nicht nur hoffnungslos, ein makroskopisches System durch einen Mikrozustand und dessen Zeitentwicklung zu beschreiben, sondern dies ist offenbar auch überflüssig und unnötig. Denn tatsächlich sind wir bei einem makroskopischen System absolut nicht daran interessiert, welches Teilchen sich wann wo mit welcher Geschwindigkeit bewegt; wir fragen vielmehr nach einer anderen Art von Eigenschaften, insbesondere mitteln unsere Messungen über ein gewisses Zeitintervall und über die räumliche Ausdehnung des Systems. Dies gilt nicht nur für makroskopische Eigenschaften des Systems, wie etwa den Druck und die Temperatur, sondern auch für Eigenschaften, die Information auf der Skala atomarer Abstände enthalten, wie etwa kurzreichweitige Dichtekorrelationen; dies gilt auch nicht nur für statische Eigenschaften des Systems, sondern gleichfalls für dynamische Eigenschaften wie etwa die elektrische Leitfähigkeit im Bereich optischer Frequenzen.

Die Besonderheit des Meßvorgangs hat folgende Konsequenzen:

- a) Ein makroskopisches System ist nicht so gut isolierbar von seiner Umgebung (selbst bei großem Bemühen), daß es nicht durch äußere Einflüsse während einer Messung zwischen einer großen Zahl von Mikrozuständen hin und her geworfen würde. Es ist daher legitim und sogar sinnvoll, das System durch eine Schar von Mikrozuständen anstatt durch einen einzigen Mikrozustand zu beschreiben. Die verschiedenen Mikrozustände einer solchen Schar haben natürlich gewisse Gemeinsamkeiten, die Messung an jedem für sich ausgeführt würde immer (oder mindestens fast immer) zu fast demselben Resultat führen. Man sagt, sie repräsentieren denselben Makrozustand. Eine solche Schar von Mikrozuständen nennt man auch eine statistische Gesamtheit oder ein statistisches Ensemble.
- b) Die makroskopische Ausdehnung des Systems legt es nahe, dieses in eine große Anzahl gleichartiger Untersysteme zu zerlegen, ein System mit 10^{20} Teilchen zum Beispiel in 10^{10} Untersysteme mit je 10^{10} Teilchen. Jedes dieser Teilsysteme ist makroskopisch groß. Die vielen Untersysteme können als Repräsentanten eines Systems von 10^{10} Teilchen angesehen werden, die alle in verschiedenen Mikrozuständen sind und wieder eine statistische Gesamtheit bilden. Die räumliche Mittelung über das ursprüngliche große System entspricht dann einer Scharmittelung über diese Gesamtheit. Damit dieses Verfahren sinnvoll ist, muß das Ergebnis von der Größe der Untersysteme unabhängig sein, solange sie eine große Zahl von Freiheitsgraden enthalten.

- c) Es gibt die Vermutung, daß sogar das Zeitmittel über fast jeden Mikrozustand gleich dem Mittel über eine statistische Gesamtheit ist: die sogenannte Ergodenhypothese. Wir verweisen Interessenten auf: *A.J.Chintchin*; Mathematische Grundlagen der statistischen Mechanik, Hochschultaschenbücher Band 58/58a.

Die statistischen Gesamtheiten sind natürlich nichts anderes als gemischte Zustände, wie wir sie im vorigen Kapitel eingeführt haben. Das geeignete Mittel, einen Makrozustand quantitativ zu erfassen, sind daher der Dichteoperator bzw. die Verteilungsfunktion. Nach der obigen Diskussion ist es klar, daß man die Eigenschaften makroskopischer Systeme durch Mittelung mit einem geeigneten Dichteoperator erhalten kann. Es ist eine der Grundaufgaben der statistischen Physik, diese Dichteoperatoren zu finden.

Wir haben bisher immer nur vom Mittelwert einer Observablen A gesprochen und diesen nach (2.4) berechnet. Dabei mag verborgen geblieben sein, daß auch die Verteilung der Meßwerte um den Mittelwert, die ebenfalls beobachtbar ist, impliziert war. Diese Verteilung ist selbst durch Mittelwerte anderer Observablen gegeben, die Funktionen von A sind. Speziell ist die Wahrscheinlichkeit, daß man bei einer Messung der Observablen A den Wert a erhält,

$$w_A(a) = \langle \delta(a - A) \rangle. \quad (3.1)$$

Zur Erläuterung: die Wahrscheinlichkeit, daß der Meßwert $< a$ ausfällt, ist der Mittelwert über die Spektralschar von A :

$$e_A(a) = \langle \Theta(a - A) \rangle, \quad \Theta(x) = \begin{cases} 0 & (x \leq 0) \\ 1 & (x > 0) \end{cases}, \quad \text{also} \quad w_A(a) = e'_A(a).$$

Die Verteilung (3.1) ist natürlich normiert:

$$\int_{-\infty}^{\infty} da w(a) = 1. \quad (3.2)$$

Ihre Kenntnis ist ausreichend, um die Mittelwerte aller Funktionen der Observablen A zu bestimmen:

$$\langle F(A) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} da F(a) w_A(a). \quad (3.3)$$

Insbesondere erhält man den Mittelwert von A selbst und den Mittelwert von A^n , das sogenannte n -te Moment von A , durch

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} da a w_A(a), \quad \langle A^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} da a^n w_A(a). \quad (3.4)$$

Ein wichtiges Maß für die Breite der Verteilung $w(a)$ um den Mittelwert $\langle A \rangle$ ist das mittlere Schwankungsquadrat $(\Delta A)^2$:

$$(\Delta A)^2 \equiv \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} da (a - \langle A \rangle)^2 w_A(a) = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \geq 0. \quad (3.5)$$

Wir haben den Begriff der Verteilung von Meßwerten hier im Kapitel über Gesamtheiten eingeführt, um folgende Bemerkung machen zu können: Die verschiedenen Gesamtheiten, die wir in Kürze kennenlernen werden, unterscheiden sich

in der Wahrscheinlichkeitsverteilung für gewisse Observable, und zwar handelt es sich dabei immer um Observable, deren Mittelwerte proportional zur Zahl der Freiheitsgrade N des Systems sind. Für alle diese Gesamtheiten sind die Schwankungsquadrate dieser Observablen ebenfalls höchstens von der Ordnung $O(N)$. Damit wird die relative Schwankung klein: $\Delta A / \langle A \rangle = O(1/\sqrt{N})$. Für alle makroskopischen Systeme ist daher die relative Schwankung derart gering, daß es keine Rolle spielt, wie die Verteilung der Meßwerte von A im einzelnen aussieht. Die zu besprechenden Gesamtheiten sind physikalisch für makroskopische Systeme äquivalent.

4. Gesamtheiten des thermischen Gleichgewichtes

Wir betrachten nunmehr ausschließlich konservative mechanische Systeme, also solche, deren *Hamiltonoperator* nicht explizit von der Zeit abhängt. Wir wollen an die Erfahrung anknüpfen, daß solche Systeme unter gewissen Bedingungen im Laufe der Zeit einem stationären Zustand zustreben. Dies gilt unabhängig davon, von welchem Anfangszustand man startet. Die stationären Zustände, die auf diese Weise erreicht werden, heißen Zustände des ‘thermischen Gleichgewichts’.

Typische Bedingungen, unter denen sich ein thermisches Gleichgewicht einstellt, sollen jetzt diskutiert werden. Zunächst einmal haben Systeme diese Eigenschaft, die keinerlei Kontakt zur Außenwelt haben; solche Systeme heißen ‘isoliert’. Ein isoliertes System stellt allerdings einen kaum zu erreichenden Grenzfall dar. Man könnte deshalb zweifeln, ob ein streng isoliertes System überhaupt ein Gleichgewicht erreichen würde. Daß diese Frage positiv zu beantworten ist, besagt für die klassische Mechanik der sogenannte *Birkhoff’sche Satz* (1931): Der zeitliche Mittelwert über jede meßbare Phasenfunktion existiert für fast alle Trajektorien. Dieser Mittelwert ist unabhängig davon, an welchem Punkt der Trajektorie die Mittelung beginnt. Im Anschluß an den Begriff des Makrozustandes würde man sich darüber hinaus wünschen, daß der zeitliche Mittelwert für alle (oder fast alle) Trajektorien, die zum gleichen Makrozustand gehören, derselbe ist. Da wir den Begriff des Makrozustandes bisher nur heuristisch und nicht quantitativ scharf definiert haben, ist der letzte Satz vorläufig noch eine Tautologie. Wir wollen nun einen Makrozustand eines isolierten Systems durch die Gesamtheit aller Mikrozustände definieren, die in ihren mechanischen Erhaltungsgrößen übereinstimmen. Es ist der Inhalt der schon erwähnten Ergodenhypothese, daß der Mittelwert über die so definierte Gesamtheit gleich dem zeitlichen Mittelwert für fast alle Trajektorien \equiv Mikrozustände der Gesamtheit ist. Eine mathematisch einwandfreie Lösung des Ergodenproblems ist schwierig. Die Ergodenhypothese ist jedoch durchaus suggestiv und wir können uns hier mit einer Plausibilitätsbetrachtung begnügen.

Die statistische Gesamtheit, die ein isoliertes System beschreibt, hat den Namen ‘mikrokanonische Gesamtheit’. Wenn $F_i(p, q)$ ($i = 1, \dots, s$) alle additiven Erhaltungsgrößen des Systems sind, enthält eine solche Gesamtheit alle Punkte des Phasenraumes, die den s Bedingungen

$$F_i(p, q) = f_i, \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (4.1)$$

mit vorgegebenen f_i , ($i = 1, 2, \dots$) genügen. Alle diese Punkte bilden eine Hyperfläche im Phasenraum. Jede Trajektorie, die einen Punkt mit dieser Hyperfläche gemeinsam hat, liegt ganz auf ihr. Die Richtigkeit der Ergodenhypothese würde sich sofort ergeben, wenn jede Trajektorie jedem Punkt der Hyperfläche beliebig nahe käme. Falls dies nicht der Fall wäre, würde die Hyperfläche in Teilflächen zerfallen, die keine Trajektorien gemeinsam haben (metrische Zerlegbarkeit). In diesem Fall würde man aber zu dem Schluß kommen, daß es eine weitere Erhaltungsgröße (additiv?) gibt, die man bisher übersehen hat und die auf den verschiedenen Teilflächen der betrachteten Hyperfläche verschiedene Werte annimmt. Wenn man diese Erhaltungsgröße zu dem obigen Satz hinzufügt, würde man dann eine metrisch unzerlegbare Hyperfläche erhalten, für die die Ergodenhypothese stimmt.

Offenbar enthält auch in der zuletzt gewählten Formulierung die Ergodenhypothese ein tautologisches Element, solange man sich nicht festlegt, welchen Satz von Erhaltungsgrößen man für ausreichend hält. Das Ergodenproblem besteht deshalb nicht in erster Linie darin, einen bestimmten mathematischen Satz zu beweisen, sondern eine sinnvolle Form für die Ergodenhypothese zu finden.

Nach dem oben Gesagten wird die mikrokanonische Gesamtheit durch folgenden Dichteoperator beschrieben:

$$\varrho_{\text{mk}} = a \prod_{i=1}^s \delta(F_i - f_i), \quad (4.2a)$$

wobei a eine Normierungskonstante ist, die die Normierungseigenschaft des Dichteoperators garantiert (siehe (2.5) bzw. (2.12)). Daher gilt im quantenmechanischen Fall

$$a^{-1} = \text{Spur} \prod_{i=1}^s \delta(F_i - f_i) \quad (4.2b)$$

und im klassisch-mechanischen Fall

$$a^{-1} = \int dpdq \prod_{i=1}^s \delta(F_i - f_i). \quad (4.2c)$$

Durch (4.2) wird also der Gleichgewichtszustand eines isolierten Systems beschrieben. Wir werden sogleich noch spezifischer auf die mikrokanonische Gesamtheit eingehen. Zunächst wollen wir uns weiteren Situationen widmen, für die ein System einem Gleichgewichtszustand zustrebt.

Wir wissen aus der Erfahrung ebenfalls, daß Teile eines isolierten Systems im Laufe der Zeit in ein thermisches Gleichgewicht übergehen. Solche Teile sind selbst natürlich keine isolierten Systeme, da sie mit dem Rest des Gesamtsystems wechselwirken. Insbesondere sind für solche Teilsysteme weniger Größen zeitlich erhalten als bei entsprechenden isolierten Systemen. Trotzdem spielen auch hier Erhaltungsgrößen eine entscheidende Rolle und diesen Umstand haben wir uns nun klarzumachen.

Die s Größen F_i - wie oben geschehen - als alle Erhaltungsgrößen eines mechanischen Systems anzunehmen, war ein wenig oberflächlich. Natürlich ist die Zahl der Erhaltungsgrößen unendlich, weil mit je zwei Erhaltungsgrößen auch alle Linearkombinationen und Produkte erhalten sind. Wenn man es so ausdrücken will, bildet die Menge der Erhaltungsgrößen eine Algebra. Aus dieser großen Schar von Erhaltungsgrößen genügt es, die sogenannten additiven zu betrachten, da alle anderen sich als Funktionen von additiven Erhaltungsgrößen schreiben lassen. Die additiven Erhaltungsgrößen sind tatsächlich die Ihnen geläufigen und zeichnen sich aus durch folgende Eigenschaft:

$$F(\text{System 1} + 2) = F(\text{System 1}) + F(\text{System 2}). \quad (4.3)$$

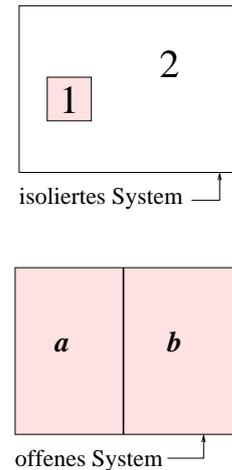
Sie sind also additiv bezüglich einer Zerlegung des Systems in Teilsysteme. Die s in (4.2) benutzten Größen waren aufzufassen als eine Basis aus der linearen Mannigfaltigkeit der additiven Erhaltungsgrößen, also als ein vollständiges System

linear unabhängiger additiver Erhaltungsgrößen. Man kann sich übrigens leicht klarmachen, daß überzählige Erhaltungsgrößen in (4.2) nichts geschadet hätten: sie heben sich identisch aus (4.2) heraus.

Wir kehren zu dem nicht isolierten System zurück, das wir als Teil eines isolierten Systems aufgefaßt hatten.

Es gibt hierbei verschiedene Fälle und wir betrachten zunächst den eines sogenannten völlig offenen Systems. Damit ist folgendes gemeint: Die additiven Erhaltungsgrößen des Gesamtsystems setzen sich nach (4.3) aus den Beiträgen des betrachteten Teilsystems 1 und des Restes 2 zusammen.

Das System 1 heißt offen, wenn die Kopplung von 1 und 2 einen freien Austausch aller Erhaltungsgrößen erlaubt, so daß keine der Größen F_i (System 1) mehr einen fest vorgegebenen Wert annimmt. Der Einfluß des Gesamtsystems besteht hier darin, nur den Mittelwert der Größen F_i (System 1) vorzugeben. Der Gleichgewichtszustand eines offenen Systems hat folgende bemerkenswerte Eigenschaft: Wenn man das System selbst in Untersysteme a und b zerlegt denkt, so sind die Zustände (=Makrozustände) dieser Untersysteme 'statistisch unabhängig', was besagen soll, daß die Wahrscheinlichkeit, das Untersystem a in einem bestimmten Zustand (=Mikrozustand) zu finden, unabhängig ist vom jeweiligen Zustand des anderen Untersystems b .



Auch Untersysteme von isolierten Systemen haben weitgehend statistisch unabhängige Gleichgewichtszustände, weil sie einander nur über ihre Berührungsflächen beeinflussen und ein Untersystem eine ganze Schar von Mikrozuständen annehmen kann, ohne daß das andere Untersystem davon Notiz nimmt. Bei isolierten Systemen wird jedoch die statistische Unabhängigkeit der Untersysteme durch die additiven Erhaltungsgrößen eingeschränkt: Wenn die Größe F_i im Untersystem 1 den Wert $F_i(1)$ hat, beträgt ihr Wert im Untersystem 2 zwangsläufig $F_i(2) = F_i(1+2) - F_i(1)$; die Werte von Erhaltungsgrößen in den beiden Untersystemen sind also nicht unabhängig, sondern bedingen sich gegenseitig. In offenen Systemen fällt nun gerade diese letzte Einschränkung der statistischen Unabhängigkeit von Untersystemen weg.

Mathematisch findet die statistische Unabhängigkeit von Untersystemen offener Systeme ihren Ausdruck in der Relation

$$\varrho_{1+2} = \varrho_1 \cdot \varrho_2. \quad (4.4)$$

Sie folgt, weil die Zustände des Systems (1+2) sich als Tensorprodukte der Zustände der beiden Untersysteme 1 und 2 ergeben ($|1+2\rangle = |1\rangle|2\rangle$) und weil wegen der statistischen Unabhängigkeit die Wahrscheinlichkeit, einen solchen Zustand vorzufinden, gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten ist. ϱ_1 und ϱ_2 vertauschen dabei, da sie auf verschiedene Freiheitsgrade wirken.

Es gelingt nunmehr leicht, die Form des Dichteoperators für offene Systeme im Gleichgewicht zu finden. Im Gleichgewicht ist der Dichteoperator wie alle Observablen zeitlich konstant und folglich selbst eine Erhaltungsgröße. Aus (4.4) folgt,

daß $\ln \varrho_{1+2} = \ln \varrho_1 + \ln \varrho_2$ eine additive Erhaltungsgröße sein muß. Da wir die Größen $F_i (i = 1, \dots, s)$ als ein vollständiges linear unabhängiges System additiver Erhaltungsgrößen angenommen hatten, erhalten wir mit gewissen Koeffizienten λ_i

$$\ln \varrho_{\text{gk}} = \sum_{i=1}^s \lambda_i F_i \quad (4.5)$$

oder

$$\varrho_{\text{gk}} = e^{\sum_{i=1}^s \lambda_i F_i}. \quad (4.6)$$

Die Gleichgewichtsgesamtheit offener Systeme heißt auch großkanonisch. Man sieht, daß im Gegensatz zum mikrokanonischen der großkanonische Dichteoperator für die Erhaltungsgrößen eine Verteilung endlicher Breite ergibt.

Teilsysteme eines isolierten Systems müssen natürlich nicht bezüglich aller Erhaltungsgrößen offen sein, sondern können bezüglich gewisser auch isoliert bleiben. Wegen der Unabhängigkeit der s Erhaltungsgrößen F_i wird die statistische Verteilung der nicht fixierten Größen F_1, \dots, F_r , die durch (4.6) gegeben ist, durch die Fixierung der übrigen F_{r+1}, \dots, F_s nicht beeinflußt und der Dichteoperator hat dann die Gestalt

$$\varrho_{\text{k}} = e^{\sum_{i=1}^s \lambda_i F_i} \cdot \prod_{j=r+1}^s \delta(F_j - f_j), \quad (4.7)$$

wobei wir allgemein von einer kanonischen Gesamtheit sprechen.

Im großkanonischen Fall werden die s Koeffizienten λ_i durch die Mittelwerte der Erhaltungsgrößen bestimmt, also durch s Bedingungen

$$\langle F_i \rangle \equiv \text{Spur} (\varrho_{\text{gk}} (\lambda_1, \dots, \lambda_s) F_i) = f_i \quad (i = 1, \dots, s), \quad (4.8)$$

und die λ_i bestimmen umgekehrt diese Mittelwerte. Es ist zu bemerken, daß, wenn unsere Herleitung keinen Fehler aufweist, der Dichteoperator ϱ_{gk} automatisch die Normierungsbedingung $\text{Spur} \varrho_{\text{gk}} = 1$ erfüllen muß. Bei der kanonischen Gesamtheit gibt es jedoch nur r Bedingungen der Form (4.8) und die λ_i scheinen auf den ersten Blick unterbestimmt. Jetzt ergibt aber die Normierungsbedingung die Relation

$$\text{Spur} \varrho_{\text{k}} \equiv \text{Spur} \left(e^{\sum_{i=1}^r \lambda_i F_i} \cdot \prod_{j=r+1}^s \delta(F_j - f_j) \right) \cdot e^{\sum_{i=r+1}^s \lambda_i f_i} = 1, \quad (4.9)$$

und daher hängt der Dichteoperator in Wirklichkeit gar nicht von den Koeffizienten $\lambda_{r+1}, \dots, \lambda_s$ ab:

$$\varrho_{\text{k}} = \frac{1}{Z_r} e^{\sum_{i=1}^r \lambda_i F_i} \cdot \prod_{j=r+1}^s \delta(F_j - f_j) \quad (4.10a)$$

mit

$$Z_r = \text{Spur} \left(e^{\sum_{i=1}^r \lambda_i F_i} \prod_{j=r+1}^s \delta(F_j - f_j) \right) = e^{-\sum_{i=r+1}^s \lambda_i f_i}. \quad (4.10b)$$

Die Größe Z_r hat große praktische Bedeutung und heißt Zustandssumme. Die Formeln (4.10) beschreiben den allgemeinen Fall eines Gleichgewichts-Dichteoperators. Offenbar sind die großkanonische Gesamtheit ($r = s$) und die mikrokanonische Gesamtheit ($r = 0$) als Grenzfälle enthalten.

Nach diesem bewußt abstrakt und allgemein gehaltenen Teil des Kapitels wollen wir nun unsere Ergebnisse konkreter beleuchten. Dazu brauchen wir als erstes eine Liste der additiven Erhaltungsgrößen mechanischer Systeme:

- a) Gesamtenergie H
- b) Gesamtimpuls \vec{P} (drei Komponenten)
- c) Gesamtdrehimpuls \vec{J} (drei Komponenten)
- d) Gesamtteilchenzahl N (eventuell für mehrere Teilchensorten)
- e) Gesamtvolumen V .

Von den vielen denkbaren Gesamtheiten, die man bezüglich dieser Erhaltungsgrößen bilden könnte, sind nur einige von praktischer Bedeutung. Da sich die betrachteten Systeme im allgemeinen in ruhenden, nicht rotierenden Gefäßen befinden, sind diese Gesamtheiten bezüglich \vec{P} und \vec{J} offen mit Mittelwerten $\langle \vec{P} \rangle = 0$ und $\langle \vec{J} \rangle = 0$. Die entsprechenden Koeffizienten λ_i verschwinden dann, so daß \vec{P} und \vec{J} gar nicht explizit in den Dichteoperatoren auftreten.

Die Gesamtheit, bei der alle restlichen Erhaltungsgrößen isoliert sind ('abgeschlossene Systeme'), heißt (im engeren Sinne) die Mikrokanonische Gesamtheit:

Da im Rahmen der üblichen Beschreibung von Systemen Volumen und Teilchenzahlen fest vorgegeben sind, verzichtet man auf eine explizite Angabe der betroffenen δ -Funktionen und schreibt den Dichteoperator kurz als

$$\varrho_{\text{mk}} = \frac{1}{Z_{\text{mk}}} \delta(H - E), \quad Z_{\text{mk}} = \text{Spur } \delta(H - E), \quad (4.11)$$

wobei der zugehörige Zustandsraum nur Zustände zu einem bestimmten Volumen und einer bestimmten Teilchenzahl enthält. Hinzuweisen ist auf die physikalische Bedeutung der Normierungskonstanten $Z_{\text{mk}}(E)$. Die Anzahl der Zustände des Systems mit der Energie $< E$ (das 'Phasenvolumen') ist gegeben durch

$$\Phi(E) = \text{Spur } \Theta(E - H). \quad (4.12)$$

Das sieht man sofort ein, wenn man die Spur mit der Eigenbasis von H bildet. Die Zustandsdichte, die Zahl der Zustände pro Energieintervall, ist daher

$$\Omega(E) = \frac{d\Phi}{dE} = \text{Spur } \delta(E - H) \quad (= Z_{\text{mk}}). \quad (4.13)$$

In der mikrokanonischen Gesamtheit kommen also alle Zustände mit der Energie E gleich wahrscheinlich vor. Bei klassischer Mechanik sind alle Punkte auf einer Hyperfläche konstanter Energie $H(p, q) = E$ gleich wahrscheinlich.

Ein Zustand, in dem nur Volumen und Teilchenzahlen fest sind, die Energie jedoch austauschbar ist mit der Umgebung ('Wärmekontakt'), wird beschrieben durch die (im engeren Sinne) Kanonische Gesamtheit:

Mit derselben Konvention über die Beschränkung des Zustandsraumes wie vorher (Teilchenzahl und Volumen fest) lautet der Dichteoperator

$$\varrho_k = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta H}, \quad Z_k = \text{Spur } e^{-\beta H}. \quad (4.14)$$

Von der Wahl des Parameters β hängt die mittlere Energie des Systems ab:

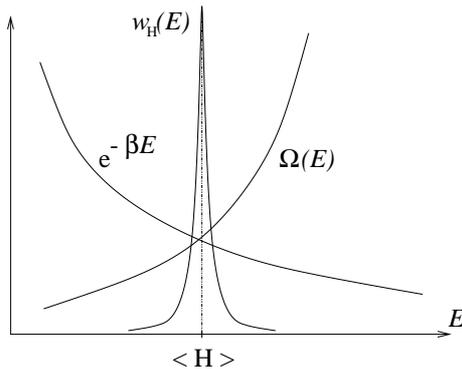
$$E(\beta) = \langle H \rangle = \text{Spur}(\varrho_k H) = \frac{\text{Spur}(H e^{-\beta H})}{\text{Spur } e^{-\beta H}}. \quad (4.15)$$

Daß umgekehrt die mittlere Energie den Parameter β eindeutig bestimmt, erkennt man aus

$$\frac{dE}{d\beta} = - \langle H^2 \rangle + \langle H \rangle^2 = -(\Delta H)^2 < 0. \quad (4.16)$$

Die Energie ist eine abnehmende Funktion von β . Die Energieverteilung in der kanonischen Gesamtheit (siehe (3.1)) ergibt sich zu

$$w_H(E) = \langle \delta(E - H) \rangle = \frac{1}{Z_k} \text{Spur}(e^{-\beta H} \delta(E - H)) = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta E} \Omega(E). \quad (4.17)$$



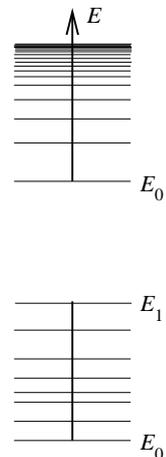
Die Zustandsdichte makroskopischer Systeme wächst mit der Energie ungeheuer schnell an. Deshalb besitzt $w_H(E)$ eine sehr enge Verteilung um den Mittelwert $\langle H \rangle$. Tatsächlich strebt die relative Breite dieser Verteilung gegen Null, wie wir später noch sehen werden, und wir können für makroskopische Systeme den Mittelwert $\langle H \rangle$ mit dem wahrscheinlichsten E_m identifizieren,

$$\frac{d}{dE} w_H(E)|_{E=E_m} = 0,$$

woraus ein expliziter Ausdruck für die Umkehrfunktion von $E(\beta)$ folgt:

$$\beta(E) = \frac{\Omega'(E)}{\Omega(E)} = \frac{d}{dE} \ln \Omega(E). \quad (4.18)$$

Hieran erkennt man, daß β im allgemeinen nur positive Werte annimmt. Das Energiespektrum makroskopischer Systeme sieht nämlich meistens wie nebenstehend abgebildet aus. Es besitzt einen kleinsten Eigenwert E_0 (Grundzustand) und ist nach oben unbeschränkt, wobei die Dichte der Eigenwerte mit E zunimmt. Die Zustandssumme in (4.14) existiert tatsächlich nur, wenn der *Hamiltonoperator* nach einer Seite beschränkt ist (halbbeschränkt), und sie existiert für nach unten beschränkte H nur für $\beta > 0$. Es gibt jedoch auch gewisse Systeme mit beschränktem Energiespektrum (Kernspinsysteme). Für diese sind Zustände mit $\beta < 0$ denkbar. Nebenstehend sieht man ein Spektrum, dessen Zustandsdichte bei hohen Energien abnimmt.



Die dritte wichtige Gesamtheit ist die Großkanonische Gesamtheit im engeren Sinne. Sie beschreibt den Gleichgewichtszustand eines Systems, das offen ist gegen Energie- und Teilchenaustausch (von n Teilchensorten). Der Dichteoperator ist:

$$\varrho_{\text{gk}} = \frac{1}{Z_{\text{gk}}} e^{-\beta(H - \sum_{i=1}^n \mu_i N_i)}, \quad Z_{\text{gk}} = \text{Spur } e^{-\beta(H - \sum_{i=1}^n \mu_i N_i)}. \quad (4.19)$$

Wieder sind Energie und Teilchenzahlen sehr eng verteilt um die Mittelwerte $\langle H \rangle$ und $\langle N_i \rangle$, die durch die Parameter β und μ_i festgelegt werden.

Eine vierte Gesamtheit von Bedeutung, die unmittelbar der in (4.6) definierten großkanonischen entspricht, nennen wir jetzt die Großkanonische Druckgesamtheit: Sie ist offen bezüglich aller Erhaltungsgrößen einschließlich des Volumens. Der Dichteoperator lautet

$$\varrho_{\text{gkd}} = e^{-\beta(H - \mu N + pV)}; \quad (4.20)$$

die Zustandssumme ist, wie vorher schon bemerkt, gleich 1. Die physikalische Situation eines nur im Mittel bestimmten Volumens wird zum Beispiel durch das Gas in einem Luftballon repräsentiert.

Bei der obigen Diskussion spezieller Gesamtheiten haben wir von einer Konvention Gebrauch gemacht, die es erlaubte, die δ -Funktionen in Gl. (4.10) wegzulassen. Diese Konvention bestand darin, den Hilbertraum der Zustände (bzw. den Phasenraum) so einzuengen, daß er nur Zustände enthält, für die

$$F_i |\psi\rangle = f_i |\psi\rangle \quad (i = r + 1, \dots, s) \quad (4.21)$$

gilt. Alle Operatoren wirken nur auf diesem eingeschränkten Hilbertraum, alle Spuren erstrecken sich nur über ihn. Dann kann man für die allgemeine kanonische Gesamtheit auch

$$\varrho_{\text{k}} = \frac{1}{Z_r} e^{\sum_{i=1}^r \lambda_i F_i} \quad (4.22a)$$

mit

$$Z_r = \text{Spur } e^{\sum_{i=1}^r \lambda_i F_i} \quad (4.22b)$$

schreiben, was häufig eleganter ist.

5. Die Entropie und verwandte statistische Begriffe

Die Entropie ist einer der wichtigsten Begriffe der statistischen Physik. Sie ist definiert als

$$S = -k_B \text{Spur} (\varrho \ln \varrho) = -k_B \langle \ln \varrho \rangle, \quad (5.1)$$

wobei die *Boltzmann*-Konstante $k_B \approx 1.38 \cdot 10^{-16}$ erg/Kelvin aus historischen Gründen eingefügt wird. Da für $0 \leq x \leq 1$ die Ungleichung $x \ln x \leq 0$ gilt, haben wir die generelle Eigenschaft der Entropie:

$$S = -k_B \sum_{\nu} \varrho_{\nu} \ln \varrho_{\nu} \geq 0, \quad (5.2)$$

wenn ϱ_{ν} die Eigenwerte von ϱ sind. In der großkanonischen Gesamtheit war $\ln \varrho$ eine additive Größe, und wir erhalten aus (4.5), daß die Entropie eine additive Eigenschaft offener Systeme im Gleichgewicht ist, die sich mittels der additiven Erhaltungsgrößen als

$$S = -k_B \sum_{i=1}^s \lambda_i \langle F_i \rangle = -k_B \sum_{i=1}^s \lambda_i f_i \quad (5.3)$$

ausdrücken läßt. Für nicht offene Systeme gilt die Additivität der Entropie nicht streng, aber wir hatten gesehen, daß hier die statistische Unabhängigkeit von Teilsystemen nicht allzusehr eingeschränkt ist und daß die Dichteoperatoren sich auch nur wenig unterscheiden. Tatsächlich gilt die Additivitätseigenschaft der Entropie mit gewissen Vorbehalten (siehe später) immer. Für den allgemeinen kanonischen Dichteoperator (4.10) können wir unter Benutzung von (4.10b) bzw. von (4.22) schreiben

$$S = -k_B \left[\sum_{i=1}^r \lambda_i \langle F_i \rangle - \ln Z_r \right]. \quad (5.4)$$

Die Entropie hängt dann nur von den r relevanten Koeffizienten $\lambda_1, \dots, \lambda_r$ ab, die insbesondere die Mittelwerte $\langle F_i \rangle$ bestimmen.

Wir wollen nun ein Kriterium aufstellen, das mit Hilfe der Entropie die Gleichgewichtszustände eines Systems zu charakterisieren gestattet. Die Entropie (5.1) ist ein nicht negatives Funktional auf der Menge aller Dichteoperatoren. Aus dieser Menge wird durch Nebenbedingungen der Art $\langle F_i \rangle \equiv \text{Spur} (\varrho F_i) = f_i$ eine Teilmenge ausgesondert. Einer der Dichteoperatoren dieser Teilmenge ist der kanonische (4.6). Es gilt der

Satz: Für alle Dichteoperatoren mit der Eigenschaft

$$\text{Spur} (\varrho F_i) = f_i \quad (i = 1, \dots, r) \quad (5.5)$$

$$\text{gilt} \quad S[\varrho] \leq S[\varrho_k], \quad (5.6)$$

d.h. die kanonische Verteilung ist unter allen Dichteoperatoren, die die Gleichung (5.5) erfüllen, diejenige, die die Entropie maximal macht. Zum Beweis überlegen wir zunächst, daß für je zwei Dichteoperatoren ϱ, ϱ_1 gilt:

$$\text{Spur} [\varrho (\ln \varrho_1 - \ln \varrho)] \leq 0. \quad (5.7)$$

Die Ungleichung $\ln x \leq x - 1$ für $x \geq 0$ hat zur Folge, daß für jeden nicht negativen Operator A die Operatorungleichung $\ln A \leq A - 1$ gilt. Sei nun $\varrho = \sum_n a_n |n\rangle\langle n|$ die Spektraldarstellung von ϱ . Dann gilt

$$\begin{aligned} \text{Spur } \varrho (\ln \varrho_1 - \ln \varrho) &= \sum_n a_n \langle n | \ln \varrho_1 - \ln a_n | n \rangle = \sum_n a_n \langle n | \ln \frac{\varrho_1}{a_n} | n \rangle \\ &\leq \sum_n a_n \langle n | \frac{\varrho_1}{a_n} - 1 | n \rangle = \text{Spur } \varrho_1 - \text{Spur } \varrho = 0 . \end{aligned}$$

Aus (5.7) folgt nun insbesondere

$$\begin{aligned} S[\varrho] &= -k_B \text{Spur } (\varrho \ln \varrho) \\ &\leq -k_B \text{Spur } (\varrho \ln \varrho_k) = -k_B \text{Spur } \left[\varrho \left(\sum_{i=1}^r \lambda_i F_i - \ln Z_r \right) \right] \\ &= -k_B \left(\sum_{i=1}^r \lambda_i f_i - \ln Z_r \right) = S[\varrho_k] \end{aligned}$$

womit (5.6) bewiesen ist.

Anknüpfend an die Definition der Entropie als $-k_B \langle \ln \varrho \rangle$ kann man die Entropie physikalisch als ein Maß für die Unordnung im Zustand eines Systems interpretieren, oder äquivalent als ein Maß für die Abweichung vom reinen Zustand, oder subjektiver als ein Maß für unsere Unkenntnis vom Zustand des Systems. Tatsächlich ist für einen reinen Zustand die Entropie gleich null, und sie wächst an, wenn mehr und mehr Zustände eine endliche Wahrscheinlichkeit erhalten, weil dann die mittlere Wahrscheinlichkeit für jeden Zustand kleiner wird und damit auch der Mittelwert von $\ln \varrho$. Mit dieser Interpretation der Entropie kann die obige Maximaleigenschaft auch folgendermaßen ausgedrückt werden: Unter allen Zuständen mit den Nebenbedingungen (5.5) ist der Gleichgewichtszustand der ungeordnetste, bzw. der unreinste. Das ist eine durchaus plausible Eigenschaft und man kann das thermische Gleichgewicht auch davon ausgehend diskutieren.

Wir haben gelernt, daß Systeme, die Gleichung (4.8): $\langle F_i \rangle = f_i$ ($i = 1, \dots, s$) erfüllen, je nach Isoliertheitsgrad durch verschiedene kanonische Dichteoperatoren beschrieben werden, daß die betreffenden Zustände wegen der ungeheuren Schärfe der Verteilungsfunktion jedoch kaum unterscheidbar sind. Wir wollen alle kanonischen Zustände, die Gleichung (4.8) mit einem festen Satz von f_1, \dots, f_s genügen, 'thermodynamisch äquivalent' nennen. Wir können dann sagen, daß wir verschiedene Möglichkeiten kennengelernt haben, einen thermodynamischen Zustand zu charakterisieren, nämlich entweder durch die Größen f_1, \dots, f_s oder durch eins der übrigen s-Tupel

$$\lambda_1, \dots, \lambda_r, f_{r+1}, \dots, f_s \quad (r = 1, \dots, s - 1). \quad (5.8)$$

Um die äquivalenten Tupel (5.8) zu berechnen, könnte man das Gleichungssystem (4.8), dessen linke Seite nach (4.22) von $\lambda_1, \dots, \lambda_r$ abhängt, nach diesen r Größen auflösen. Die Entropie und die Zustandssumme Z_r geben uns jedoch eine einfachere Methode in die Hand, dies zu erreichen.

Die Entropien thermodynamischer äquivalenter Zustände (5.3) und (5.4) sind wegen der Identität (4.10b) gleich. Die gemeinsame Entropie dieser Zustände kann im Prinzip als Funktion irgendeines der charakterisierenden Tupel (5.8) geschrieben werden. Es ist allerdings nützlich, die additiven Größen f_1, \dots, f_s als ‘natürliche Variable’ der Entropie zu betrachten und die Funktion

$$S = S(f_1, \dots, f_s) \quad (5.9)$$

zu betrachten. Analog versteht man die verschiedenen Zustandssummen (4.10b) bzw. (4.22b) nützlichweise als Funktionen ihrer natürlichen Variablen in der Weise

$$Z_r = Z_r(\lambda_1, \dots, \lambda_r, f_{r+1}, \dots, f_s). \quad (5.10)$$

Man erkennt sofort, daß

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln Z_r = \langle F_i \rangle \quad (5.11)$$

für $i = 1, \dots, r$ gilt, wobei die partielle Ableitung unter Konstanthaltung der anderen natürlichen Variablen zu bilden ist. Aus (5.4) und (5.11) folgt das wichtige Ergebnis

$$j = 1, \dots, s : \quad \frac{\partial S}{\partial f_j} = -k_B \left[\lambda_j + \sum_{i=1}^r (\langle F_i \rangle - \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln Z_r) \frac{\partial \lambda_i}{\partial f_j} \right] = -k_B \lambda_j. \quad (5.12)$$

Schließlich erhält man aus (5.4) und (5.12) für

$$j = r + 1, \dots, s : \quad \frac{\partial}{\partial f_j} \ln Z_r = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial f_j} + \sum_{i=1}^r \left(\frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial f_i} + \lambda_i \right) \frac{\partial f_i}{\partial f_j} = -\lambda_j. \quad (5.13)$$

Wir sehen, wie das Problem, die Gleichung (4.8) aufzulösen, mit Hilfe der Zustandssumme Z_r bzw. der Entropie gelöst ist. Wir weisen insbesondere hin auf die Reziprozität der Relationen (5.11) und (5.13).

Nach (5.12) und (5.3) hat die Entropie (5.9) die einfache Eigenschaft $\sum_{j=1}^s \frac{\partial S}{\partial f_j} f_j = S$. Wir erinnern in diesem Zusammenhang an den Eulerschen Satz: Eine stetig differenzierbare Funktion $\phi(x_1, \dots, x_s)$ ist homogen von Grade ν , d.h. es gilt $\phi(\alpha x_1, \dots, \alpha x_s) = \alpha^\nu \phi(x_1, \dots, x_s)$, genau dann, wenn sie die partielle Differentialgleichung $\sum_{i=1}^s \frac{\partial \phi}{\partial x_i} x_i = \nu \phi$ erfüllt. *

Die Entropie ist deshalb eine homogene Funktion von Grade eins:

$$S(\alpha f_1, \dots, \alpha f_s) = \alpha S(f_1, \dots, f_s). \quad (5.14)$$

Diese Eigenschaft hat eine einfache anschauliche Bedeutung. Wenn man die Mittelwerte aller Erhaltungsgrößen eines Systems im selben Verhältnis verändert, ändert sich auch die Gleichgewichtsentropie in diesem Verhältnis. Man kann nun auch folgende Fragestellung behandeln: Wenn man zwei isolierte Systeme vereinigt, wird

* Zum Beweis bilde $f(\alpha) = \alpha^{-\nu} \Phi(\alpha \vec{x}) - \Phi(x)$ mit $f(1) = 0$. Offenbar ist dann $0 = \frac{\partial f}{\partial \alpha} = \alpha^{-\nu-1} (-\nu \Phi(\alpha \vec{x}) + \alpha \vec{x} \cdot \nabla \Phi(\alpha \vec{x}))$ äquivalent mit $f \equiv 0$.

im allgemeinen das vereinigte System zunächst nicht im Gleichgewicht sein. Die Erhaltungsgrößen f_i^I und f_i^{II} , deren Summe nach der Vereinigung der Systeme fest bleibt, verteilen sich vielmehr auf neue Art auf die Teilsysteme. Wegen der Additivität der Entropie und wegen des Extreimalsatzes gilt für die Entropie im Augenblick der Vereinigung

$$S(f_1^I, \dots, f_s^I) + S(f_1^{II}, \dots, f_s^{II}) \leq S(f_1^I + f_1^{II}, \dots, f_s^I + f_s^{II}). \quad (5.15)$$

Rechts steht hier die Gleichgewichtsentropie des Gesamtsystems. Man kann fragen, auf welche Weise sich die Erhaltungsgrößen beim Übergang ins Gleichgewicht umverteilen, bzw. unter welchen Umständen keine Umverteilung stattfindet. Hinreichend für das Ausbleiben einer Umverteilung ist nach Gl. (5.14), daß das Verhältnis aller Erhaltungsgrößen der Teilsysteme dasselbe ist. Im Falle von Phasenkoexistenz (siehe Kapitel 11) ist dies aber nicht notwendig. Als notwendige und hinreichende Bedingung dafür, daß die linke Seite von (5.15) maximal ist, erhält man durch Differentiation nach f_i^I bei festem $f_i^I + f_i^{II}$ anhand von (5.12) die Bedingung $\lambda_i^I = \lambda_i^{II}$. Die beiden Teilsysteme sind daher nach der Vereinigung genau dann im Gleichgewicht, wenn sie in allen λ -Parametern übereinstimmen. Wenn man alle Dichten der additiven Erhaltungsgrößen festhält, ist die Entropie einfach proportional der 'Größe' des Systems. Man nennt physikalische Größen mit dieser Eigenschaft (5.14) auch extensive Größen. Die additiven Erhaltungsgrößen f_i sind trivialerweise extensive Größen.

Als partielle Ableitungen einer homogenen Funktion vom Grade eins sind die Koeffizienten λ_i (siehe (5.12)) homogen vom Grade null:

$$\lambda_i(\alpha f_1, \dots, \alpha f_s) = \lambda_i(f_1, \dots, f_s) \quad (i = 1, \dots, s). \quad (5.16)$$

Solche Größen nennt man auch intensiv. Sie hängen nicht von der Größe des Systems ab, sondern nur von den Dichten aller Erhaltungsgrößen.

An die Intensivität der λ_i sind einige Bemerkungen anzuschließen. Zunächst sehen wir, daß ein thermodynamischer Zustand durch den Satz der s intensiven Variablen $\lambda_1, \dots, \lambda_s$ nicht völlig bestimmt ist, weil diese keine Information über die Größe des Systems enthalten. Gleichzeitig wird deutlich, daß die s intensiven Parameter als Funktion der $s - 1$ Dichten nicht unabhängig sein können. Tatsächlich beschreibt Gl. (5.3) explizit den Zusammenhang zwischen den λ_i . In diesem Zusammenhang klärt sich auch der Umstand auf, daß der Dichteoperator der großkanonischen Gesamtheit (4.6) bzw. (4.20) keine Normierung aufwies. Wir verstehen jetzt, daß die Beziehung $\text{Spur } e^{\sum_{i=1}^s \lambda_i F_i} = 1$ keine mathematische Identität ist, sondern die Bestimmungsgleichung für den Zusammenhang zwischen den intensiven Variablen. Dieser Zusammenhang wird später in der Form der sogenannten thermischen Zustandsgleichung auftreten.

Extensiv sind auch die Logarithmen der Zustandssummen Z_r , wie man sofort aus (5.4) abliest; ausführlich hat man

$$\ln Z_r(\lambda_1, \dots, \lambda_r, \alpha f_{s+1}, \dots, \alpha f_s) = \alpha \ln Z_r(\lambda_1, \dots, \lambda_r, f_{s+1}, \dots, f_s). \quad (5.17)$$

Wegen der großen Bedeutung dieser Größen notieren wir noch die alte Relation (siehe (4.10b))

$$\ln Z_r = - \sum_{i=r+1}^s \lambda_i f_i, \quad (5.18)$$

die sich hier unabhängig aus (5.13) und der *Eulerschen* DGL ergibt. Die Funktionen $\ln Z_r$ für verschiedene r hängen durch *Legendre-Transformationen* zusammen. Um von $\ln Z_{r-1}$ zu $\ln Z_r$ zu kommen, muß man die Gleichung (5.13)

$$\frac{\partial}{\partial f_r} \ln Z_{r-1}(\lambda_1, \dots, \lambda_{r-1}, f_r, \dots, f_s) = -\lambda_r$$

nach f_r auflösen: $f_r(\lambda_1, \dots, \lambda_r, f_{r+1}, \dots, f_s)$ und die erhaltene Funktion für f_r auf der rechten Seite der Gleichung

$\ln Z_r(\lambda_1, \dots, \lambda_r, f_{r+1}, \dots, f_s) = \ln Z_{r-1}(\lambda_1, \dots, \lambda_{r-1}, f_r, \dots, f_s) + \lambda_r f_r$ einsetzen. Auf diese Weise erhält man aus irgendeiner der Zustandssummen alle anderen.

Mit Hilfe der Extensivität des Logarithmus der mikrokanonischen Zustandssumme (4.11), (4.13) läßt sich die frühere Behauptung über das schnelle Wachstum der Zustandsdichte mit der Energie untermauern. Mit $\ln Z(E, V, N) = N \ln Z\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, 1\right)$ folgt

$$\Omega(E) = \left[\omega\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right) \right]^N. \quad (5.19)$$

Wie in der Mechanik spielt auch in der statistischen Mechanik die Energie eine Sonderrolle unter den Erhaltungsgrößen. Dies spiegelt sich auch in der Konvention wieder, nach $F_1 = H$ und $\lambda_1 = -\beta$ die übrigen intensiven Variablen als $\alpha_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_1}$ ($i = 2, \dots, s$) umzudefinieren, so daß die kanonischen Dichten (4.22) jetzt als

$$\varrho_k = \frac{1}{Z_r} e^{-\beta(H + \sum_{i=2}^r \alpha_i F_i)}, \quad Z_r = \text{Spur } e^{-\beta(H + \sum_{i=2}^r \alpha_i F_i)} \quad (5.20)$$

geschrieben werden. Die Parameter α_i werden sich in ihrer physikalischen Transparenz den λ_i als überlegen erweisen. Wir definieren die absolute Temperatur als

$$T = \frac{1}{k_B \beta}, \quad (5.21)$$

wozu zwar keinerlei logische Notwendigkeit besteht, wodurch wir jedoch Anschluß an die historisch bedingte Bezeichnungsweise erreichen werden. Man definiert anläßlich der Einführung der neuen intensiven Variablen sogenannte thermodynamische Potentiale ($r = 1, \dots, s$)

$$\Phi_r(T, \alpha_2, \dots, \alpha_r, f_{r+1}, \dots, f_s) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_r(-\beta, \lambda_2, \dots, \lambda_r, f_{r+1}, \dots, f_s). \quad (5.22)$$

Aus (5.11) und (5.13) entnehmen wir sogleich

$$\frac{\partial \Phi_r}{\partial \alpha_i} = f_i, \quad \frac{\partial \Phi_r}{\partial f_j} = -\alpha_j, \quad (i = 2, \dots, r; j = r+1, \dots, s). \quad (5.23)$$

Bevor wir $\partial \Phi_r / \partial T$ berechnen, schreiben wir noch (5.4) und (5.18) auf Φ_r um:

$$r \geq 1: \quad \Phi_r = E - TS + \sum_{i=2}^r \alpha_i f_i = - \sum_{j=r+1}^s \alpha_j f_j. \quad (5.24)$$

Unter Beachtung von $\frac{\partial}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta}$ erhalten wir nun durch Differentiation von (5.22):

$$\frac{\partial \Phi_r}{\partial T} = -k_B \ln Z_r - k_B \beta \left(E + \sum_{i=2}^r \alpha_i f_i \right) = -S. \quad (5.25)$$

Die verschiedenen thermodynamischen Potentiale sind wie die $\ln Z_r$ durch *Legendre-Transformationen* verknüpft. Wir haben damit einen formalen Apparat bereitgestellt, der uns später sehr dienlich sein wird.

Nachtrag: Wir tragen den $r = 0$ entsprechenden Fall der thermodynamischen Potentiale (5.24) nach. Man gewinnt aus $\Phi_1 = E - TS$ durch *Legendre-Transformation*

$$\Phi_0 = E(S, f_2, \dots, f_s) = TS + \Phi_1 = TS - \sum_{i=2}^s \alpha_i f_i \quad (5.26)$$

und erhält für die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial E}{\partial f_i} = \frac{\partial \Phi_1}{\partial f_i} + \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} + S \right) \frac{\partial T}{\partial f_i} = -\alpha_i \quad (i = 2, \dots, s) \quad (5.27)$$

und

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T + \left(S + \frac{\partial \Phi_1}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial S} = T. \quad (5.28)$$

II. Thermodynamik des Gleichgewichts

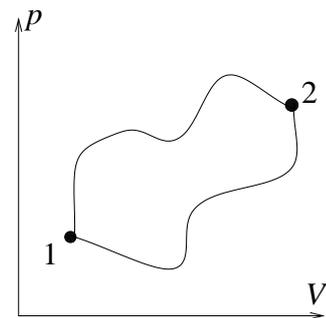
6. Abriß der klassischen Thermodynamik

Wir wollen zunächst in aller Kürze die historische Entwicklung der Thermodynamik skizzieren. Ausgangspunkt ist eine empirisch begründete Beschreibung makroskopischer Systeme im thermischen Gleichgewicht durch Zustandsgrößen wie Volumen V , Druck p und Temperatur ϑ , die durch eine Zustandsgleichung

$$f(V, p, \vartheta) = 0 \quad (6.1)$$

verknüpft sind, so daß je zwei der drei Variablen ausreichen. (Die Teilchenzahl N ist stillschweigend vorgegeben.)

Der erste entscheidende empirische Gesichtspunkt ist dann die von *Joule* gemachte Feststellung, daß Wärme eine Form der Energie darstellt. Dies führt zur Formulierung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, dessen Aussage darin besteht, daß bei einer beliebigen Zustandsänderung zwischen einem gegebenen Anfangszustand 1 und einem gegebenen Endzustand 2 die Summe der zugeführten Wärme ΔQ und der von außen geleisteten Arbeit ΔA dieselbe ist, nämlich gleich der Änderung der gesamten oder 'inneren' Energie



$$\Delta E = \Delta Q + \Delta A, \quad (6.2)$$

die damit eine Zustandsgröße wird. Für infinitesimale Zustandsänderungen schreibt man auch

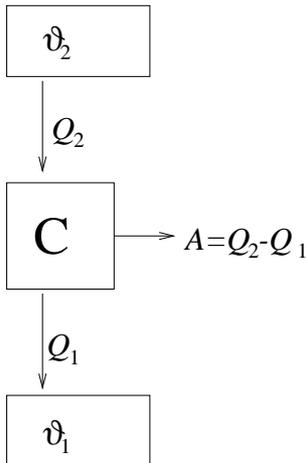
$$dE = \delta Q + \delta A \quad (6.3)$$

und deutet damit an, daß es keine Zustandsgrößen Q und A gibt, d.h. δQ und δA hängen im Gegensatz zu dE sehr wohl vom Weg ab. Für die am System geleistete Arbeit δA ist dies unmittelbar einsichtig, da man für sie durch eine einfache mechanische Überlegung den Ausdruck

$$\delta A = -pdV \quad (6.4)$$

herleitet, für reversible Zustandsänderungen.

Die weitere Entwicklung der Thermodynamik hängt davon ab, daß es gelingt, für δQ einen entsprechenden Differentialausdruck zu gewinnen. Im Rahmen der klassischen Thermodynamik erreicht man dies mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes. Dieser postuliert, daß es keine thermodynamische Zustandsänderung gibt, deren einzige Wirkung darin besteht, daß einem Wärmespeicher eine Wärmemenge entzogen und (a) vollständig in Arbeit umgesetzt (*Kelvin*, Perpetuum mobile 2. Art) oder auch (b) an einen wärmeren abgegeben (*Clausius*) wird. Das Wort 'einzig' betont, daß Systeme, die eventuell an der Ausführung der Zustandsänderung beteiligt waren, am Ende alle wieder in ihrem Anfangszustand sein müssen. Man zeigt leicht, daß die *Kelvinsche* und die *Clausius'sche* Formulierung äquivalent sind. Tatsächlich kann man aus der negativen Aussage des zweiten Hauptsatzes nicht nur positive, sondern sogar quantitative Folgerungen ziehen. Dies gelingt durch Benutzung einer *Carnot-Maschine*.



Eine Carnot-Maschine arbeitet mit einer beliebigen Substanz, die eine bestimmte reversible zyklische Zustandsänderung (Kreisprozess) ausführt. Sie entnimmt einem Wärmespeicher der Temperatur ϑ_2 die Wärmemenge Q_2 , leistet die mechanische Arbeit A und gibt die restliche Energie als Wärmemenge $Q_1 = Q_2 - A$ an einen Wärmespeicher bei niedrigerer Temperatur $\vartheta_1 (< \vartheta_2)$ wieder ab. Man definiert den Wirkungsgrad als

$$\eta = \frac{A}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (6.5)$$

Aus dem ersten Hauptsatz folgt dann unmittelbar, daß alle *Carnot*-Maschinen denselben Wirkungsgrad haben (und sogar, daß keine Maschine, die zwischen denselben Temperaturen einen Kreisprozeß ausführt, einen größeren Wirkungsgrad aufweist). Dieser *Carnotsche* Wirkungsgrad hängt nur ab von den Temperaturen der Wärmespeicher: $\eta = \eta(\vartheta_1, \vartheta_2)$ und hat weiterhin die Eigenschaft

$$0 \leq \eta \leq 1. \quad (6.6)$$

Mit Hilfe zweier hintereinandergeschalteter *Carnot*-Maschinen, die mit drei Wärmespeichern ($\vartheta_1 < \vartheta_2 < \vartheta_3$) so arbeiten, daß sie wie eine *Carnot*-Maschine zwischen den Speichern 1 und 3 wirken, schließt man dann auf die Funktionalgleichung

$$(1 - \eta(\vartheta_1, \vartheta_2))(1 - \eta(\vartheta_2, \vartheta_3)) = 1 - \eta(\vartheta_1, \vartheta_3).$$

Daraus kann man folgern, daß es eine Funktion der empirischen Temperatur $T(\vartheta)$ gibt mit

$$1 - \eta(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{T(\vartheta_1)}{T(\vartheta_2)}. \quad (6.7)$$

Dies kann zur Definition der absoluten Temperatur benutzt werden, die damit völlig materialunabhängig wird. Da $T(\vartheta)$ bis auf einen konstanten Faktor eindeutig bestimmt ist, vereinbart man

$$T_{\text{Tripelpunkt von H}_2\text{O}} = 273.16 \text{ K}. \quad (6.8)$$

Unter Verwendung der absoluten Temperatur kann man nun eine Zustandsfunktion definieren, die man Entropie nennt. Man verdankt dies dem Clausiusschen Satz, der auch aus den beiden Hauptsätzen gefolgert werden kann: Bei einem beliebigen quasistatischen Kreisprozess gilt für die vom System aufgenommene Wärme δQ die Ungleichung

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (6.9)$$

Für reversible Kreisprozesse gilt das Gleichheitszeichen. Damit ist für alle reversiblen Prozesse, die vom Zustand 1 zum Zustand 2 führen, das Integral $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ dasselbe, wodurch man eine Zustandsfunktion S , die Entropie, durch

$$S(2) - S(1) = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (6.10)$$

definieren kann. Jetzt ist auch unsere frühere Frage beantwortet, wie man die Wärmemenge in (6.3) durch einen Differentialausdruck schreiben kann; es gilt für reversible Prozesse

$$\delta Q = TdS. \quad (6.11)$$

Gleichzeitig findet man für beliebige quasistatische Zustandsänderungen die Ungleichung

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \leq S(2) - S(1). \quad (6.12)$$

Insbesondere gilt für eine Zustandsänderung in einem thermisch isolierten System immer

$$S(2) \geq S(1). \quad (6.13)$$

Zustandsänderungen, bei denen in (6.9), (6.12) oder (6.13) nicht das Gleichheitszeichen steht, können nicht in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt werden, die dabei geschehene Entropiezunahme kann nicht wieder gutgemacht werden, sie sind irreversibel. Daß tatsächlich irreversible Prozesse, zumindest in einer utilitaristischen Denkweise, als verschwenderisch betrachtet werden, wird durch folgendes einfache Beispiel klar: Statt durch einen *Carnot*-Prozeß die 'nützliche' Arbeit $A = Q_2 - Q_1$ zu gewinnen, könnte man einfach die Wärmemenge Q_2 durch Wärmeleitung von einem in den anderen Wärmespeicher transferieren. Der dabei erlittene Verlust an Arbeit ist nie wieder gutzumachen.

Die Gleichungen (6.3), (6.4) und (6.11) ergeben jetzt explizite Ausdrücke für die partiellen Ableitungen der Energie. Sie lauten

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -p \quad (6.14)$$

und

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T. \quad (6.15)$$

Damit haben wir den unmittelbaren Anschluß an unsere Ergebnisse aus der statistischen Mechanik im letzten Kapitel gewonnen (siehe (5.27) und (5.28)).

7. Thermodynamische Größen

In diesem Abschnitt wollen wir die Größen und Begriffe, die wir vorher in voller Allgemeinheit eingeführt und besprochen hatten, anhand des wichtigsten Spezialfalls im einzelnen wiederholen, anhand eines Systems aus einer Teilchensorte. Der Zustand eines solchen Systems im Gleichgewicht wird durch wenige makroskopische Größen beschrieben. Wir hatten als extensive Variable die mechanischen Größen Energie E , Volumen V und Teilchenzahl N kennengelernt und zusätzlich die ihrem Wesen nach statistische Größe Entropie S . Für unseren Spezialfall gibt es eine Abhängigkeit zwischen diesen vier Größen, die man z.B. in der Form

$$E = E(S, V, N) \quad (7.1)$$

ausdrücken kann. Die partiellen Ableitungen dieser Funktion sind die intensiven Zustandsvariablen. Uns sind die Temperatur als

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T \quad (7.2a)$$

und der Druck als

$$-\frac{\partial E}{\partial V} = p \quad (7.2b)$$

bekannt und die dritte Ableitung

$$\frac{\partial E}{\partial N} = \mu \quad (7.2c)$$

heißt das chemische Potential und ist im allgemeinen nicht so direkt meßbar wie T und p . Die physikalische Bedeutung der Gln. (7.2) wird deutlicher, wenn man sie zusammenfaßt in eine Differentialform

$$dE = TdS - pdV + \mu dN. \quad (7.3)$$

Man entnimmt hieraus unmittelbar verschiedene Beiträge zur Energieänderung bei einem thermodynamischen Prozeß, der reversibel verläuft: $TdS = \delta Q$ ist die zugeführte Wärmemenge, $-pdV = \delta A$ die zugeführte mechanische Volumenarbeit und μdN die Energiezunahme aufgrund einer Änderung der Teilchenzahl (bei fester Entropie und festem Volumen). Damit wird die physikalische Bedeutung des chemischen Potentials klar als der Energie, die ein zugefügtes Teilchen mitbringen muß, damit bei festem Volumen die Entropie konstant bleibt. Die Energieänderung bei isochoren Prozessen ($V = \text{const}$) ist gegeben durch $dE = TdS$, bei isentropen Prozessen durch $dE = -pdV$ (jeweils $N = \text{const}$.). Prozesse ohne Wärmezufuhr ($\delta Q = 0$) nennt man auch adiabatisch, so daß gilt: adiabatisch + reversibel = isentrop. Wir erinnern uns weiterhin, daß aus der Extensivität (Homogenenität vom Grade eins) der Energie (7.1) aus (7.3) die Gleichung

$$E = TS - pV + \mu N \quad \text{Duhem - Gibbs-Relation} \quad (7.4)$$

folgt. Man kann sich (7.1) nach der Entropie aufgelöst denken und die Funktion

$$S = S(E, V, N) \quad (7.5)$$

betrachten. Indem man (7.3) nach dem Differential von S auflöst,

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (7.6)$$

erhält man die partiellen Ableitungen von (7.5). Ein Vergleich mit Kap. 5 zeigt, daß die intensiven Parameter α_i den Variablen p und $-\mu$ entsprechen, während die λ_i auf $-\beta p$ und $\beta\mu$ führen. Aus der Extensivität und (7.6), aber auch direkt aus (7.4) erhält man

$$S = \frac{E}{T} + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N. \quad (7.7)$$

In diesem Zusammenhang erinnern wir an die Maximaleigenschaft der Entropie im Gleichgewicht. Durch folgende einfache Methode können wir die Bedingungen, unter denen zwei Teile eines isolierten Systems miteinander im Gleichgewicht sind, daraus wiedergewinnen. Die Gesamtentropie setzt sich additiv aus den Entropien der beiden Teile zusammen:

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2),$$

wobei die Summen

$$E = E_1 + E_2, \quad V = V_1 + V_2, \quad N = N_1 + N_2$$

fest vorgegeben sind.



Mögliche Vergleichszustände mit dem Gleichgewicht sind solche, die durch Änderung von E_1, V_1, N_1 entstehen. Aus der Maximalität der Entropie folgt Stationarität gegen solche Änderungen, also

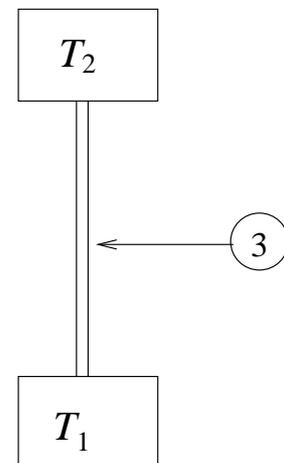
$$\frac{\delta S}{\delta E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0 \Rightarrow T_1 = T_2,$$

$$\frac{\delta S}{\delta V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0 \Rightarrow p_1 = p_2,$$

$$\frac{\delta S}{\delta N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0 \Rightarrow \mu_1 = \mu_2.$$

Wir weisen auch auf die Möglichkeit hin, aus der Verschärfung der Maximaleigenschaft in Form des 2. Hauptsatzes (siehe insbesondere Gl. (6.13)) Aussagen über die Richtung physikalischer Prozesse, die von selbst ablaufen, zu erhalten. Dies sei am Beispiel des Temperatenausgleichs durch Wärmeaustausch verdeutlicht.

Der Wärmeaustausch soll so langsam ablaufen, daß die beiden Teile in jedem Augenblick im Gleichgewicht sind (quasistatischer Prozeß). Unter Vernachlässigung des vermittelnden Mediums 3, das beliebig klein gemacht werden kann, wird der Wärmeaustausch so beschrieben: System 1 nimmt die Wärmemenge δQ_1 auf, System 2 die Wärmemenge $\delta Q_2 = -\delta Q_1$; dieser Vorgang ist begleitet von Entropieänderungen $dS_1 = \frac{\delta Q_1}{T_1}$ und $dS_2 = \frac{\delta Q_2}{T_2}$. Die Entropie des Gesamtsystems ändert sich um $dS = dS_1 + dS_2 = (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})\delta Q_1$. Falls der Prozeß von selbst abläuft, gilt $dS > 0$. Daher hat man für $T_1 < T_2$ auch $\delta Q_1 > 0$, d.h. die Wärme fließt von der höheren zur niedrigeren Temperatur. Es soll hierbei übrigens nicht übersehen werden, daß die Entropie des Teilsystems 2 bei diesem Vorgang abnimmt.



Die Energiefunktion (7.1) ist das erste der thermodynamischen Potentiale, die diesen Namen tragen, weil man die Zustandsgrößen aus ihnen durch Differentiation gewinnt. Nach dem Verfahren aus Kap. 5 könnte man durch *Legendre-Transformation* zu sieben anderen Potentialen übergehen, die äquivalent sind. Vier davon haben praktische Bedeutung und sollen nunmehr diskutiert werden. Die 'freie Energie' ist definiert als

$$F(T, V, N) = E - TS. \quad (7.8)$$

Wegen $d(TS) = SdT + TdS$ folgt aus (7.3) sogleich

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (7.9)$$

woraus man die partiellen Ableitungen der freien Energie ablesen kann (vergleiche mit dem Transformationsschema in Kap 5). Aus Gl. (7.4) entnehmen wir auch

$$F = -pV + \mu N. \quad (7.10)$$

Wenn man eine Volumenänderung bei konstanter Temperatur vornimmt, ändert sich die Energie keineswegs um $-pdV$, da man auch Wärme zuführen muß, um die Temperatur festzuhalten. Daraus ergibt sich die physikalische Bedeutung der freien Energie: bei einem 'isothermen' Prozeß (mit ebenfalls konstanter Teilchenzahl) geht die gesamte zugeführte Arbeit in die freie Energie: $dF = -pdV$. Die freie Energie kann direkt aus der statistischen Formel

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z_k, \quad Z_k = \text{Spur } e^{-\beta H} \quad (7.11)$$

berechnet werden. Die kanonische Dichtematrix (4.14) wird damit

$$\varrho_k = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta H} = e^{\beta(F-H)}, \quad (7.12)$$

woraus man leicht Gl. (7.8) bestätigt, da $S = -k_B \beta(F - E) = -\frac{F-E}{T}$ gilt. Die 'Enthalpie' ist definiert durch

$$\mathcal{H}(S, p, N) = E + pV, \quad (7.13)$$

hat das Differential

$$d\mathcal{H} = TdS + Vdp + \mu dN \quad (7.14)$$

und erfüllt die *Duhem-Gibbs-Relation*

$$\mathcal{H} = TS + \mu N. \quad (7.15)$$

Wenn man bei einem isobaren Prozeß ($p=\text{const.}$) Wärme zuführt, muß man gleichzeitig Arbeit leisten, um den Druck festzuhalten. Die zugeführte Wärme geht ganz in die Enthalpie: $(d\mathcal{H})_{p,N} = TdS$.

Die ‘freie Enthalpie’ ist definiert durch

$$G(T, p, N) = E - TS + pV = F + pV = \mathcal{H} - TS; \quad (7.16)$$

ihr Differential lautet

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (7.17)$$

und nach *Duhem-Gibbs* gilt

$$G = \mu N. \quad (7.18)$$

In einem einkomponentigen System (nur eine Teilchenzahl) ist die freie Enthalpie pro Teilchen gleich dem chemischen Potential.

Das ‘großkanonische Potential’ ist schließlich definiert als

$$\Phi(T, V, \mu) = E - TS - \mu N = F - \mu N; \quad (7.19)$$

sein Differential ist

$$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu, \quad (7.20)$$

und es gilt

$$\Phi = -pV. \quad (7.21)$$

Die Dichte des großkanonischen Potentials ist bis auf das Vorzeichen gleich dem Druck. Der Name rührt daher, daß Φ sich aus der großkanonischen Zustandssumme als

$$\Phi = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{\text{gk}}, \quad Z_{\text{gk}} = \text{Spur } e^{-\beta(H - \mu N)} \quad (7.22)$$

ergibt. Der Dichteoperator (4.19) schreibt sich mit Φ

$$\varrho_{\text{gk}} = e^{\beta(\Phi - H + \mu N)}, \quad (7.23)$$

woraus sich wie bei der freien Energie (7.19) bestätigen läßt.

Neben den bisher eingeführten Größen sind noch einige abgeleitete thermodynamischen Größen von besonderer Wichtigkeit. Eine häufig gestellte Frage ist, wieviel Wärme man einem System (in reversibler Weise) zuführen muß, um seine Temperatur um einen bestimmten Betrag zu erhöhen. Man definiert die ‘spezifische Wärme’ als

$$C = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{dT} = T \frac{dS}{dT}. \quad (7.24)$$

Diese Größe hängt natürlich noch ab von der Art der Prozeßführung. Üblicherweise wird die Teilchenzahl festgehalten und man unterscheidet nur zwischen einer isochoren spezifischen Wärme

$$C_{v,N} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{v,N} = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{v,N} \quad (7.25)$$

und einer isobaren spezifischen Wärme

$$C_{p,N} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p,N} = \left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right|_{p,N}. \quad (7.26)$$

Die spezifische Wärme ist eine extensive Größe.

Eine andere häufige Fragestellung ist, um wieviel sich das Volumen eines Systems bei einer gegebenen Druckänderung verändert. Man definiert die Kompressibilität als

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}, \quad (7.27)$$

eine extensive Größe, die auch von der Prozeßführung abhängt. Man unterscheidet eine isotherme

$$\kappa_{T,N} = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_{T,N} \quad (7.28)$$

und eine adiabatische Kompressibilität

$$\kappa_{S,N} = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_{S,N}, \quad (7.29)$$

je nachdem, ob man in einem Wärmebad oder wärmeisoliert komprimiert. Schließlich ist der 'thermische' Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{p,N} \quad (7.30)$$

(intensiv) von Interesse.

Im Anschluß an die Einführung der abgeleiteten Größen kann man einige interessante Aussagen über statistische Schwankungen machen. Zunächst betrachten wir Energieschwankungen in der kanonischen Gesamtheit. Aus

$$E = \langle H \rangle = \frac{\text{Spur } H e^{-\beta H}}{\text{Spur } e^{-\beta H}} \quad \text{folgt} \quad \frac{\partial E}{\partial \beta} \Big|_{V,N} = -(\Delta H_k)^2. \quad (4.16)$$

Andererseits gilt $\frac{\partial E}{\partial \beta} \Big|_{V,N} = -k_B T^2 C_{V,N}$ und daher

$$C_{V,N} = \frac{(\Delta H_k)^2}{k_B T^2}. \quad (7.31)$$

Wir ziehen neben der Folgerung

$$C_{V,N} \geq 0 \quad (7.32)$$

aus der Extensivität von $C_{V,N}$ die Folgerung

$$\left(\frac{\Delta H_k}{H} \right)^2 = O\left(\frac{1}{N} \right). \quad (7.33)$$

Auf ähnliche Weise erhält man in einer Druckgesamtheit mit dem mittleren Volumen

$$V = \frac{\text{Spur } \hat{V} e^{-\beta(H+p\hat{V})}}{\text{Spur } e^{-\beta(H+p\hat{V})}}$$

die Schwankungsformel $\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T,N} = -\beta(\Delta V_{\text{dr}})^2$, also

$$\kappa_{T,N} = \beta \frac{(\Delta V_{\text{dr}})^2}{V}. \quad (7.34)$$

Wir lernen daraus

$$\kappa_{T,N} \geq 0 \quad (7.35)$$

und

$$\left(\frac{\Delta V_{\text{dr}}}{V} \right)^2 = O\left(\frac{1}{N} \right). \quad (7.36)$$

Für die großkanonische Gesamtheit folgt mit $N = \frac{\text{Spur } \hat{N} e^{-\beta(H-\mu\hat{N})}}{\text{Spur } e^{-\beta(H+\mu\hat{N})}}$ für die Teilchenzahlschwankung $\left. \frac{\partial N}{\partial \mu} \right|_{T,V} = \beta(\Delta N_{\text{gk}})^2$ und daher

$$\left(\frac{\Delta N_{\text{gk}}}{N} \right)^2 = O\left(\frac{1}{N} \right). \quad (7.37)$$

Wir haben damit neben den sehr allgemeinen Ungleichungen (7.32) und (7.35) die schon früher behauptete Schärfe der Verteilungsfunktionen der Erhaltungsgrößen für makroskopische Systeme wiedergewonnen.

8. Thermodynamische Relationen

Im letzten Kapitel haben wir einen Satz von Größen kennengelernt, die alle eine mehr oder weniger direkte Bedeutung zur Beschreibung von thermodynamischen Zuständen oder Prozessen haben. Da dieser Satz mehr Größen enthielt, als zur Charakterisierung eines Zustands gebraucht werden, überrascht es nicht, daß zwischen diesen Größen allgemeine Zusammenhänge bestehen; wir nennen solche allgemeinen Zusammenhänge thermodynamische Relationen. In diesem Kapitel wird häufig bei Ableitungen die Teilchenzahl N festgehalten werden, ohne daß es ausdrücklich vermerkt wird.

Eine Art von thermodynamischen Relationen haben wir schon benutzt, nämlich die *Duhem-Gibbs-Relation* in ihren verschiedenen Versionen. Ihr Ursprung war die Extensivität der thermodynamischen Potentiale. Die *Duhem-Gibbs-Relation* war eine Konsequenz der *Eulerschen Differentialgleichung* für extensive Größen.

Eine analoge Quelle von thermodynamischen Relationen fließt aus der *Eulerschen Differentialgleichung* für intensive Größen. Man erhält so zum Beispiel (aus $p(T, V, N) = p(T, \alpha V, \alpha N)$) die Relation

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T, N} V + \left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{T, V} N = 0 \quad (8.1)$$

und (aus $\mu(T, V, N) = \mu(T, \alpha V, \alpha N)$)

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{T, N} V + \left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_{T, V} N = 0. \quad (8.2)$$

Damit können Ableitungen nach dem Volumen in solche nach der Teilchenzahl umgewandelt werden, und umgekehrt.

Eine weitere wichtige Quelle von thermodynamischen Relationen sind die Integrabilitätsbedingungen für die im vorigen Kapitel aufgeschriebenen Differentialformen. Sie wissen, daß eine Differentialform $df = f_1 dx + f_2 dy$ integrierbar ist, d.h. sich aus einem Potential $f = f(x, y)$ ableitet, wenn $\frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{\partial f_2}{\partial x}$ gilt (und das Definitionsgebiet einfach zusammenhängend ist). Angewandt auf das Differential der freien Energie (7.9) gibt uns dies die wichtige Relation

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V, \quad (8.3)$$

die eine isotherme Entropieänderung mit einer isochoren Druckänderung verknüpft. In analoger Weise erhält man aus dem Differential der freien Enthalpie (7.17)

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \equiv -V\alpha. \quad (8.4)$$

Aus (7.9) folgt auch

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{T, N} = - \left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{T, V}, \quad (8.5)$$

woraus man mit (8.1) und (8.2) zu $-\frac{N}{V} \left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_{T, V} = \frac{V}{N} \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T, N}$ oder

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_{T, V} = \frac{V}{N^2} \frac{1}{\kappa_{T, N}} \quad (8.6)$$

gelangt; diese Relation gestattet die Berechnung der isothermen Kompressibilität direkt aus der großkanonischen Gesamtheit. Man überlegt leicht, daß es für die betrachtete Art von Systemen, beschrieben durch drei Variablenpaare (S, T) , (V, P) und (N, μ) , 24 Integrabilitätsbedingungen gibt, die allerdings paarweise identisch sind; man hat also 12 verschiedene Integrabilitätsrelationen.

Für Ableitungen der thermodynamischen Potentiale erhält man oft aus deren Differentialformen interessante Relationen wie aus (7.3)

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - p = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p, \quad (8.7)$$

wo zuletzt (8.3) verwendet wurde.

Eine große Zahl thermodynamischer Relationen ergibt sich aus dem Bemühen, eine Variable, nach der differenziert wird, oder eine beim Differenzieren festgehaltene Variable gegen eine andere auszutauschen: $\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T \rightarrow \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T$ oder $\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V \rightarrow \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p$.

Solche Umformungen lassen sich in systematischer Weise unter Benutzung der *Jacobi*-Determinante vornehmen. Für ein Paar von Funktionen $f(u, v), g(u, v)$ ist die *Jacobi*-Determinante definiert durch $\frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} = \det \begin{pmatrix} f_u & f_v \\ g_u & g_v \end{pmatrix} = f_u g_v - g_u f_v$.

Hat man mittels $u = u(x, y)$ und $v = v(x, y)$ zusammengesetzte Funktionen $f = f(u(x, y), v(x, y))$ und $g = g(u(x, y), v(x, y))$ gebildet, so gilt nach der Kettenregel und dem Determinantenmultiplikationssatz $\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} \cdot \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$. Wir halten außerdem fest:

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(v, u)} = -\frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)}, \quad \frac{\partial(f, v)}{\partial(u, v)} = \left. \frac{\partial f}{\partial u} \right|_v \quad \text{und} \quad \frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} \cdot \frac{\partial(u, v)}{\partial(f, g)} = 1.$$

Als erste Anwendung der Determinantenmethode versuchen wir den oben mehrmals aufgetretenen Ausdruck $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v$ auf uns geläufige Größen zurückzuführen:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v = \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(p, T)} \cdot \frac{\partial(p, T)}{\partial(T, V)} = -\frac{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p}{\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}. \quad (8.8)$$

Als zweite Anwendung finden wir

$$C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = T \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} = T \frac{\partial(S, p)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} = C_v \cdot \frac{\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T}{\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S}$$

oder

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}. \quad (8.9)$$

Schließlich gilt

$$\begin{aligned} C_v &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)} \cdot \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} \\ &= T \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \left(\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) = C_p - T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \frac{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p}{\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T} \\ &\stackrel{(8.4)}{=} C_p - T(-V\alpha) \frac{V\alpha}{(-V\kappa_T)}, \end{aligned}$$

also

$$C_p - C_v = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}. \quad (8.10)$$

Aus (8.9) und (8.10) folgt auch ($\kappa_T C_p - \kappa_T C_v = TV \alpha^2$, $\kappa_T C_v = \kappa_S C_p$)

$$\kappa_T - \kappa_S = TV \frac{\alpha^2}{C_p}. \quad (8.11)$$

Von den fünf abgeleiteten thermodynamischen Größen sind also nur drei unabhängig. Man sieht im übrigen, daß die thermodynamischen Relationen nicht-triviale experimentell direkt prüfbare Zusammenhänge implizieren. Aus den Ungleichungen (7.32) $C_v \geq 0$ und (7.35) $\kappa_T \geq 0$ folgt mit (8.10) und (8.9)

$$C_p \geq C_v \geq 0 \quad \text{und} \quad \kappa_T \geq \kappa_S \geq 0; \quad (8.12)$$

diese Ungleichungen kann man sich auch durch eine qualitative Betrachtung plausibel machen.

Die Ungleichungen $C_v \geq 0$, $\kappa_T \geq 0$ hatten wir aus statistischen Betrachtungen erhalten. Man kann auch sie als thermodynamische Relationen aus dem Maximalprinzip der Entropie herleiten. Dazu gehen wir über die bisherige Überlegung hinaus, bei der wir die Stationarität der Entropie im Gleichgewicht ausgenutzt hatten, um die räumliche Homogenität der intensiven Zustandsgrößen zu demonstrieren.

Wir nutzen jetzt außer der Stationarität die Stabilität der Entropiefunktion. Nehmen wir zwei identische Teilsysteme 1 und 2 an, die Volumen und Energie austauschen können. Die Entropie des Gesamtsystems $S(E, V) = S_1(E_1, V_1) + S_2(E_2, V_2)$

1	2
---	---

ist wegen $N_1 = N_2$ im Gleichgewicht maximal für $E_1 = E_2 = E/2$ und $V_1 = V_2 = V/2$. Bei virtuellen Abweichungen vom Gleichgewicht, $E_{1,2} = E/2 \pm \delta E$, $V_{1,2} = V/2 \pm \delta V$ nimmt die Entropie S nicht zu; folglich gilt

$$0 \geq \delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \delta E + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right) \delta E^2 +$$

$$\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1 \partial V_1} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2 \partial V_2} \right) \delta E \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2^2} \right) \delta V^2 + O(\delta^3).$$

Daraus folgt zusätzlich zu den Stationaritätsbedingungen die Stabilitätsbedingung:

Die Funktionalmatrix der Entropie $\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial E} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix}$ muß negativ semidefinit sein.

Dazu ist notwendig und hinreichend, daß (1) $\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \leq 0$ und (2) $\frac{\partial(\frac{\partial S}{\partial E}, \frac{\partial S}{\partial V})}{\partial(E, V)} \geq 0$ ist, also

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Big|_V = \frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial E} \Big|_V = -\frac{1}{T^2 C_v} \leq 0,$$

$$\frac{\partial(\frac{\partial S}{\partial E}, \frac{\partial S}{\partial V})}{\partial(E, V)} = \frac{\partial(\frac{1}{T}, \frac{p}{T})}{\partial(E, V)} = \frac{\partial(\frac{1}{T}, \frac{p}{T})}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(E, V)} = -\frac{1}{T^3} \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T \cdot \frac{1}{C_V} = \frac{1}{T^3 V \kappa_T C_V} \geq 0.$$

Die Zahl der möglichen thermodynamischen Relationen ist schier unerschöpflich. Wir ergänzen unsere Liste um einige, die wir zum Teil später verwenden werden. Ableitungen von abgeleiteten Größen sind manchmal auf einfache Ausdrücke zurückzuführen; es gilt zum Beispiel:

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} \Big|_T = T \frac{\partial}{\partial V} \Big|_T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = T \frac{\partial}{\partial T} \Big|_V \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T \stackrel{(8.3)}{=} T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \Big|_V. \quad (8.13)$$

Für adiabatische Prozesse ist von Bedeutung

$$\frac{\partial T}{\partial p} \Big|_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, p)} \cdot \frac{\partial(T, p)}{\partial(p, S)} = -\frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T \cdot \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p} = \frac{VT\alpha}{C_P}. \quad (8.14)$$

Man sieht, daß bei adiabatischer Kompression die Temperaturänderung vom Vorzeichen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten abhängt (Eis). Beim noch zu besprechenden *Joule-Thomson*-Prozeß interessiert man sich für folgende isenthalpe Ableitung $\frac{\partial T}{\partial p} \Big|_{\mathcal{H}} = \frac{\partial(T, \mathcal{H})}{\partial(p, \mathcal{H})} = \frac{\partial(T, \mathcal{H})}{\partial(T, p)} \cdot \frac{\partial(T, p)}{\partial(p, \mathcal{H})} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \Big|_T / \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \Big|_p$. Aus (7.14) erhält man

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \Big|_T = T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T + V \stackrel{(8.4)}{=} V(1 - T\alpha). \quad (8.15)$$

Somit ist

$$\frac{\partial T}{\partial p} \Big|_{\mathcal{H}} = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1). \quad (8.16)$$

Viele thermodynamische Relationen enthalten die absolute Temperatur explizit. Sie wären nicht erfüllt, wenn die absolute Temperatur durch eine beliebige empirische Temperatur ersetzt würde. Man wird daher diese Relationen benutzen können, um die absolute Temperatur zu bestimmen. Eine der wichtigsten Methoden dazu beruht auf Gl. (8.16). Wir denken uns eine empirische Temperatur θ und suchen $T(\theta)$. Wir betrachten

$$(1) \quad \frac{\partial T}{\partial p} \Big|_{\mathcal{H}} = \frac{\partial \theta}{\partial p} \Big|_{\mathcal{H}} \frac{\partial T}{\partial \theta}$$

$$(2) \quad C_p = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \Big|_p = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \theta} \Big|_p \left(\frac{\partial T}{\partial \theta} \right)^{-1} = \frac{\bar{C}_p}{\frac{\partial T}{\partial \theta}}$$

$$(3) \quad \alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial \theta} \Big|_p \left(\frac{\partial T}{\partial \theta} \right)^{-1} = \frac{\bar{\alpha}}{\frac{\partial T}{\partial \theta}}.$$

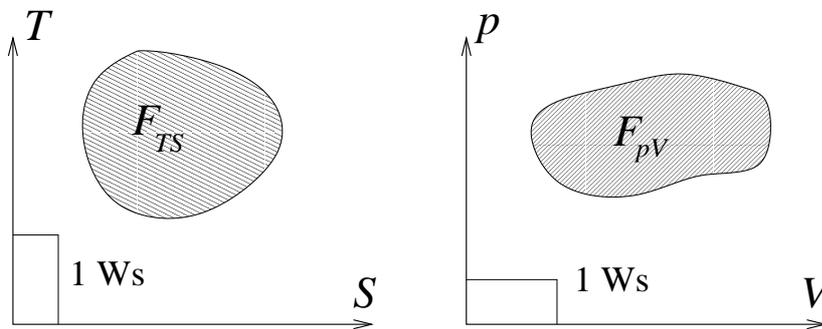
Folglich gilt $\frac{\partial \theta}{\partial p} \Big|_{\mathcal{H}} \frac{\partial T}{\partial \theta} = \frac{V}{C_p} (T\bar{\alpha} - \frac{\partial T}{\partial \theta})$ oder

$$\frac{d \ln T}{d\theta} = \frac{\bar{\alpha}}{1 + \frac{\bar{C}_p}{V} \frac{\partial \theta}{\partial p} \Big|_{\mathcal{H}}}. \quad (8.17)$$

Aus einer Messung von $\bar{\alpha}$, \bar{C}_p und des *Joule-Thomson*-Koeffizienten unter Benutzung einer beliebigen empirischen Temperatur an einer beliebigen Substanz gestattet (8.17) die Berechnung der absoluten Temperatur.

9. Kreisprozesse. Thermodynamische Maschinen

Für viele technische Anwendungen sind thermodynamische Prozesse von ausschlaggebender Bedeutung. In den meisten Fällen wird dabei mit einer Arbeitssubstanz ein Kreisprozeß periodisch durchlaufen. Aus praktischen Gründen wird die Arbeitssubstanz oft nach jeder Periode durch eine neue ersetzt, wie etwa bei der Dampfmaschine oder beim Verbrennungsmotor. Wir sehen hier davon ab, weil sich dadurch am Prinzip der Maschinen nichts ändert, und nehmen an, daß die Teilchenzahl N der Arbeitssubstanz (im allgemeinen ein Gas) konstant bleibt. Dann genügen zwei thermodynamische Variable zur Beschreibung des Prozesses; falls dieser quasistatisch verläuft, ist der Zustand der Arbeitssubstanz in jedem Augenblick durch diese Variablen völlig charakterisiert. Es ist aufschlußreich, wie wir sofort sehen werden, die Prozesse sowohl in einem (T, S) - als auch in einem (p, V) -Diagramm darzustellen.



Die von dem Kreisprozeß umschlossenen Flächen haben unmittelbare anschauliche Bedeutung. Für einen Umlauf ist

$$F_{TS} = \oint TdS = Q = \text{vom System aufgenommene Wärmemenge}, \quad (9.1)$$

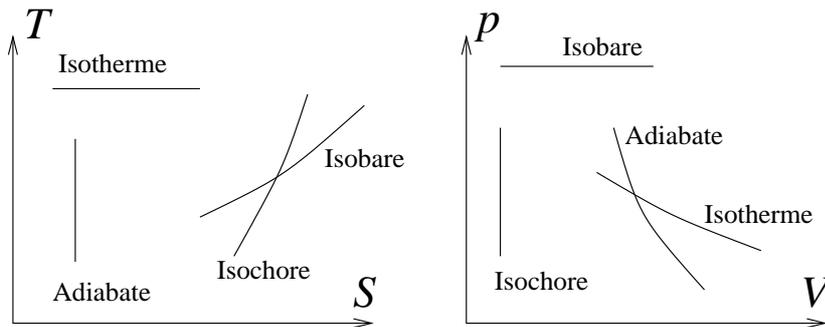
$$F_{pV} = \oint pdV = W = \text{vom System geleistete Arbeit}; \quad (9.2)$$

diese Größen sind negativ, wenn das System Wärme abgibt, bzw. wenn Arbeit am System geleistet wird. Wegen des Energiesatzes ist

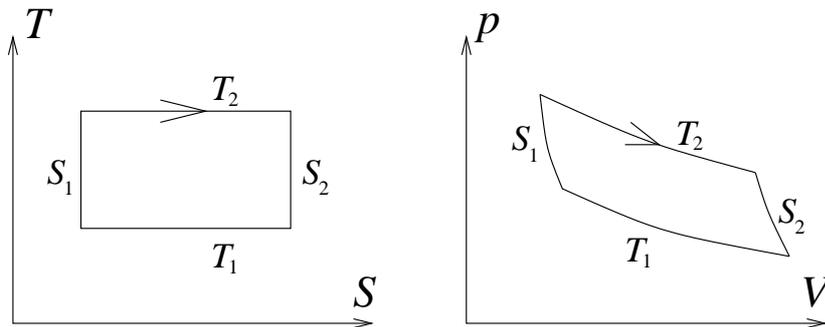
$$Q = W, \quad (9.3)$$

d.h. die Flächen des Kreisprozesses im (T, S) - und im (p, V) -Diagramm sind gleich.* Einen gegebenen Prozeß kann man offenbar in zwei Richtungen laufen lassen. Wegen (9.3) sind die Richtungssinne in beiden Diagrammen identisch. Man spricht daher von einem Rechts- bzw. einem Linksprozeß. Ihre Funktion bei Anwendungen hängt vom Umlaufsinn ab. Für Rechtsprozesse gilt $Q = W > 0$, sie wirken als Arbeitsmaschinen. Für Linksprozesse dagegen gilt $Q = W < 0$, sie können als Kältemaschinen oder Wärmepumpen wirken. Dies läßt sich am besten durch Betrachtung einfacher Prozesse verdeutlichen. Solche Prozesse sind aus Teilprozessen zusammengesetzt, bei denen bestimmte thermodynamische Größen konstant gehalten werden, insbesondere aus Isothermen, Adiabaten, Isochoren und Isobaren.

* Formal folgt dies aus der thermodynamischen Relation $\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = 1$.



Aus den thermodynamischen Ungleichungen (8.12) folgen einige allgemeine Regeln über den Verlauf solcher Teilprozesse in den Diagrammen, die oben betrachtet wurden. Der wichtigste Kreisprozeß ist der *Carnot*-Prozeß:



Als Rechtsprozeß entnimmt der *Carnot*-Prozeß aus dem Wärmebad der höheren Temperatur T_2 die Wärmemenge $Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$, gibt die Wärmemenge $Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$ an das Wärmebad der tieferen Temperatur T_1 ab und leistet die Arbeit $W = Q_2 - Q_1$. Als Wirkungsgrad einer Arbeitsmaschine bezeichnet man

$$\eta^A = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärmemenge}},$$

und findet für den *Carnot*-Prozeß

$$\eta_{\text{Carnot}}^A = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (< 1). \quad (9.4)$$

Wie wir aus Kapitel 6 wissen, folgt aus dem zweiten Hauptsatz, daß der *Carnot*-Prozeß von allen Prozessen, die zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 arbeiten, den höchsten Wirkungsgrad besitzt. Dies wurde in der klassischen Thermodynamik zur Definition der absoluten Temperatur und der Entropie benutzt. Wir können dieses Prinzip der maximalen Arbeit hier leicht wieder deduzieren:

$$\begin{aligned} W = Q &= \oint \delta Q = \int_{\delta Q > 0} \delta Q + \int_{\delta Q < 0} \delta Q = Q_2 - Q_1, \\ (6.9) \rightarrow 0 &\geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{\delta Q > 0} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\delta Q < 0} \frac{\delta Q}{T} \geq \int_{\delta Q > 0} \frac{\delta Q}{T_2} + \int_{\delta Q < 0} \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \\ &\rightarrow \eta^A = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_{\text{Carnot}}^A. \end{aligned} \quad (9.5)$$

Hierbei wurde angenommen, daß jede Wärmezufuhr aus dem oberen Bad stammte und jede Wärmeabgabe an das untere Bad erfolgte. In (9.5) gilt das Gleichheitszeichen nur, wenn der Prozeß reversibel verläuft und wenn Wärme nur bei konstanter Temperatur T_1 oder T_2 ausgetauscht wird. Die Erhöhung des Wirkungsgrades durch hohe T_2 wird in Hochtemperaturreaktoren, Hochdruckdampfkessel, Raketenbrennkammern und anderen Anwendungen ausgenutzt.

Der inverse *Carnot*-Prozeß nimmt als Linksprozeß Wärme aus dem tieferen Bad und Arbeit auf und gibt die dabei gewonnene Energie ans obere Bad als Wärme ab. Als Wärmepumpe aufgefaßt hat dieser Prozeß eine Heizeffektivität

$$\eta^W = \frac{\text{abgegebene Wärmemenge}}{\text{aufgenommene Arbeit}} = \frac{1}{\eta^A}$$

von

$$\eta_{\text{Carnot}}^W = \frac{T_2}{T_2 - T_1} \left(= \frac{1}{\eta_{\text{Carnot}}^A} > 1 \right). \quad (9.6)$$

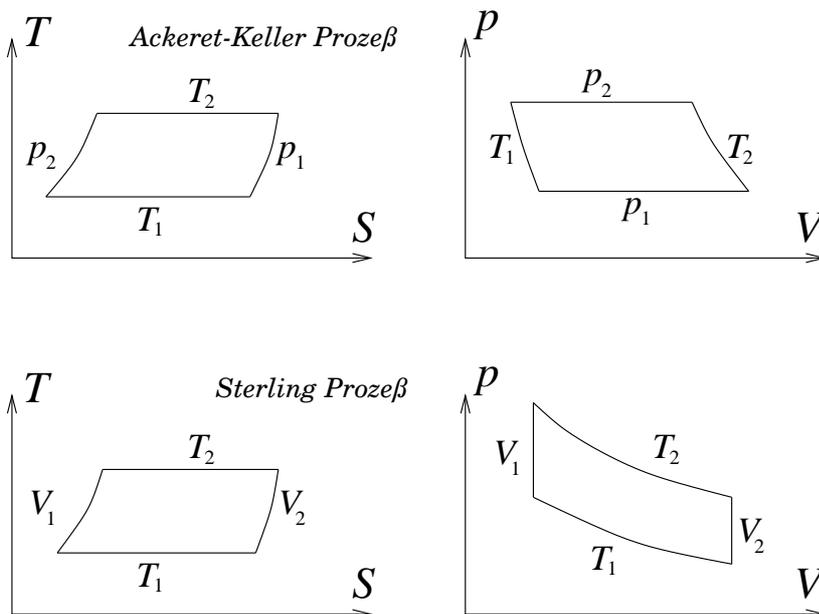
Schon *Kelvin* wies darauf hin, daß diese Heizmethode effektiver als die übliche ($\eta^W = 1$) ist. Sie wurde trotzdem nur an wenigen Stellen realisiert (Royal Festival Hall, ETH-Zürich) und ist erst in den letzten Jahrzehnten wieder populär geworden. Als Kältemaschine hat der inverse *Carnot*-Prozeß eine Kühleffektivität

$$\eta^K = \frac{\text{entzogene Wärme}}{\text{aufgenommene Arbeit}}$$

von

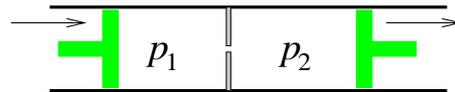
$$\eta_{\text{Carnot}}^K = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \quad (9.7)$$

Neben dem *Carnot*-Prozeß sollen kurz der *Ackeret-Keller*-Prozeß und der *Stirling*-Prozeß erwähnt werden.



Beim ersten wird die Arbeitssubstanz in zwei Teile zerlegt, die auf den beiden Isobaren über einen Gegenstromwärmeaustauscher Wärme austauschen. Beim zweiten wird die auf den Isochoren gehandelte Wärme vorübergehend in einem Regenerator gespeichert. Beide Prozesse erreichen bei reversibler Führung den Carnotschen Wirkungsgrad, falls die Arbeitssubstanz ein ideales Gas ist. Sie haben praktische Bedeutung als Kühlverfahren, da sie geringere Druck- und Volumenumterschiede erfordern als der *Carnot*-Prozeß. Der *Stirling*-Prozeß ist realisiert im *Philips*-Luftverflüssiger. Häufig ist aus praktischen Gründen ein Teil eines Kreisprozesses irreversibel geführt, obwohl sich dadurch der Wirkungsgrad verschlechtert.

Eine sehr wichtige solche irreversible Zustandsänderung ist der *Joule-Thomson*-Prozeß: Ein Gas wird über ein Drosselventil vom Anfangsdruck p_1 auf den Enddruck p_2 entspannt.



Dieser Prozeß läßt sich ohne Wärmeaustausch durch geeignete Volumenänderung in den beiden Kammern ausführen (Anfangsvolumen V_1 , Endvolumen V_2).

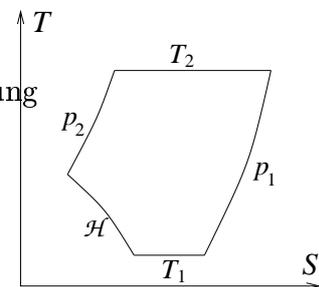
Es gilt $dE = \delta A$ und daher $E_2 - E_1 = \int_1^2 \delta A = \int_{V_1}^0 (-p_1) dV + \int_0^{V_2} (-p_2) dV = p_1 V_1 - p_2 V_2$. Folglich ist $E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2$, $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_2$, die Enthalpie des Systems ist unverändert nach Ausführung des *Joule-Thomson*-Prozesses. Aus (8.16) können wir entnehmen, wie sich dabei die Temperatur des Gases verändert hat:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\mathcal{H}} dp, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\mathcal{H}} = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1).$$

Die beobachtete Temperaturänderung heißt *Joule-Thomson*-Effekt. Beim klassischen idealen Gas ist er nicht vorhanden ($\alpha = \frac{1}{T}$). Bei realen Gasen kann der *Joule-Thomson*-Effekt beide Vorzeichen haben. Er führt zu einer Abkühlung, wenn $\alpha > \frac{1}{T}$ ist; dieses Verhalten zeigen alle Gase bei hinreichend tiefen Temperaturen (Inversionskurve). Wegen $d\mathcal{H} = T dS + V dp$ gilt

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{\mathcal{H}} = -\frac{V}{T} < 0. \quad (9.8)$$

Beim *Joule-Thomson*-Prozeß nimmt also die Entropie zu, woraus seine Irreversibilität ersichtlich ist. Die Luftverflüssigung nach dem *Linde*-Verfahren (1895) ist eine Modifikation des *Ackeret-Keller*-Prozesses unter Benutzung des *Joule-Thomson*-Effektes.



Als weiteres Beispiel für einen irreversiblen Prozeß betrachten wir die adiabatische Ausdehnung eines Gases ohne Arbeitsleistung (Ausdehnung ins Vakuum). Dieser Prozeß erhält die Energie des Gases. Die auftretende Temperaturänderung ist

$$T_2 - T_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E dV.$$

Es gilt

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = \frac{\partial(T, E)}{\partial(V, E)} = \frac{\partial(T, E)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, E)} = -\frac{1}{C_v} \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T \stackrel{(8.7)}{=} \frac{1}{C_v} \left(p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right). \quad (9.9)$$

Beim idealen Gas gibt es auch bei diesem Prozess keine Temperaturänderung. Wiederum sind im Prinzip beide Vorzeichen möglich; bei hinreichend verdünnten realen Gasen zeigt sich jedoch immer eine Abkühlung (*Van der Waals*-Kräfte anziehend). Wegen

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E = \frac{p}{T} > 0. \quad (9.10)$$

nimmt die Entropie bei der Ausdehnung ins Vakuum zu.

10. Das Nernstsche Theorem

Eine bedeutende Eigenschaft thermodynamischer Systeme bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt $T = 0$ soll unter Rückgriff auf die Statistik diskutiert werden. Für $T \rightarrow 0$, d.h. $\beta \rightarrow \infty$ werden im kanonischen Dichteoperator in zunehmendem Maße Zustände am unteren Rande des Energiespektrums hervorgehoben:

$$\varrho = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Spur } e^{-\beta H}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} |n\rangle\langle n|}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}} = \frac{P_0 + \sum_{E_n > E_0} e^{-\beta(E_n - E_0)} |n\rangle\langle n|}{g + \sum_{E_n > E_0} e^{-\beta(E_n - E_0)}}. \quad (10.1)$$

Der oder die Zustände mit der tiefsten Energie E_0 , g an der Zahl, bilden einen Unterraum, auf den der Projektor P_0 projiziert. Für $T \rightarrow 0$ erhält man wegen $E_n - E_0 > 0$

$$\varrho(T = 0) = \frac{P_0}{g}. \quad (10.2)$$

Bei der absoluten Temperatur null befindet sich das System mit endlicher Wahrscheinlichkeit nur in den energetisch tiefsten Zuständen, in den Grundzuständen. Für die Entropie findet man

$$\varrho(T = 0) = -k_B \langle \ln \varrho \rangle = k_B \ln g. \quad (10.3)$$

In vielen Systemen ist der Grundzustand nicht entartet, $g = 1$, so daß $S(T = 0) = 0$ folgt. In realen Systemen kann der Grundzustand zwar entartet sein, jedoch wächst die Entartung mit der Teilchenzahl N höchstens wie $O(N)$ an. Daher gilt selbst dann für die Entropie pro Teilchen $\frac{S}{N} = k_B \frac{1}{N} \ln N \rightarrow 0$ ($N \rightarrow \infty$). Die Entropie als extensive Größe ist null bei $T = 0$. Dieser Sachverhalt wurde von *Nernst* ohne statistische Durchleuchtung als allgemeiner thermodynamischer Satz postuliert (häufig als 3. Hauptsatz bezeichnet):

Nernstsches Theorem:

Die Entropie jedes realen Systems verschwindet am absoluten Nullpunkt für alle Werte der übrigen thermodynamischen Variablen (V, N).

Dieser Satz hat beobachtbare Konsequenzen; aus ihnen hat *Nernst* seinen Satz erschlossen. Die erste Konsequenz ist, daß alle spezifischen Wärmen bei $T = 0$ verschwinden. Das folgt aus $\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C}{T}$ und $C > 0$, weil $\frac{C}{T}$ bei $T = 0$ integrierbar sein muß. Insbesondere gilt

$$C_V \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad C_p \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0). \quad (10.4)$$

Weiterhin verschwindet der thermische Ausdehnungskoeffizient; wegen (8.4): $\alpha = -\frac{1}{V} \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T$ gilt

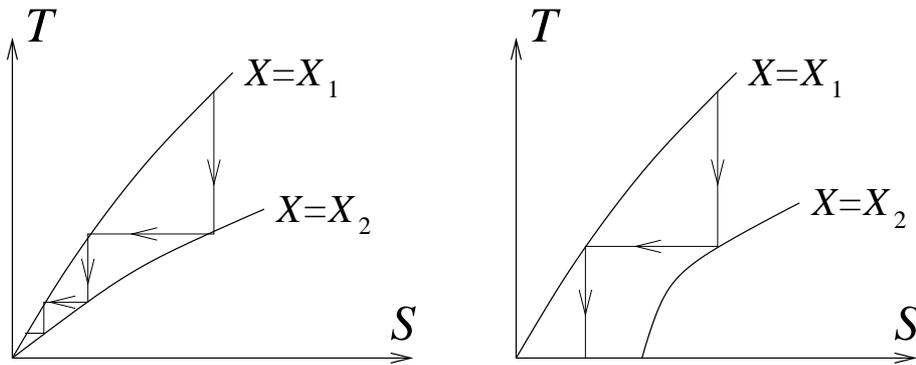
$$\alpha \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0). \quad (10.5)$$

Aus (8.3) und (8.8): $\frac{\alpha}{\kappa_T} = \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T$ folgt schließlich auch

$$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{\alpha}{\kappa_T} \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0). \quad (10.6)$$

Man kann aus (10.4)–(10.6) schließen, daß $\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, N)$ existiert und unabhängig von den Variablen V, N ist. Da im Rahmen der klassischen Thermodynamik die Entropie nur bis auf eine willkürliche additive Konstante definiert werden konnte (siehe (6.10)), war es *Nernst* freigestellt, diese Konstante festzulegen. Ihre Festlegung auf den Wert null versteht man nur aus den obigen statistisch mechanischen Überlegungen.

Eine wichtige Folgerung des *Nernstschen* Theorems ist die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts. Für einen beliebigen Parameter X laufen die Kurven konstanten X im (T, S) -Diagramm in den Nullpunkt. Da X nur endliche Werte annehmen kann, verlaufen alle Prozesse zwischen zwei Kurven $X = X_1$ und $X = X_2$. Man kann durch adiabatische Änderung von X eine Abkühlung erreichen. Danach muß man die Entropie erniedrigen, was durch Wärmeabgabe geschehen muß und infolge Abwesenheit eines kälteren Bades günstigstenfalls bei konstanter Temperatur geschehen kann. Um $T = 0$ zu erreichen, hätte man diese Vorgänge offenbar unendlich oft zu wiederholen. Das wäre nicht nötig, wenn eine Substanz mit dem zweiten dargestellten (T, S) -Diagramm existierte.

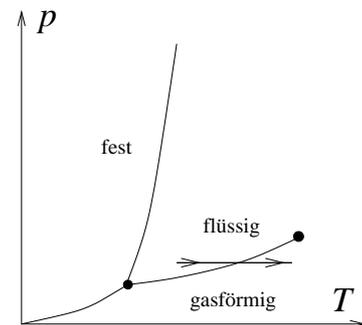


11. Phasengleichgewichte

Wir wollen uns nun mit der Erscheinung auseinandersetzen, daß ein und dieselbe Substanz in verschiedenen deutlich unterscheidbaren Phasen auftreten kann. Die bekanntesten Phasen sind die festen, flüssigen und gasförmigen. Genauere Beobachtung erlaubt jedoch eine viel detailliertere Unterscheidung von verschiedenen Phasen: verschiedene Kristallstrukturen in der festen Phase, verschiedene Arten von sogenannten flüssigen Kristallen, magnetisch oder elektrisch geordnete Festkörperphasen, supraleitende Zustände von Metallen, supraflüssige Phasen des Heliums und vieles mehr.

Verschiedene Phasen einer Substanz können im thermodynamischen Gleichgewicht nebeneinander bestehen, man spricht dann von Phasengleichgewichten.

Wir betrachten wiederum die Teilchenzahl N des Gesamtsystems als fest und beschreiben die Verhältnisse im Phasen- oder Zustandsdiagramm, als dessen Variable man p und T wählt. Die Phasen sind in solch einem Diagramm durch Phasenübergangs- oder Phasengrenzkurven voneinander getrennt. Ein Phasendiagramm gibt kein vollständiges Bild aller möglichen Zustände des Systems, weil alle Phasenkoexistenzzustände auf Phasengrenzkurven liegen. Ansonsten bestimmen p und T den Zustand eines Systems eindeutig.



Dies gilt jedoch nicht bei Phasenübergängen (1.Ordnung). Wir verdeutlichen dies am Beispiel der Verdampfung von Wasser. Wenn wir Wasser bei konstantem Druck (1 atm) erhitzen, steigen Energie und Volumen mit der Temperatur stetig an. Sobald am Siedepunkt die Verdampfung beginnt, bleibt die Temperatur stehen, obschon das Volumen und die Energie weiter ansteigen. Alle Zustände, die zu einem Teil aus Wasser und zu einem Teil aus Dampf bestehen, liegen im (p, T) -Diagramm auf einem Punkt (bei gegebenem Druck). Die Temperatur steigt erst wieder, wenn die gesamte Wassermenge verdampft ist. Zur Charakterisierung eines Phasengleichgewichtszustands reichen also die intensiven Variablen p und T nicht aus, man braucht mindestens eine extensive Variable, etwa V oder E (außer N) oder deren Dichte.

Druck und Temperatur sind die natürlichen Variablen der freien Enthalpie G . Wegen $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$ ist G bei dem Phasenübergang unverändert geblieben; dies entspricht der generellen Regel, daß thermodynamische Potentiale stetige Funktionen ihrer natürlichen Variablen sind. Die Konstanz von G ergibt sich auch aus einer Energiebilanz: $\Delta E = \Delta Q + \Delta A = T\Delta S - p\Delta V \Rightarrow \Delta G = \Delta E - T\Delta S + p\Delta V = 0$ oder auch aus der Gleichgewichtsbedingung $\mu_1 = \mu_2$ für die chemischen Potentiale zweier Teilsysteme, als die wir hierzu die beiden Phasen wählen (beachte hierzu $G = \mu N$). Bei der (isotherm ausgeführten) Phasenumwandlung nimmt das System im allgemeinen also eine bestimmte Wärmemenge Q_L auf, die man als latente Wärme oder Übergangswärme bezeichnet. Es gilt

$$Q_L = T\Delta S, \quad (11.1)$$

wenn ΔS die Entropieänderung beim Phasenübergang ist. Gleichzeitig ändert sich

das Volumen um ΔV . Indem man die freie Enthalpie längs der Übergangskurve $p(T)$ nach T differenziert, erhält man die Relation:

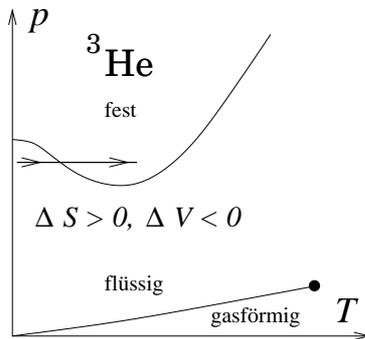
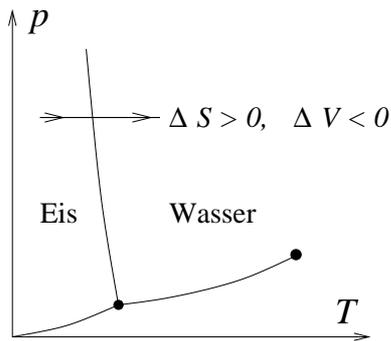
$$\frac{dG}{dT} = -S_1 + V_1 \frac{dp}{dT} = -S_2 + V_2 \frac{dp}{dT}. \quad (11.2)$$

Dabei konnte die Differentiation auf beiden Seiten der Grenzkurve, bezeichnet durch 1 und 2, ausgeführt werden. Als Resultat erhalten wir mit $V_2 - V_1 = \Delta V$, $S_2 - S_1 = \Delta S$ die *Clausius-Clapeyron*-Gleichung:

$$\Delta V \frac{dp}{dT} = \Delta S = \frac{Q_L}{T}, \quad (11.2)$$

die wichtige Konsequenzen hat.

Der Flüssigkeits-Gas-Übergang (Verdampfen, Kondensieren) hat die interessante Eigenschaft, daß mit wachsender Temperatur seine latente Wärme abnimmt und schließlich an einem kritischen Punkt verschwindet, an dem die Übergangslinie endet. Man kann deshalb ohne jeglichen Phasenübergang von der Flüssigkeit zum Gas gelangen, indem man den kritischen Punkt umrundet. Die Eigenschaft realer Gase in der Umgebung des kritischen Punktes bilden ein hochaktuelles Kapitel der Forschung (Kritische Phänomene).



Die meisten Systeme bleiben nicht bis zu beliebig tiefen Temperaturen flüssig; eine Schmelzkurve mündet am Tripelpunkt in die Dampfdruckkurve. Am Tripelpunkt koexistieren alle drei Phasen. Zur eindeutigen Zustandsbeschreibung sind dort zwei extensive Variable (E und V) oder deren Dichten nötig. Die Schmelzkurve hat für gewisse Substanzen negative Steigung $\frac{dp}{dT} < 0$, zum Beispiel für Wasser. Aus (11.2) folgt dann $\Delta V < 0$ (weil immer $\Delta S > 0$ beim Übergang zur Phase der höheren Temperatur): Eis zieht sich beim Schmelzen zusammen.

Bei Temperaturen unterhalb des Tripelpunktes koexistieren feste und gasförmige Phase (Sublimation).

^3He und ^4He können bis zu beliebig tiefen Temperaturen flüssig bleiben. Beim ^3He zeigt sich in der Schmelzkurve ebenfalls eine negative Steigung. Was hier jedoch überrascht, ist nicht das kleinere Volumen, sondern die höhere Entropie, d.h. die größere Unordnung der festen Phase.

Es sei noch bemerkt, daß wegen des 3. Hauptsatzes und (11.2)

$$\frac{dp}{dT} \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0) \quad (11.3)$$

(falls nicht zufällig $\Delta V \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$): Phasengrenzkurven münden bei $T = 0$ immer waagrecht ein.

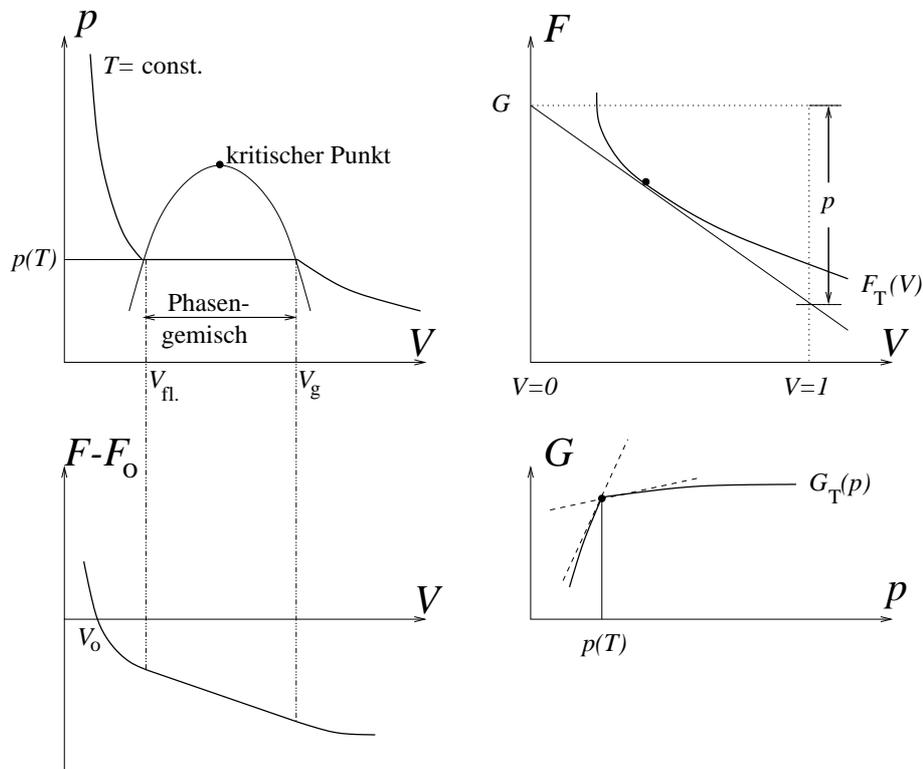
Das (p, T) -Diagramm hat den Nachteil, daß es die Größe des Volumen- oder Entropiesprunges beim Phasenübergang nicht erkennen läßt. Um diese zu verdeutlichen, zieht man ein (p, V) - oder (T, S) -Diagramm hinzu, in denen man Isothermen bzw. Isobaren einzeichnet. Wegen $\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p$, $F(T, V) - F(T, V_0) = -\int_{V_0}^V p_T(V') dV'$ kann man aus den Isothermen die Volumenabhängigkeit der freien Energie konstruieren. Wegen $G = F + pV$ kann man aus der freien Energie schließlich die freie Enthalpie konstruieren, $G(T, p)$, mit $p = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T$. Diese Konstruktionen können auch umgekehrt werden; die Isothermen $p(V)$, $F(V)$ und $G(p)$ enthalten identische Information über das betreffende System und dessen Phasenübergang.

Man beachte, daß für jedes Phasengemisch die drei Größen C_p , κ_T und α unendlich groß sind. Dagegen sind C_V und κ_S durchaus endlich. Wegen $\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = 0$ und $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{dp}{dT}$ erhält man

$$\frac{C_V}{\kappa_S} = -TV \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \frac{\partial(p, S)}{\partial(T, V)} = TV \left(\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \right)$$

oder

$$\frac{C_V}{\kappa_S} = TV \left(\frac{dp}{dT} \right)^2. \quad (11.4)$$



12. Mehrkomponentige Systeme

Bisher haben wir uns mit der Betrachtung von Systemen begnügt, die nur eine Teilchensorte enthielten. Die allgemeinen statistischen und thermodynamischen Grundlagen für mehrkomponentige Systeme hatten wir schon gelegt; wir wollen hier kurz auf einige spezifische Eigenschaften solcher Systeme eingehen.

Bei Anwesenheit von k verschiedenen Teilchenarten, die nicht ineinander umwandelbar sind (siehe jedoch dazu das Ende dieses Kapitels), sind die k Teilchenoperatoren N_1, \dots, N_k Erhaltungsgrößen, denen k intensive Variablen, die chemischen Potentiale μ_1, \dots, μ_k zugeordnet sind. Die Verallgemeinerung der in Abschnitt 7 definierten thermodynamischen Größen versteht sich von selbst. Die innere Energie (siehe (7.1))

$$E = E(S, V, N_1, \dots, N_k) \quad (12.1)$$

besitzt das Differential (siehe (7.3))

$$dE = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i. \quad (12.2)$$

Die freie Enthalpie

$$G(T, p, N_1, \dots, N_k) = E - TS + pV = F + pV \quad (12.3)$$

erfüllt anstelle von (7.18) die *Duhem-Gibbs-Relation*

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i N_i. \quad (12.4)$$

Dagegen gilt für das großkanonische Potential

$$\Phi(T, V, \mu_1, \dots, \mu_k) = F - \sum_{i=1}^k \mu_i N_i \quad (12.5)$$

nach wie vor (7.21): $\Phi = -pV$.

Statt durch die Teilchenzahlen beschreibt man den Zustand mehrkomponentiger Systeme häufig durch relative Teilchenzahlen oder Konzentrationen: Mit der Gesamtteilchenzahl $N = \sum_{i=1}^k N_i$ definiert man $c_i = \frac{N_i}{N}$ als die Konzentration der i -ten Komponente. Natürlich sind von den k Konzentrationen nur $k-1$ unabhängig wegen $\sum_{i=1}^k c_i = 1$. Wenn die Gesamtteilchenzahl N wieder ausgelassen wird, da sie nur die Gesamtmenge oder Größe des Systems beschreibt, ist der Zustand eines k -komponentigen Systems in einem $(k+1)$ -dimensionalen Zustandsdiagramm zu spezifizieren. In der Praxis wird man meist nur 2-dimensionale Projektionen davon diskutieren.

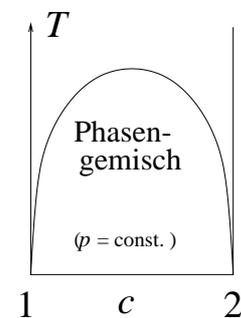
Mit wachsender Komponentenzahl erhöht sich die Zahl der möglichen Phasen im Sinne des vorherigen Abschnitts rapide. Man wird daher in mehrkomponentigen Systemen sofort zur Betrachtung von Phasengleichgewichten geleitet. In einem Zustandsdiagramm aus $k+1$ der $k+2$ intensiven Variablen $T, p, \mu_1, \dots, \mu_k$ werden homogene Phasen wie im vorigen Abschnitt durch Hyperflächen abgegrenzt,

auf denen sie koexistieren können. Offensichtlich können r Phasen auf einer f -dimensionalen Hyperfläche koexistieren, wobei

$$f = 2 + k - r \quad (12.6)$$

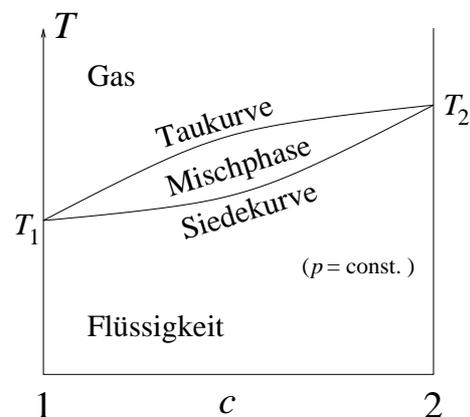
gilt. Dies ist die Gibbssche Phasenregel. Sie ist in Übereinstimmung mit unserer Erfahrung in einkomponentigen Systemen ($f = 3 - r$), wo eine Phase im 2-dimensionalen (p, T) -Diagramm, zwei Phasen längs $p(T)$ -Kurven und drei Phasen am Tripelpunkt existieren. Man erkennt, daß in 2-komponentigen Systemen bis zu vier Phasen koexistieren können, und wir haben uns diese Möglichkeit an Beispielen klarzumachen. Die wichtigsten Erscheinungen, die bei mehrkomponentigen Systemen auftreten, zeigen sich schon bei 2-komponentigen; wir werden diese im folgenden qualitativ und stichwortartig besprechen.

Zwei verdünnte Gase vermischen sich im Gleichgewicht und bilden also eine homogene Phase. Dies gilt nicht für Flüssigkeiten, die häufig in zwei verschiedenartigen flüssigen Phasen koexistieren können (Öl, Wasser). Im allgemeinen enthalten die beiden Phasen nicht nur eine Komponente in reiner Form, sondern sie enthalten beide Komponenten, jedoch in verschiedenem Konzentrationsverhältnis. Die Situation wird durch nebenstehendes (T, c) -Diagramm beschrieben. Bei hohen Temperaturen verschwindet häufig die Phasentrennung (kritischer Punkt).



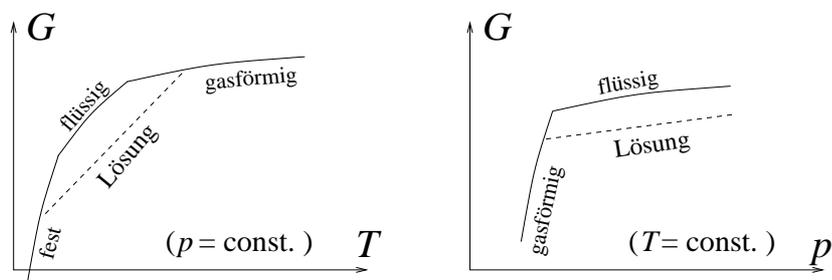
Im festen Zustand gibt es eine Vielfalt von Möglichkeiten. Zwei Metalle etwa können unter Umständen unvermischbar sein; dann kristallisieren sie aus einer Schmelze jedes für sich in reinen Kriställchen. Sie können aber auch in gewissen stöchiometrischen Verhältnissen als intermetallische Verbindungen kristallisieren. Schließlich können sie in gewissen Mischungsverhältnis ineinander löslich sein und sogenannte feste Lösungen bilden. All dies kann zu beliebig komplizierten Phasendiagrammen führen, die gespickt sind mit eutektischen Punkten und Mischungslücken. Die detaillierte Diskussion solcher metallurgischer Begriffe würde hier zu weit führen.

Als Beispiel für die Koexistenz einer Gas- und einer Flüssigkeitsphase sei die Verdampfung einer voll mischbaren 2-komponentigen Flüssigkeit (Luft) diskutiert. Auch hier unterscheiden sich die Konzentrationsverhältnisse in der Gas- und der Flüssigkeitsphase in Koexistenz. Beim Verdampfen einer 2-komponentigen Flüssigkeit unter konstantem Druck bleibt die Temperatur nicht konstant, weil sich das Mischungsverhältnis in der Flüssigkeit im Laufe der Verdampfung verschiebt.

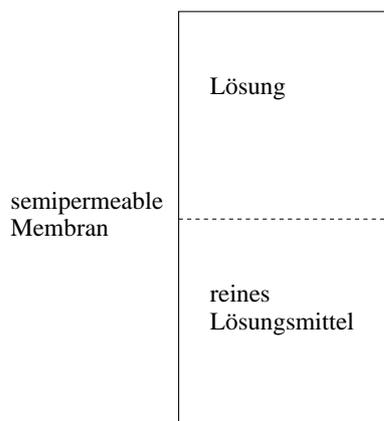


Wir wollen noch ganz kurz Phänomene wie Gefrierpunktniedrigung, Siedepunkterhöhung und Dampfdruckerniedrigung diskutieren, die im Zusammenhang mit der Lösung von festen Stoffen in Flüssigkeiten auftreten (z.B. Salz in Wasser). Der

gelöste Stoff soll weder in der festen Phase noch in der Gasphase des Lösungsmittels löslich sein. Dann werden nur die Eigenschaften der flüssigen Phase durch den gelösten Stoff verändert. Im allgemeinen wird dabei die freie Enthalpie der Lösung erniedrigt (Extremalprinzip). Aus den untenstehenden Diagrammen erkennt man unmittelbar, warum dies eine Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung zur Folge hat. Analog versteht man die Dampfdruckerniedrigung.



Offenbar begeben wir uns dabei auf das Gebiet der physikalischen Chemie, bei dem wir nicht allzu lange verharren wollen. Erscheinungen wie Osmose fallen ebenfalls in diesen Bereich:



Hierbei wird die Einstellung des vollständigen Gleichgewichts durch eine halbdurchlässige Wand verhindert. Im Gleichgewicht sind deshalb nur diejenigen intensiven Variablen in beiden Teilsystemen gleich, deren extensive Partner ausgetauscht werden können. Wenn Wärme und Teilchenzahl N_L des Lösungsmittels austauschbar sind, nicht jedoch Teilchenzahl N_S des gelösten Stoffes und Volumen, so gleichen sich nur T und μ_L aus, nicht aber p und μ_S ; deren Werte hängen von den Teilchenzahlen N_L auf beiden Seiten ab. Der aus einem Konzentrationsunterschied resultierende Druckunterschied heißt osmotische Druckdifferenz.

Falls die Komponenten eines Systems chemisch reagieren können z.B. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, unterliegen die Teilchenzahlen einer Reaktionsgleichung der Form

$$\sum_{i=1}^k \nu_i A_i \rightleftharpoons 0. \quad (12.7)$$

Im obigen Beispiel wäre $\nu_{\text{H}_2} = 2, \nu_{\text{O}_2} = 1, \nu_{\text{H}_2\text{O}} = -2$. Bei einer Elementarreaktion ändern sich die Teilchenzahlen wie

$$\delta N_i = \nu_i \delta n. \quad (12.8)$$

Obschon die verschiedenen Erhaltungsgrößen keine strengen Erhaltungsgrößen sind, betrachtet man üblicherweise die Entropie als Funktion aller dieser Teilchenzahlen: $S(E, V, N_1, \dots, N_k)$. Dies bedarf der Rechtfertigung, daß die chemischen

Reaktionen viel langsamer ablaufen als die Einstellung des lokalen Gleichgewichts. Da die Entropie im Gleichgewicht maximal ist, gilt dann:

$$0 = \frac{\partial S}{\partial n} = \sum_{i=1}^k \frac{\partial S}{\partial N_i} \nu_i, \quad \text{also} \quad \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i = 0. \quad (12.9)$$

III. Eigenschaften kondensierter Materie

13. Überblick

Wir wenden uns nun dem rechten Teil des Diagramms auf Seite 1 zu. Die Gleichgewichtseigenschaften eines Systems, dessen Mechanik durch den *Hamiltonoperator* H beschrieben wird, haben wir in der Hand, wenn wir es fertigbringen, die kanonische Zustandssumme für N Teilchen

$$Z_N = \text{Spur}_N e^{-\beta H} \quad (13.1)$$

oder auch die großkanonische Zustandssumme

$$Z_{\text{gk}} = \text{Spur} e^{-\beta(H-\mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{\beta\mu N} \quad (13.2)$$

zu berechnen. Für die uns vertrauten Materieformen kennen wir den betreffenden *Hamiltonoperator* sehr genau. Er enthält die kinetische Energie der Teilchen (Atomkerne und Elektronen) und die Coulomb-Wechselwirkung zwischen ihnen; dazu kommen relativistische Beiträge zu beiden Energieanteilen wie Korrekturen zur klassischen kinetischen Energie und Spin-Bahn-Wechselwirkung, die aber häufig vernachlässigbar sind. Bei Materie sehr hoher Dichte (Kern-/Sternmaterie) hätte man es statt mit Atomkernen mit einzelnen Nukleonen (Protonen, Neutronen) zu tun, deren Wechselwirkung man empirisch auch einigermaßen gut beherrscht. Es wird sehr schnell klar, daß eine Auswertung der Zustandssumme mit obigem *Hamiltonoperator* für makroskopische Systeme weit außerhalb der gegenwärtigen und auf lange Sicht wohl auch der zukünftigen Möglichkeiten liegt. Es ist ganz bemerkenswert, daß man durch Auswertung einer solchen Zustandssumme die *Boltzmannsche* Konstante auf mechanische Naturkonstanten zurückführen könnte: man würde, von einer geeigneten Mischung von Elektronen, Protonen und Sauerstoffkernen ausgehend, den Tripelpunkt des Wassers berechnen. Eine natürliche Energieeinheit für den *Hamiltonoperator* wäre $m_e c^2$; außerdem enthielte er als Naturkonstanten die Feinstrukturkonstante α , die Massenverhältnisse $\frac{m_e}{m_p}$ und $\frac{m_p}{m_{O^{16}}}$. Man erhielte daher

$$\beta_{\text{tr}}^{-1} = k_B \cdot 273.16 \text{ K} = m_e c^2 \cdot f \left(\alpha, \frac{m_e}{m_p}, \frac{m_p}{m_{O^{16}}} \right).$$

Offensichtlich muß man sich Näherungen einfallen lassen, die zumindest eine approximative Auswertung von Zustandssummen für reale Systeme erlauben. Dies ist eine der Aufgaben der Vielteilchenphysik, im speziellen der Festkörperphysik. Die Menge der Näherungsverfahren ist sehr groß, und bei der Erfindung solcher Methoden sind der Phantasie keine Grenzen gesetzt. Wir wollen hier nur einige allgemeine Näherungsprinzipien kurz aufzählen.

Das wichtigste solche Prinzip besteht darin, von der oben angedeuteten fundamentalen Beschreibung abzusehen und einfachere effektive *Hamiltonoperatoren* heranzuziehen. Ein derartiges Vorgehen wird man häufig nicht rein mathematisch rechtfertigen können, es wird eher aus physikalischen Vorstellungen heraus begründet.

Beispiele dafür sind, daß man unter ‘normalen’ Bedingungen die Atomkerne als Einheiten auffaßt und nicht auf ihre Bestandteile zurückführt, oder daß man relativistische Anteile der Energie unberücksichtigt läßt (solche Vereinfachungen empfindet man häufig gar nicht als Näherungen). Ein weiteres Beispiel ist, daß man oft ganze Atome oder Moleküle anstatt der Elektronen und Kerne als Teilcheneinheiten wählt. Wenn sich dies durch einen Vergleich der thermischen mit den Dissoziationsenergien der Einheiten rechtfertigen läßt, wird die vereinfachte Beschreibung mit der fundamentalen völlig gleichwertig sein.

Leider führt auch dieses Näherungsprinzip nur selten zu exakt auswertbaren Zustandssummen, und man benötigt weitere Näherungen. Oft kann man in Grenzfällen (geringe/hohe Dichte/Temperatur usw.) eine Näherungsrechnung ausführen, indem man nach einem geeigneten Parameter entwickelt. Schließlich kann man den *Hamiltonoperator* so sehr vereinfachen, daß eine exakte Berechnung der Zustandssumme möglich ist. Solche Modellrechnungen lassen zwar nur bedingte Schlußfolgerungen auf reale Systeme zu, sind aber dennoch oft sehr wertvoll.

14. Die klassische Näherung

Im Prinzip sollte jedes reale System durch eine quantenstatistische Zustandssumme beschrieben werden. Jedoch spielen Quanteneffekte in gewissen Fällen keine Rolle. Wir wollen uns hier mit dem Übergang zur klassischen Statistik beschäftigen, der sich formal durch die Vorschrift $\hbar \rightarrow 0$ vollziehen läßt. Es genügt, die kanonische Zustandssumme (13.1) zu betrachten, da die großkanonische dann direkt aus (13.2) folgt, ohne daß Quanteneffekte hinzutreten.

Wir wollen die klassische Näherung zunächst für ein einziges Teilchen mit einem Freiheitsgrad (in einer Dimension) untersuchen. Die Eigenzustände des Ortsoperators sowie diejenigen des Impulsoperators bilden eine Basis des Zustandsraumes und es gilt:

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle, \quad \int dx |x\rangle\langle x| = 1, \quad \langle x'|x\rangle = \delta(x - x') \quad (14.1)$$

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle, \quad \int \frac{dp}{2\pi\hbar} |p\rangle\langle p| = 1, \quad \langle p'|p\rangle = 2\pi\hbar\delta(p - p'), \quad (14.2)$$

wobei die Normierung so gewählt wurde, daß

$$\langle x|p\rangle = e^{ipx/\hbar} \quad (14.3)$$

gilt. Jedem in diesem Zustandsraum wirkenden Operator \hat{A} kann man nach der Vorschrift

$$\hat{A} \rightarrow A(p, x) = \langle p|\hat{A}|x\rangle\langle x|p\rangle \quad (14.4)$$

eine Funktion der beiden Variablen p und x , die Wignerfunktion des Operators \hat{A} zuordnen. Speziell für Operatoren der Form

$$\hat{B}(p, x) = f_1(\hat{p}) f_2(\hat{x}) \quad (14.5a)$$

liefert diese Zuordnung

$$B(p, x) = f_1(p) f_2(x) |\langle p|x\rangle|^2 \quad (14.5b)$$

oder mit (14.3) einfach

$$B(p, x) = f_1(p) \cdot f_2(x). \quad (14.5c)$$

Zum Beispiel wird einem *Hamiltonoperator* $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})$ durch (14.4) die entsprechende klassische *Hamiltonfunktion* $H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ zugeordnet. Dem Kommutator zweier Operatoren \hat{A} und \hat{B} entspricht eine Funktion, die sich als Integral über die Funktionen $A(p, x)$ und $B(p, x)$ schreiben läßt. Entwickelt man diesen Ausdruck nach \hbar , so erhält man

$$\langle p|[\hat{A}, \hat{B}]|x\rangle\langle x|p\rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial(A, B)}{\partial(p, x)} + O(\hbar^2) \equiv \frac{\hbar}{i} \{A, B\} + O(\hbar^2), \quad (14.6)$$

das klassische Pendant eines Kommutators ist proportional \hbar und der *Poisson-Klammer* der betreffenden Operatoren.

Um den klassischen Grenzfall der kanonischen Zustandssumme $Z = \text{Spur } e^{-\beta \hat{H}}$ zu finden, beachten wir zunächst

$$e^{-\beta(\frac{\hat{p}^2}{2m} + W(\hat{x}))} = e^{-\beta\frac{\hat{p}^2}{2m}} e^{-\beta W(\hat{x})} + O(\hbar). \quad (14.7)$$

Wir führen dann die Spur in der Impulsbasis aus:

$$\text{Spur } X = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \langle p | X | p \rangle \quad (14.8)$$

und erhalten unter Benutzung der Vollständigkeitsrelation in (14.1)

$$Z = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \langle p | e^{-\beta \hat{H}} | x \rangle \langle x | p \rangle = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} e^{-\beta H(p,x)} (1 + O(\hbar)). \quad (14.9)$$

Allgemeiner erhält man für jede quantenstatistische Formel den klassischen Grenzfall, indem man die Spur durch $\int \frac{dp dx}{2\pi\hbar}$ und die Operatoren durch ihre Wignerfunktion (14.4) ersetzt. So wird wegen $\hat{A} e^{-\beta \hat{H}} = e^{-\beta\frac{\hat{p}^2}{2m}} \hat{A} e^{-\beta V(\hat{x})} + O(\hbar)$ aus jedem Mittelwert

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \text{Spur } (\hat{A} \hat{\rho}) = \frac{\int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \langle p | \hat{A} e^{-\beta \hat{H}} | x \rangle \langle x | p \rangle}{\int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \langle p | e^{-\beta \hat{H}} | x \rangle \langle x | p \rangle} \\ &\rightarrow \frac{\int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} A(p, x) e^{-\beta H(p,x)}}{\int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} e^{-\beta H(p,x)}} \quad (\hbar \rightarrow 0). \end{aligned} \quad (14.10)$$

Man erkennt, daß das Wirkungsquantum \hbar hier aus der Endformel herausfällt. Bisher stammen alle Quanteneffekte von der Nichtvertauschbarkeit von Operatoren. Eine zweite Quelle von Quanteneffekten sind die Symmetriekorrelationen, die bei Anwesenheit mehrerer identischer Teilchen auftreten. Betrachten wir dazu ein System von N identischen Teilchen in drei Dimensionen. Der *Hamiltonoperator* für ein solches System

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + W(\hat{x}_1, \dots, \hat{x}_{3N}) \quad (14.11)$$

wirkt in einem Raum von Zuständen, für den man eine Basis von Orts- und Impulseigenzuständen ähnlich wie in (14.1) und (14.2) angeben kann. Man hat nur die Notation $x = (x_1, \dots, x_{3N})$ und $p = (p_1, \dots, p_{3N})$ und die Zustände $|x\rangle = |x_1\rangle \cdots |x_{3N}\rangle$ und $|p\rangle = |p_1\rangle \cdots |p_{3N}\rangle$ einzuführen. Der Raum der physikalischen Zustände umfaßt allerdings nur solche Zustände, die entweder totalsymmetrisch (*Bosestatistik*) oder totalantisymmetrisch (*Fermistatistik*) bezüglich Teilchenvertauschung sind. Wenn man in diesem Unterraum das System von symmetrisierten Zuständen

$$|p\rangle_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (\pm 1)^{X_P} P |p\rangle \quad (14.12)$$

einführt, die übrigens *nicht alle* (aber ‘fast alle’) analog zu (14.2) normiert sind und die für verschiedene $|p\rangle$ identisch sein können, dann kann man die Spur über den physikalischen Zustandsraum schreiben als

$$\text{Spur } X = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} {}_s\langle p| X |p\rangle_s. \quad (14.13)$$

Es ist zu beachten, daß für $\langle x|p\rangle_s$ keine Formel existiert, die so einfach wie (14.3) ist, und daß daher für Operatoren der Form (14.5a) zwar (14.5b), jedoch nicht (14.5c) gilt. Eine Dichte ${}_s\langle p|x\rangle^2$ ist nicht identisch gleich eins, sondern enthält Symmetriekorrelationen. Der Effekt dieser Korrelationen, d.h. die Beiträge von ${}_s\langle p|x\rangle^2 - 1$, verschwinden aber im Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$, es handelt sich also auch hier um einen Quanteneffekt. Der klassische Grenzfall der Zustandssumme für N identische Teilchen ist folglich

$$Z = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p d^{3N}x}{(2\pi\hbar)^{3N}} {}_s\langle p| e^{-\beta\hat{H}} |p\rangle \langle x|p\rangle_s = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p d^{3N}x}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta H(p,x)} (1 + O(\hbar)). \quad (14.14)$$

Die klassische Zustandssumme (Zustandintegral) erinnert tatsächlich auf zwei Weisen an die Quantenstatistik: 1) durch den Faktor $(2\pi\hbar)^{-3N}$, der sie dimensionslos macht, 2) durch den Faktor $1/N!$, der die thermodynamischen Potentiale extensiv macht. Beide Faktoren sind also durchaus wichtig. Sie rühren beide vom richtigen Abzählen der Zustände her. Der erste bedeutet, daß im Phasenraum jedem Volumenelement der Größe $(2\pi\hbar)^{3N}$ ein Zustand entspricht, was man aus der Unschärferelation schon hätte erraten können. Der zweite drückt aus, daß für identische Teilchen Zustände, die durch Teilchenvertauschung auseinander hervorgehen, nur einmal gezählt werden dürfen.

Offenbar können in der klassischen Zustandssumme die Impulsintegrationen direkt ausgeführt werden: wegen $\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-p^2/\alpha} = \sqrt{\pi\alpha}$ erhält man

$$Z_{kl} = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}x}{\lambda^{3N}} e^{-\beta W(x)}, \quad (14.15)$$

wobei die sogenannte thermische *de Broglie*-Wellenlänge λ definiert ist durch

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (14.16)$$

Sie ist die quantenmechanische Wellenlänge eines Teilchens, dessen Energie gleich $k_B T$ ist. Wegen $\lambda \propto \hbar$, kann man die klassische Näherung auch als Entwicklung nach Potenzen von λ auffassen. Diese Entwicklung ist gerechtfertigt, wenn λ klein ist gegen alle anderen relevanten Längen des Systems, z.B. gegen den mittleren Teilchenabstand. Die klassische Zustandssumme reduziert sich auf ein Konfigurationsintegral, in dem über alle räumlichen Konfigurationen der N Teilchen mit dem Gewichtungsfaktor $e^{-\beta W(x_1, \dots, x_{3N})}$ summiert wird. Die Berechnung solcher Konfigurationsintegrale ist im allgemeinen immer noch sehr schwierig.

Als nächstes beweisen wir für klassische Systeme den Gleichverteilungs- und den Virialsatz. Sei y irgendeine Orts- oder Impulsordinate des Systems. Dann gilt wegen $-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta H} = \frac{\partial H}{\partial y} e^{-\beta H}$

$$\left\langle y \frac{\partial H}{\partial y} \right\rangle = \frac{\int dp dx y \frac{\partial H}{\partial y} e^{-\beta H}}{\int dp dx e^{-\beta H}} = \frac{1}{\beta} \frac{\int dp dx e^{-\beta H}}{\int dp dx e^{-\beta H}} = \frac{1}{\beta}.$$

Hierbei wurde partiell integriert. Da y eine der Integrationsvariablen ist, konnte die Ableitung von $e^{-\beta H}$ auf den Faktor y übergewälzt werden. Es wurde dabei angenommen, daß Randbeiträge bei der partiellen Integration gleich Null waren.

Für $y = p_i$ erhalten wir unter Beachtung von $p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i^2}{m}$

$$\frac{1}{2} \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (14.17)$$

In klassischen Systemen entfällt auf jeden Impulsfreiheitsgrad der gleiche Energiebeitrag von der Größe $\frac{1}{2} k_B T$ (Gleichverteilungssatz). Für $y = x_i$ erhält man nach der Summation über alle Ortskoordinaten

$$\sum_{i=1}^{3N} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = 3N k_B T \quad (14.18)$$

oder mit $\frac{\partial H}{\partial x_i} = -\dot{p}_i$ und mit (14.17) den Virialsatz

$$\left\langle \sum_{i=1}^{3N} \dot{p}_i x_i \right\rangle = -2 \left\langle \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = -2E_{\text{kin}}. \quad (14.19)$$

Die Vernachlässigung der Randbeiträge bei der obigen partiellen Integration sei noch kurz diskutiert. Für den Gleichverteilungssatz ist sie sicher gerechtfertigt, da $e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$ für $p \rightarrow \pm\infty$ verschwindet. Bei (14.18) ist jedoch Vorsicht geboten, weil es zwei Möglichkeiten gibt, ein System räumlich einzuschränken: Entweder schließt man in die *Hamiltonfunktion* ein Wandpotential ein, das die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens außerhalb des betrachteten Volumens gegen null gehen läßt, dann ist (14.18) korrekt. Man kann aber auch die Einschränkung durch Randbedingungen vornehmen, indem man also im Konfigurationsintegral nur über das betrachtete Volumen integriert, dann sind die Randeffekte auf der linken Seite von (14.18) nicht berücksichtigt und man hat die Randbeiträge bei der partiellen Integration explizit hinzuzufügen (Beispiel: keine innere Wechselwirkung $\rightarrow \frac{\partial H}{\partial x_i} = 0$).

Klassische Systeme verhalten sich nicht im Einklang mit dem *Nernstschen Theorem*. Man sieht dies zum Beispiel durch Berechnung der spezifischen Wärme:

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B + \frac{(\Delta W)^2}{k_B T^2}. \quad (14.20)$$

Der erste, kinetische Beitrag läßt den Gleichverteilungssatz wiedererkennen; der potentielle (Konfigurations-) Beitrag ist nicht negativ. Die spezifische Wärme C_V

geht im Widerspruch zum *Nernstschen* Theorem für $T \rightarrow 0$ nicht gegen null. Das weist darauf hin, daß die klassische Näherung bei tiefen Temperaturen niemals richtig ist. Da die thermische *de Broglie*-Wellenlänge bei tiefen Temperaturen beliebig groß wird ($\lambda \approx \frac{1}{\sqrt{T}}$), überschreitet sie dabei den mittleren Teilchenabstand $(\frac{V}{N})^{\frac{1}{3}}$, der eine relevante Länge für das System darstellt. Wenn λ nicht mehr klein gegen $(\frac{V}{N})^{\frac{1}{3}}$ ist, werden quantenmechanische Symmetriekorrelationen wichtig und die klassische Näherung bricht zusammen. Um eine Vorstellung von den Größenordnungen zu bekommen, setzen wir in (14.16) Zahlenwerte ein und erhalten

$$T[\text{K}] \approx \frac{5 \cdot 10^{-38}}{\lambda^2[\text{cm}^2] \cdot m[\text{g}]} \approx \frac{5.56 \cdot 10^5}{\lambda^2[\text{Å}^2] \cdot m[\text{m}_e]}. \quad (14.16')$$

Dies gibt für Elektronen in einem Festkörper ($m = m_e$, $(\frac{V}{N})^{\frac{1}{3}} \approx 10^{-8}\text{cm}$) eine Temperatur von $5.5 \cdot 10^5\text{K}$, die überschritten werden muß, damit Symmetriekorrelationen unerheblich werden. Als zweites Beispiel wählen wir ein Gas ($m = A \cdot m_p$, $(\frac{V}{N})^{\frac{1}{3}} \approx 10^{-8}\text{cm}$) und finden, daß eine klassische Beschreibung, was Symmetrieeffekte betrifft, für Temperaturen deutlich oberhalb $\frac{3}{A}\text{K}$ völlig ausreicht.

15. Die idealen Gase

Als konkrete einfache Beispiele wollen wir hier die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems von nicht wechselwirkenden identischen Teilchen behandeln, die in ein Volumen V eingesperrt sind. Ein solches System heißt ein ideales Gas. Man unterscheidet anhand der Symmetrieeigenschaften der Teilchen ein ideales *Fermi*-Gas und ein ideales *Bose*-Gas. Zunächst wollen wir jedoch die klassische Näherung, die ja für beide Fälle identisch ist, diskutieren, das klassische ideale Gas (*Boltzmann*-Gas).

Die kanonische Zustandssumme für das klassische ideale Gas ergibt sich aus (14.15) direkt als

$$Z_k(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N = \frac{1}{N!} Z_k^N(T, V, 1). \quad (15.1)$$

Mit der *Stirling*-Formel $\ln N! = N \ln \frac{N}{e} + O(\ln N)$ erhält man für die freie Energie

$$F(T, V, N) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_k = -Nk_B T \ln \left(\frac{eV/N}{\lambda^3} \right) \quad (15.2)$$

und erkennt, daß der Abzählfaktor $N!$ nötig ist, um die freie Energie extensiv zu machen. Alle thermodynamischen Eigenschaften des klassischen idealen Gases folgen unmittelbar unter Beachtung von $\lambda \propto T^{-\frac{1}{2}}$:

$$p = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{Nk_B T}{V} \quad (\text{thermische Zustandsgleichung}) \quad (15.3)$$

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = Nk_B \left(\ln \frac{V/N}{\lambda^3} + \frac{5}{2} \right) \quad (15.4)$$

$$E = F + TS = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (\text{kalorische Zustandsgleichung}) \quad (15.5)$$

$$\mathcal{H} = E + pV = \frac{5}{2} Nk_B T \quad (15.6)$$

$$C_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{3}{2} Nk_B \quad (15.7)$$

$$C_p = \left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right|_p = \frac{5}{2} Nk_B \quad (15.8)$$

$$\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{T} \quad (15.9)$$

$$\kappa_T = -\left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = \frac{1}{p} \quad (15.10)$$

$$\kappa_S = \kappa_T \frac{C_v}{C_p} = \frac{3}{5p} \quad \text{usw.} \quad (15.11)$$

Dieselben Ergebnisse erhält man aus einer großkanonischen Rechnung. Wenn wir zur Bequemlichkeit die Fugazität z

$$z = e^{\beta\mu}, \quad \frac{\partial z}{\partial \mu} = \beta z, \quad (15.12)$$

eingeführen, lautet die großkanonische Zustandssumme des klassischen idealen Gases

$$Z_{\text{gk}}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_{\text{k}}(T, V, N) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} Z_{\text{k}}^N(T, V, 1) = e^{zV/\lambda^3}. \quad (15.13)$$

Folglich wird das großkanonische Potential

$$\Phi(T, V, \mu) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{\text{gk}} = -\frac{1}{\beta} zV/\lambda^3, \quad (15.14)$$

$$N = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = zV/\lambda^3, \quad (15.15)$$

$$pV = -\Phi = Nk_{\text{B}}T \quad \text{usw.} \quad (15.16)$$

Um nun die idealen Quantengase in den Griff zu bekommen, haben wir zunächst deren Energieeigenzustände zu klassifizieren. Weil keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen besteht, können die Eigenzustände aus Einteilchenzuständen konstruiert werden, die Eigenzustände des Einteilchen-*Hamiltonoperators* $H = \frac{p^2}{2m}$ (für Teilchen mit endlicher Ruhemasse) sind. Die Einteilchenzustände können nach ihrem Impuls, genauer nach drei Impulseigenwerten \vec{p} klassifiziert werden. Da wir das System in ein bestimmtes endliches Volumen einschließen, wird das Impulsspektrum diskret. Im einzelnen hängt das Spektrum natürlich von der Form des Volumens ab. Wir werden uns später auf einen Kubus der Länge L , also des Volumens $V = L^3$, beschränken. Es ist physikalisch klar, jedoch mathematisch nicht einfach zu zeigen, daß für große Systeme nur das Volumen V und nicht die Form dieses Volumens zählt. Bei periodischen Randbedingungen (siehe dazu die Übungen) sind die Impulseigenwerte im Kubus

$$\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}\vec{n}, \quad (15.17)$$

wo \vec{n} ein beliebiger Vektor aus ganzen Zahlen sein kann.

Die möglichen Vielteilchenzustände des Systems kann man wie in (14.12) als symmetrisierte Tensorprodukte der obigen Zustände schreiben:

$$|\rangle = \sum_P (\pm 1)^{\chi_P} P |\vec{p}_1\rangle \dots |\vec{p}_N\rangle.$$

Wir brauchen hier weder die genaue Normierung noch eine spezielle Darstellung dieser Zustände. Was wir brauchen ist nur folgende Konsequenz der Symmetrisierung: Für *Bose-Gase* (+1) kann in dem Tensorprodukt jeder Impuls \vec{p} beliebig oft vorkommen, für *Fermi-Gase* (-1) höchstens einmal, da sonst der Zustand die Norm null hat (*Pauli-Verbot*). Daraus ergibt sich eine andere Möglichkeit der Klassifikation von Vielteilchenzuständen, nämlich nach Besetzungszahlen der zugrundeliegenden Einteilchenzustände. Man nennt die Häufigkeit mit der ein Zustand $|\vec{p}\rangle$ in (14.12) vorkommt die Besetzungszahl $n_{\vec{p}}$ dieses Zustandes. Für *Bose-Teilchen* können die $n_{\vec{p}}$ die Werte 0,1,2,... annehmen, für *Fermi-Teilchen* nur die Werte 0 oder 1. Ein Vielteilchenzustand (14.12) ist offenbar durch die $n_{\vec{p}}$ (bis auf einen konstanten Faktor) eindeutig bestimmt

und umgekehrt entsprechen verschiedene Besetzungszahlen $\{n_{\vec{p}}\}$ auch verschiedenen Zuständen (Besetzungszahldarstellung). Die $n_{\vec{p}}$ bestimmen insbesondere die gesamte Teilchenzahl

$$N = \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \quad (15.18)$$

und die gesamte Energie

$$E = \sum_{\vec{p}} \epsilon_{\vec{p}} n_{\vec{p}}, \quad \epsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (15.19)$$

des Zustandes. Bei geeigneter Normierung stellt die Menge der Zustände $\{n_{\vec{p}}\}$ ein vollständiges orthonormiertes System von physikalischen Zuständen dar.

Es fällt nicht leicht, die kanonische Zustandssumme für die Quantengase direkt auszurechnen, weil die Nebenbedingung (15.18) das Abzählen der Zustände erschwert. Wir berechnen deshalb die großkanonische Zustandssumme, bei der diese Komplikation entfällt. Es gilt $Z_{\text{gk}} =$

$$\sum_{\{n_{\vec{p}}\}} z^N e^{-\beta E} = \sum_{\{n_{\vec{p}}\}} z^{\sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}}} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} \epsilon_{\vec{p}} n_{\vec{p}}} = \sum_{\{n_{\vec{p}}\}} \prod_{\vec{p}} (ze^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}})^{n_{\vec{p}}} = \prod_{\vec{p}} \left[\sum_n (ze^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}})^n \right].$$

Die n -Summationen hängen von Charakter der Teilchen ab, wie oben diskutiert. Man erhält:

$$Z_{\text{gk}}(T, V, z) = \begin{cases} \prod_{\vec{p}} (1 - ze^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}})^{-1} & (\text{Bose-Gas}) \\ \prod_{\vec{p}} (1 + ze^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}}) & (\text{Fermi-Gas}) \end{cases} \quad (15.20)$$

Also ist das großkanonische Potential durch

$$\Phi(T, V, \mu) = \begin{cases} \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{p}} \ln(1 - ze^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}}) & (\text{Bose-Gas}) \\ -\frac{1}{\beta} \sum_{\vec{p}} \ln(1 + ze^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}}) & (\text{Fermi-Gas}) \end{cases} \quad (15.21)$$

gegeben. Durch Entwickeln nach Potenzen von z erhält man unmittelbar das klassische Ergebnis (15.14) wieder ($\Phi = -\frac{1}{\beta} z \frac{V}{\lambda^3}$). Wir werden sogleich einsehen, warum eine Entwicklung nach z den klassischen Grenzfall liefert. Gleichung (15.21) gibt uns über $\Phi = -pV$ den Druck des Quantengases. Die mittlere Teilchenzahl ist

$$N = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = \sum_{\vec{p}} \frac{ze^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}}}{1 \mp ze^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}}} \quad (\text{Bose/Fermi-Gas}). \quad (15.22)$$

Diese Ausdrücke entsprechen der Gl. (15.18), da die Mittelwerte der Besetzungszahlen sich ergeben zu

$$\langle n_{\vec{p}} \rangle = \frac{\partial \Phi}{\partial \epsilon_{\vec{p}}} = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_{\vec{p}}}/z \mp 1} \quad (\text{Bose/Fermi-Gas}). \quad (15.23)$$

Offenbar sind damit die thermodynamischen Eigenschaften der Quantengase auf die Berechnung von Integralen zurückgeführt. Wir untersuchen im folgenden zunächst das ideale *Fermi-Gas*.

16. Das ideale Fermi-Gas

Wir untersuchen die Eigenschaften eines spinlosen Fermionengases in einem Kubus der Kantenlänge L weiter. Für makroskopische Ausdehnung des Kubus liegen die Impulseigenwerte (15.17) beliebig dicht, so daß nach der Vorschrift

$$\sum_p \implies \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \int d^3\vec{p} \quad (16.1)$$

jede Impulssumme in ein Integral umgewandelt werden kann. Aus (15.21) erhalten wir so

$$pV = \frac{1}{\beta} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^\infty dp p^2 \ln \left(1 + ze^{-\frac{\beta p^2}{2m}}\right)$$

oder nach einer Variablentransformation $x = p\sqrt{\frac{\beta}{2m}}$ und unter Benutzung der thermischen *de Broglie*-Wellenlänge λ (14.16) und des spezifischen Volumens $v = \frac{V}{N}$

$$\frac{pv}{k_B T} = \frac{v}{\lambda^3} f_{\frac{5}{2}}(z) \quad (16.2a)$$

mit

$$f_{\frac{5}{2}}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln \left(1 + ze^{-x^2}\right). \quad (16.2b)$$

Analog wird aus (15.22)

$$\frac{\lambda^3}{v} = f_{\frac{3}{2}}(z) \quad (16.3a)$$

mit

$$f_{\frac{3}{2}}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^{x^2/z} + 1} = z f'_{\frac{5}{2}}(z). \quad (16.3b)$$

Wegen $\frac{pV}{k_B T} = \ln Z_{\text{gk}}$ und der thermodynamischen Relation

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{gk}} \left(\frac{1}{\beta}, V, z\right) \quad (16.4)$$

(hierbei nicht μ , sondern z festgehalten!) können wir nun aus (16.2a) die exakte Beziehung

$$E = \frac{3}{2} pV \quad (16.5)$$

herleiten, die wir vom klassischen idealen Gas kennen und die folglich die Quantisierung überlebt hat (mitsamt Folgerungen wie z.B. $\kappa_s = 3/5p$, etc.).

Die Funktion $f_{\frac{5}{2}}$ und $f_{\frac{3}{2}}$ sind Spezialfälle der verallgemeinerten *Riemannschen* Zetafunktion. Von hier ab bleibt im allgemeinen nichts übrig als eine numerische Auswertung. Grenzfälle kann man jedoch durch geeignetes Entwickeln untersuchen. Das werden wir im folgenden tun. Da nur ein echter Parameter, nämlich z , eingeht, gibt es nur zwei Grenzfälle: kleine z und große z .

Da für $z \rightarrow 0$ nach (16.3a) $\frac{\lambda^3}{v} \rightarrow 0$ geht, entspricht dieser Grenzfall dem klassischen Limes, hier durch die physikalische Situation: hohe Temperaturen oder

geringe Dichten gegeben. Dieser Grenzfall ist sehr leicht zu diskutieren, weil die Zetafunktion um $z = 0$ eine einfache *Taylorreihe* besitzt:

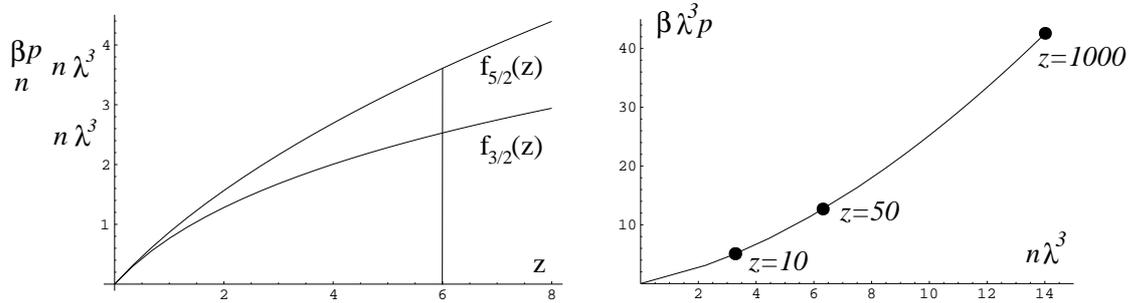
$$f_\nu(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1} z^l}{l^\nu}, \quad (|z| \leq 1). \quad (16.6)$$

Daher folgt aus (16.3a)

$$\frac{\lambda^3}{v} = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + O(z^3) \quad (16.7a)$$

oder nach z aufgelöst

$$z = \frac{\lambda^3}{v} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2 + O\left(\left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^3 \right). \quad (16.7b)$$



Um die Zustandsgleichung zu erhalten, muß man dies in (16.2a) einsetzen; man erhält

$$\frac{pv}{k_B T} = \frac{v}{\lambda^3} \left(z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + O(z^3) \right) = 1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} + O\left(\left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2 \right). \quad (16.8)$$

Die beiden Diagramme stellen die Zustandsgleichung anhand der dimensionslosen Variablen $\beta\lambda^3 p$ und $n\lambda^3$ (mit $n := \frac{1}{v}$) grafisch dar. Im rechten Diagramm ist mit $0 \leq z \leq 1000$ als Parameter $f_{5/2}(z)$ gegen $f_{3/2}(z)$ und damit $\beta\lambda^3 p$ gegen $n\lambda^3$ aufgetragen. Die Abweichung von der Boltzmannschen Zustandsgleichung $\beta p = n$ für $z \gg 1$ ist offensichtlich.

Wir haben damit den klassischen Grenzfall einschließlich der ersten Symmetriekorrekturen gewonnen. Der Druck erhöht sich im *Fermi*-Gas durch das *Pauli*-Verbot, die Symmetriekorrelationen bewirken hier eine effektive Abstoßung zwischen den Teilchen.

Gl. (16.8) in Verbindung mit (16.5) gestattet es, die ersten Quantenkorrekturen aller übrigen Eigenschaften ($C_V, C_p, \kappa_T, \alpha$) zu berechnen; wir überlassen das den Übungen.

Wesentlich wichtiger und interessanter ist der andere Grenzfall, der völlig von den Symmetriekorrelationen dominiert wird. Mit $\frac{\lambda^3}{v} \rightarrow \infty$ geht nach (16.3a) auch $z \rightarrow \infty$; das Verhalten der Zetafunktionen für $z \rightarrow \infty$ ist leider mathematisch etwas kniffliger, weil nur eine (nicht konvergente) asymptotische Entwicklung existiert.*

* Die einzigen Singularitäten der $f_\nu(z)$ in der komplexen z -Ebene sind Verzweigungspunkte bei $z = -1$ und bei $z = \infty$.

Um $f_{\frac{5}{2}}$ für $z \rightarrow \infty$ zu bestimmen, integrieren wir (16.2b) zweimal partiell und erhalten

$$f_{\frac{5}{2}}(z) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx \frac{2x^6 e^{x^2}/z}{(e^{x^2}/z + 1)^2} = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \int_{-\ln z}^{\infty} dy \frac{(\ln z + y)^{\frac{5}{2}} e^y}{(e^y + 1)^2},$$

wobei zuletzt $x^2 - \ln z = y$ substituiert wurde. Der Beitrag des letzten Integrals von $\ln z$ bis ∞ ist von der Ordnung $O\left((\ln z)^{\frac{5}{2}}/z\right)$; im Beitrag von $-\ln z$ bis $+\ln z$ kann $(\ln(z) + y)^{\frac{5}{2}}$ in eine Binominalreihe entwickelt werden. Für die entstehenden Integrale gilt wiederum

$$\int_{-\ln z}^{\ln z} dy \left(\frac{y}{\ln z}\right)^l \frac{e^y}{(e^y + 1)^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dy \left(\frac{y}{\ln z}\right)^l \frac{e^y}{(e^y + 1)^2} + O\left((\ln z)^{\frac{5}{2}}/z\right).$$

Daher gilt die asymptotische Reihe

$$f_{\frac{5}{2}}(z) \sim \frac{8(\ln z)^{\frac{5}{2}}}{15\sqrt{\pi}} \sum_{l=0}^{\infty} \binom{\frac{5}{2}}{l} \frac{I_l}{(\ln z)^l}, \quad I_l = \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{y^l e^y}{(e^y + 1)^2}.$$

Offenbar sind für ungerade l die $I_l = 0$, ferner $I_0 = -\frac{1}{e^y + 1} \Big|_{-\infty}^{\infty} = 1$. Für $l > 0$ ist

$$I_{2l} = 4l \int_0^{\infty} dy \frac{y^{2l-1}}{e^y + 1} = 4l \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dy (-1)^{n+1} y^{2l-1} e^{-ny} = 2(2l)!(1 - 2^{1-2l})\zeta(2l).$$

Damit haben wir schließlich

$$f_{\frac{5}{2}}(z) \sim \frac{8(\ln z)^{5/2}}{15\sqrt{\pi}} \left[1 + 2 \sum_{l=1}^{\infty} \binom{5/2}{2l} (2l)!(1 - 2^{1-2l})\zeta(2l)(\ln z)^{-2l} \right] \quad (16.9)$$

und durch Differenzieren nach (16.3b)

$$f_{\frac{3}{2}}(z) \sim \frac{4(\ln z)^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} \left[1 + 2 \sum_{l=1}^{\infty} \binom{3/2}{2l} (2l)!(1 - 2^{1-2l})\zeta(2l)(\ln z)^{-2l} \right]. \quad (16.10)$$

Die beiden Reihen in (16.9) und (16.10) haben verschwindenden Konvergenzradius und sind, wie oben angedeutet, als asymptotische Entwicklungen zu verstehen. Bevor wir jetzt (16.2a), (16.3a) für $z \rightarrow \infty$ auflösen, besinnen wir uns, daß $\ln z = \beta\mu$ ist, und beachten, daß

$$\left(\frac{3\sqrt{\pi} \lambda^3}{4 v}\right)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{9\pi}{16}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{\lambda^2}{v^{\frac{2}{3}}} = \frac{\epsilon_F}{k_B T} = \frac{T_F}{T}$$

gilt, mit der *Fermi*-Energie

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{v}\right)^{\frac{2}{3}}, \quad k_B T_F = \epsilon_F \quad (T_F = \text{Fermi-Temperatur}). \quad (16.11)$$

Wir werden gleich sehen, daß die *Fermi*-Energie eine sehr wichtige Größe ist. Zunächst wird aus (16.3a) und (16.10): $\frac{\lambda^3}{v} = \frac{4(\ln z)^{\frac{3}{2}}}{3\sqrt{\pi}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8(\ln z)^2} + O\left(\frac{1}{(\ln z)^4}\right) \right]$ oder

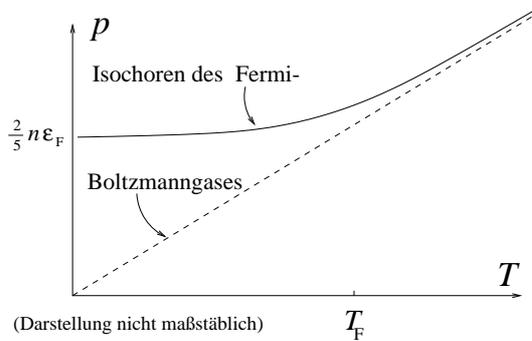
$$\frac{T_F}{T} = \beta\mu \left[1 + \frac{\pi^2}{12(\beta\mu)^2} + O\left(\frac{1}{(\beta\mu)^4}\right) \right].$$

Nach Auflösen nach μ ergibt sich hieraus

$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + O\left(\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^4 \right) \right]. \quad (16.12)$$

Aus (16.2a) wird sodann

$$\frac{pv}{k_B T} = \frac{f_{\frac{5}{2}}(z)}{f_{\frac{3}{2}}(z)} = \frac{2}{5} \ln z \frac{1 + \frac{5\pi^2}{8(\ln z)^2}}{1 + \frac{\pi^2}{8(\ln z)^2}} = \frac{2}{5} \ln z \left(1 + \frac{\pi^2}{2(\ln z)^2} \right)$$

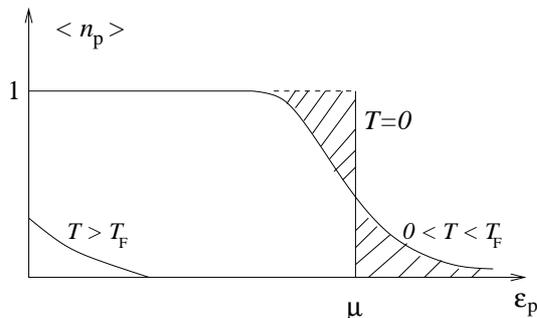


oder mit (16.12)

$$pv = \frac{2}{5} \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + O\left(\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^4 \right) \right]. \quad (16.13)$$

Um den Zustand des *Fermi*-Gases im Grenzfall tiefer Temperaturen oder hohen Dichten zu verstehen, schauen wir uns zuerst die mittlere Besetzungszahl (15.23) an (*Fermi*-Verteilung)

$$\langle n_p \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + 1} \quad \left[= \frac{1}{2} (1 - \tanh(\frac{\beta}{2}(\epsilon_p - \mu))) \right]. \quad (16.14)$$

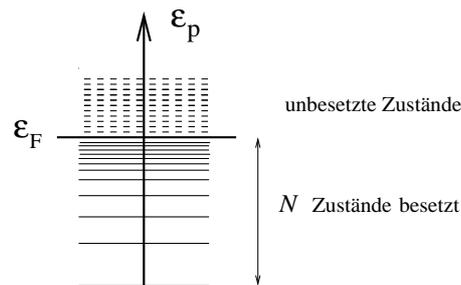


Bei der Temperatur $T = 0$ wird das chemische Potential gleich der *Fermi*-Energie und die mittlere Besetzungszahl zum *Fermi*-Eisblock:

$$\langle n_p \rangle = \begin{cases} 1 & (\epsilon_p < \epsilon_F) \\ 0 & (\epsilon_p > \epsilon_F) \end{cases}. \quad (16.15)$$

Im Grundzustand sind also die Einteilchenzustände mit Energien unterhalb der *Fermi*-Energie besetzt, alle anderen unbesetzt.

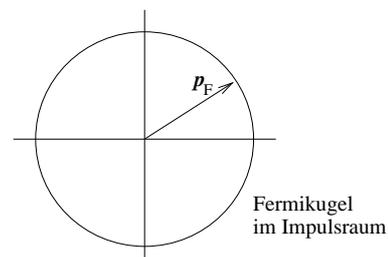
Es ist unmittelbar klar, daß ein solcher Zustand tatsächlich der Zustand tiefster Energie für ein *Fermi*-System ist. Stellt man die Einteilchenzustände entsprechend ihren Impulsquantenzahlen im Impulsraum (3-dim) dar, so sind im Grundzustand alle Punkte besetzt innerhalb einer Kugel vom Radius p_F (*Fermi*-Impuls) mit



$$\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}. \quad (16.16)$$

Gl. (16.11) für die *Fermi*-Energie kann man nach dieser Einsicht sofort wiedergewinnen, indem man nach der Kugel im Impulsraum fragt, die N Zustände enthält. Da jeder Punkt nach (15.17) ein Volumen $\frac{(2\pi\hbar)^3}{V}$ einnimmt, findet man

$$\frac{4\pi}{3} p_F^3 = (2\pi\hbar)^3 \frac{N}{V},$$



was mittels (16.16) auf (16.11) führt.

Folgende Eigenschaften der *Fermi*-Energie sollte man sich einprägen:

- (1) Sie ist ein Quantenphänomen, $\epsilon_F \propto \hbar^2$.
- (2) Sie ist für leichte Teilchen größer als für schwere, $\epsilon_F \propto \frac{1}{m}$.
- (3) Sie wächst mit der Teilchendichte, $\epsilon_F \propto \left(\frac{1}{v}\right)^{\frac{2}{3}}$.

Die Größe der *Fermi*-Kugel hängt nicht von der Größe des Systems ab, sondern nur von dessen Dichte. Mit wachsender Dichte bläht sich die *Fermi*-Kugel auf; mit wachsender Größe wächst nur die Dichte der Impulszustände im Impulsraum. Da mit wachsender Dichte die Energie des Gases steigt, übt das *Fermi*-Gas auch bei $T = 0$ einen Druck auf seinen Behälter aus (siehe (16.13)). Nach (16.5) ist die Gesamtenergie

$$E = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + O\left(\left(\frac{T}{T_F}\right)^4\right) \right]. \quad (16.17)$$

Die mittlere Energie pro Teilchen ist bei $T = 0$ daher gleich $\frac{3}{5} \epsilon_F$, was man auch unmittelbar einsehen kann:

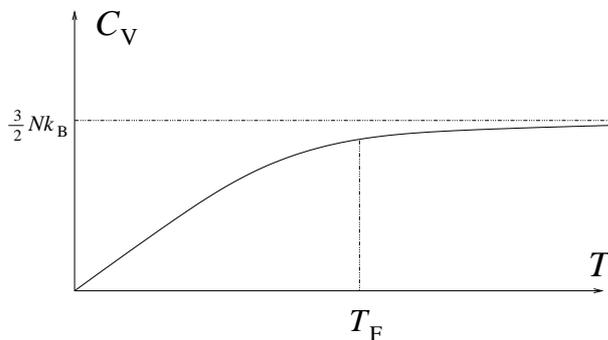
$$\langle p^2 \rangle = \frac{\int_0^{p_F} p^2 dp p^2}{\int_0^{p_F} p^2 dp} = \frac{3}{5} p_F^2.$$

Da bei $T = 0$ die Energie gleich der freien Energie ist, gilt $p = -\frac{\partial E}{\partial V}$ und man erhält $p = \frac{2}{5} \epsilon_F / v$ wegen $\epsilon_F \propto v^{-\frac{2}{3}}$.

Bei endlichen Temperaturen weit unterhalb der *Fermi*-Temperatur ändert sich das Bild folgendermaßen. Die *Fermi*-Verteilung erhält einen weichen Übergang, der *Fermi*-Eisblock schmilzt ab. Gleichzeitig verschiebt sich das chemische Potential nach (16.12) nach unten. Auch dies ist leicht einzusehen. Wegen $N \propto$

$\int_0^\infty p^2 dp \langle n_p \rangle \propto \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} \langle n_\epsilon \rangle$ und der Gleichheit der schraffierten Flächen in der Darstellung von $\langle n_p \rangle$ kann N mit wachsender Temperatur nur konstant bleiben, wenn μ fällt. Dabei beschreibt der Faktor $\sqrt{\epsilon}$ im Integral die Zustandsdichte des Einteilchenspektrums. Die Breite der Schmelzzone in der *Fermi*-Verteilung ist von der Größenordnung $k_B T$. Der Zustand des *Fermi*-Gases ist natürlich nicht mehr rein wie bei $T = 0$, sondern ein Gemisch von Anregungszuständen. Die Zahl der angeregten Teilchen ist proportional $k_B T$, wie auch die Energie, um die jedes im Mittel angeregt ist. Dies erklärt, warum die Gesamtenergie des Systems um einen Term proportional T^2 wächst. Die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen wird

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} + O\left(\left(\frac{T}{T_F}\right)^3\right). \quad (16.18)$$



Die Reduktion von C_V im Vergleich zum klassischen Wert läßt sich mit Worten so erklären, daß man sagt, die Zahl der Freiheitsgrade sei durch *Fermi*-Einfrierung bei tiefen Temperaturen effektiv verkleinert.

17. Das ideale Bose-Gas

In diesem Abschnitt werden wir zwei verschiedene ideale *Bose*-Gase diskutieren und müssen zu diesem Zweck den bisherigen Rahmen etwas erweitern. Das erste System, das durch das Modell des idealen *Bose*-Gases besonders genau beschrieben wird, ist das Photonen-Gas, das sich als Hohlraumstrahlung realisieren läßt. Bevor wir jedoch an Abschnitt 15 anknüpfen, haben wir auf einige Besonderheiten der Photonen einzugehen.

Bisher hatten wir unsere Beschreibung auf nicht-relativistische Teilchen eingeschränkt, indem wir die klassische Energie-Impuls-Beziehung $\varepsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ annahmen. Für relativistische Teilchen wird diese durch $\varepsilon_{\vec{p}} = \sqrt{(mc^2)^2 + (\vec{p}c)^2}$ zu ersetzen sein. Photonen sind wegen ihrer verschwindenden Ruhemasse in jedem Fall relativistisch mit

$$\varepsilon_{\vec{p}} = c|\vec{p}|. \quad (17.1)$$

Eine zweite Besonderheit ist, daß die Teilchenzahl der Photonen keine Erhaltungsgröße darstellt, sie können in beliebiger Anzahl erzeugt werden. Daher umfaßt der Zustandsraum für das Photonen-Gas Zustände mit allen Teilchenzahlen, ein *Lagrange*-Parameter chemisches Potential tritt nicht auf. Folglich geschieht die statistische Beschreibung von Photonen durch eine großkanonische Gesamtheit mit $\mu = 0$, d.h. $z = 1$. Schließlich ist für eine realistische Behandlung des Photonen-Gases zu berücksichtigen, daß es zu jedem Impuls zwei verschiedene Photonen gibt, die sich durch ihre Polarisation unterscheiden. Ein vollständiger Satz von Quantenzahlen für Einphotonenzustände ist demnach (\vec{p}, i) , wo \vec{p} die Werte (15.17) und i die Werte 1 und 2 annehmen kann.

Nun können wir die Ergebnisse von Abschnitt 15 übernehmen. Einen Unterschied zwischen großkanonischem Potential und freier Energie gibt es hier nicht. Wir ziehen es vor, von freier Energie zu sprechen, und schreiben

$$\begin{aligned} F(T, V) &= \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{p}, i} \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon_{\vec{p}}}) = \frac{2V}{\beta} \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \ln(1 - e^{\beta c|\vec{p}|}) \\ &= \frac{V(k_B T)^4}{\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^\infty dx \cdot x^2 \ln(1 - e^{-x}). \end{aligned} \quad (17.2)$$

Wir berechnen das Integral

$$\int_0^\infty dx \cdot x^2 \ln(1 - e^{-x}) = - \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n} \int_0^\infty dx \cdot x^2 e^{-nx} = -2 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = -2\zeta(4) = -\frac{\pi^4}{45}.$$

Unter Einführung der *Stephan-Boltzmann*-Konstanten

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2} \cong 5.67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{K}^4} \quad (17.3)$$

schreibt man nun

$$F(T, V) = -\frac{4\sigma}{3c} VT^4 \quad (17.4)$$

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = \frac{16\sigma}{3c} VT^3 \quad (17.5)$$

$$E = F + TS = \frac{4\sigma}{c}VT^4 \quad (17.6)$$

$$C_v = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{16\sigma}{c}VT^3 \quad (17.7)$$

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{4\sigma}{3c}T^4 \quad (17.8)$$

Insbesondere gilt

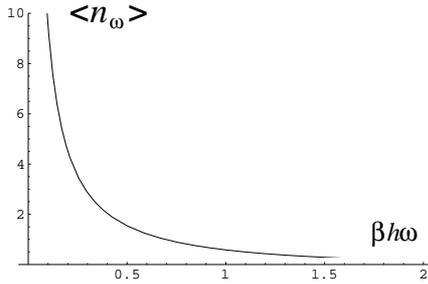
$$E = 3pV, \quad (17.9)$$

was durch die relativistische Dispersion ($\varepsilon = cp$) von dem nicht-relativistischen Ergebnis ($E = \frac{3}{2}pV$) abweicht.

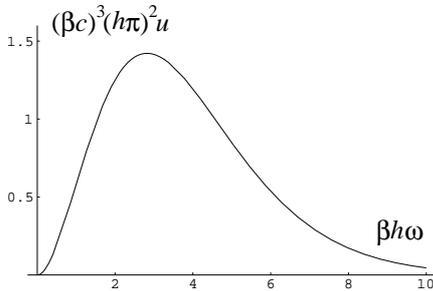
Die mittlere Besetzungszahl der Einphotonenniveaus wird durch die *Bose*-Verteilung

$$\langle n_{\vec{p}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_p} - 1} \quad (17.10)$$

gegeben, mit $\hbar\omega_p = \varepsilon_p = cp$. Bei $T = 0$ sind keine Photonen vorhanden, wenn man Photonen der Energie null nicht zählt.



Von Interesse ist weiterhin, wie die Energie pro Volumeneinheit des Photonen-Gases auf das Spektrum der Photonen verteilt ist. Die sogenannte spektrale Energiedichte gibt dies an. Sie ist



$$\begin{aligned} u(\omega) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}, i} \hbar\omega_{\vec{p}} \langle n_{\vec{p}} \rangle \delta(\omega - \omega_{\vec{p}}) \\ &= \frac{2 \cdot 4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty p^2 dp \frac{\hbar\omega_p}{e^{\beta\hbar\omega_p} - 1} \delta(\omega - \omega_p) \end{aligned} \quad (17.11)$$

oder

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad \text{Plancksches Strahlungsgesetz.} \quad (17.12)$$

Durch Integration über die Frequenz ω erhält man daraus wieder die Gesamtenergiedichte $E/V = \frac{4\sigma}{c}T^4$ der Hohlraumstrahlung. Im klassischen Grenzfall $\hbar\omega \ll k_B T$ geht das *Plancksche* in das *Rayleigh-Jeanssche* Strahlungsgesetz über:

$$u_{R-J}(\omega) = k_B T \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}, \quad (17.13)$$

das schon im vorigen Jahrhundert im Rahmen der klassischen Strahlungstheorie hergeleitet worden war und eine Ultraviolett-Katastrophe aufweist: Die hohen Frequenzen enthalten so viel Energie, daß die Gesamtenergie des Hohlraumes unendlich wäre. Empirisch war dagegen das *Wiensche* Gesetz bekannt

$$u_W(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\beta\hbar\omega}, \quad (17.14)$$

das die beobachtete Spektraldichte bei hohen Frequenzen gut beschrieb. Es folgt natürlich aus (17.12) im Grenzfall $\hbar\omega \gg k_B T$. Das *Plancksche* Strahlungsgesetz interpoliert zwischen den beiden Grenzfällen in experimentell außerordentlich gut bestätigter Weise. Das Maximum der spektralen Energiedichte ($u'(\omega) = 0$) verschiebt sich mit wachsender Temperatur zu höheren Frequenzen nach dem *Wienschen* Verschiebungsgesetz

$$\hbar\omega_{\max} \approx 2,82 k_B T. \quad (17.15)$$

Woher stammt die Zahl 2,82...? Es gilt mit $x = \beta\hbar\omega$: $u'(\omega) \propto (3-x)e^x - 3 = 0$. Man überzeugt sich graphisch leicht, daß die Lösung dieser transzendenten Gleichung knapp unterhalb $x = 3$ liegt. Für $y = 1 - \frac{x}{3}$ gilt $y = e^{-3(1-y)}$ mit einer Lösung $y \ll 1$. Wir entwickeln daher die Exponentialfunktion und erhalten $y = e^{-3}(1 + 3y + \frac{9}{2}y^2 + \dots) = e^{-3}(1 + 3e^{-3} + \frac{27}{2}e^{-6} + \dots) \approx 0.0588 \Rightarrow x = 2,82\dots$ Man beachte, daß die anstelle von (17.12) gelegentlich benutzte Spektraldichte als Funktion der Wellenlänge λ ($\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$), die sinngemäß als

$$v(\lambda) = u(\omega(\lambda)) \cdot \left| \frac{d\omega}{d\lambda} \right| = (4\pi^2)^2 \hbar c \frac{\lambda^{-5}}{e^{2\pi\hbar c \frac{\beta}{\lambda}} - 1}$$

definiert ist, ein verschobenes Maximum aufweist. Man hat mit demselben $x = \beta\hbar\omega = \frac{2\pi\hbar\beta c}{\lambda}$ die transzendenten Gleichung $(5-x)e^x - 5 = 0$ zu lösen ($\Rightarrow x \approx 4.965$).

Als zweites ideales *Bose*-Gas schauen wir uns ein nicht-relativistisches Gas von Teilchen mit nicht verschwindender Ruhemasse an, deren Zahl erhalten sei. Wir ersehen dann aus (15.21), daß $z \leq 1$ (d.h. $\mu \leq 0$) bleiben muß, damit der Druck reell bleibt; auch (15.23): $\langle n_0 \rangle = \frac{1}{z^{-1}-1}$ läßt dies schließen, weil ja die mittleren Besetzungszahlen ≥ 0 zu sein haben. Wie beim *Fermi*-Gas werden wir jetzt mittels (16.1) die Impulssummationen in (15.21) und (15.22) in Integrale umwandeln, indem wir das Volumen V (bei festgehaltener Dichte $\frac{1}{v}$) gegen unendlich gehen lassen. Wir erhalten so

$$\frac{pv}{k_B T} = \frac{v}{\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(z) \quad (17.16a)$$

mit

$$g_{\frac{5}{2}}(z) = -f_{\frac{5}{2}}(-z) = -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \cdot x^2 \ln(1 - ze^{-x^2}) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{5}{2}}} \quad (|z| \leq 1). \quad (17.16b)$$

Über (16.4) erhält man daraus auch hier

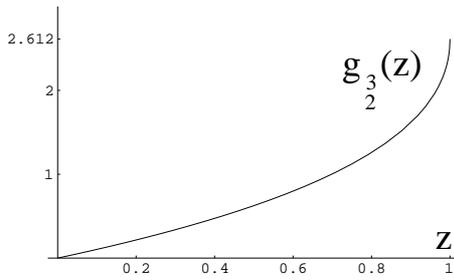
$$E = \frac{3}{2} pV. \quad (17.17)$$

Gleichung (15.22) für die Teilchenzahl ergibt zunächst einmal

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{\frac{3}{2}}(z) \quad (17.18a)$$

mit

$$g_{\frac{3}{2}}(z) = -f_{\frac{3}{2}}(-z) = -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^{x^2} z^{-1} - 1} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}} \quad (|z| \leq 1), \quad (17.18b)$$



wobei jedoch eine Schwierigkeit auftritt: Gleichung (17.18a) läßt sich nur mit $z \leq 1$ lösen, solange $\frac{\lambda^3}{v} \leq g_{3/2}(1) = 2,612\dots$ gilt. Das Verhältnis $\frac{\lambda^3}{v}$, das von Temperatur und Dichte des Gases abhängt, kann demgegenüber beliebig groß gemacht werden. Tatsächlich ist der Übergang zum Impulsintegral in Gleichung (15.22) nur für $z < 1$ unproblematisch, wenn nämlich der Integrand beschränkt ist (durch $\frac{1}{z^{-1}-1}$).

Gleichung (15.22) kann natürlich für beliebig große Teilchenzahl N gelöst werden (was beliebig großem $\frac{\lambda^3}{v}$ entspricht), wenn nur z nahe genug bei 1 liegt. Der ($\vec{p} = 0$)-Term übernimmt dann den Anteil der Teilchenzahl, den der Rest der Summe nicht aufbringen kann, da dieser einen bestimmten Wert nicht überschreiten kann, wie (17.18a) zeigt. Unter Abspaltung des ($\vec{p} = 0$)-Terms erhält man anstelle von (17.18a)

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(z) + \lambda^3 \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \frac{z(V)}{1 - z(V)}. \quad (17.18c)$$

Damit der neue Beitrag auf der rechten Seite > 0 wird, muß $\langle n_0 \rangle = \frac{z}{1-z}$ von der Ordnung N sein für $N \rightarrow \infty$ ($V \rightarrow \infty$). Die Fugazität nähert sich dem Wert 1 in entsprechender Weise: $z = \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle n_0 \rangle + 1} = 1 - O(\frac{1}{N}) = 1 - O(\frac{1}{V})$. Bezeichnen wir mit $\nu_0 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle n_0 \rangle}{N}$ den Bruchteil derjenigen Teilchen, die das ($\vec{p} = 0$)-Niveau besetzen, so gilt

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} = \frac{\nu_0}{v}. \quad (17.19)$$

Wir haben damit das interessante Resultat erhalten, daß für $\frac{\lambda^3}{v} > g_{3/2}(1)$ ein endlicher Bruchteil ν_0 der Bosonen das tiefste Einteilchenniveau $\vec{p} = 0$ besetzt. Dieser Vorgang trägt den Namen *Bose-Einstein-Kondensation*. Es handelt sich dabei um einen Phasenübergang von der früher besprochenen Art (1. Ordnung). Es setzt ein, wenn $\lambda \approx$ mittlerer Teilchenabstand wird. Die kondensierte Phase ist, genauer gesagt, für Temperaturen $T < T_c$ mit

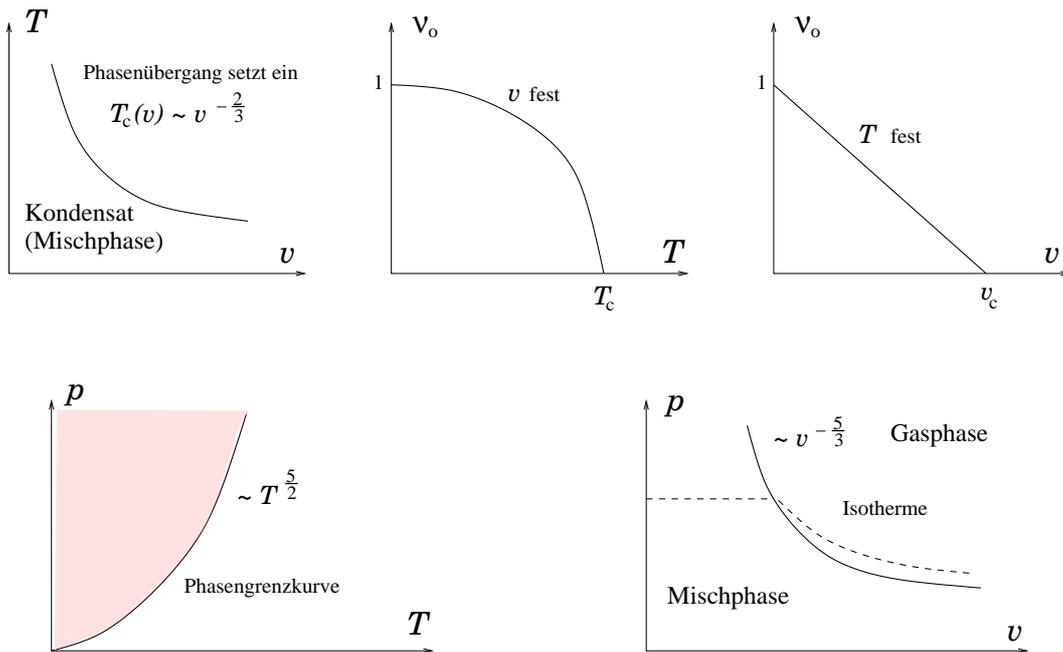
$$k_B T_c(v) = \frac{2\pi \hbar^2 / m}{[v g_{3/2}(1)]^{2/3}} \quad (17.20)$$

oder für Teilchenvolumina $v < v_c$ mit

$$v_c(T) = \frac{\lambda^3}{g_{3/2}(1)} \quad (17.21)$$

vorhanden. Dabei ergibt sich der kondensierte Anteil aus (17.18c) und (17.19) zu

$$\nu_0 = 1 - \frac{vg_{3/2}(1)}{\lambda^3} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} = 1 - \frac{v}{v_c} \quad (T < T_c). \quad (17.22)$$



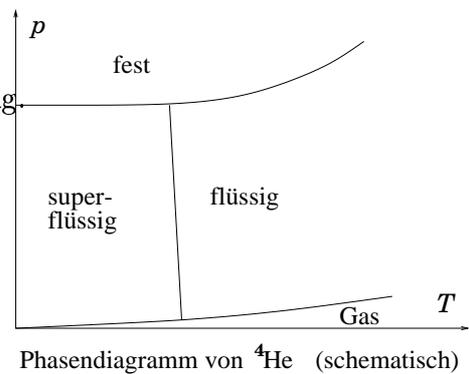
Die Herleitung von (17.16a) bleibt von der Kondensation unberührt, weil der ($\vec{p} = 0$)-Term hier keinen endlichen Beitrag liefert: $\lim(\frac{1}{V}\ln(1-z(v))) \sim \lim(\frac{1}{V}\ln V) = 0$. Die Zustandsgleichung wird explizit

$$p = \frac{k_B T}{\lambda^3} \begin{cases} g_{\frac{5}{2}}(z) & (v > v_c) \\ g_{\frac{5}{2}}(1) = 1.342 \dots & (v < v_c) \end{cases}. \quad (17.16c)$$

Folglich gilt für die Phasengrenzkurve im (p, T) -Diagramm $p \sim T^{5/2}$. Das Gebiet links von dieser Kurve wird von dem *Bose-Gas* nicht erreicht, weil der Druck bei noch so hoher Dichte nicht den Mischphasendruck übersteigt; die reine kondensierte Phase ($\nu_0 = 1$) hat, außer bei $T = 0$, unendliche Dichte.

Häufig wird das Verhalten von ${}^4\text{He}$ mit der *Bose-Einstein-Kondensation* in Verbindung gebracht. Tatsächlich haben ${}^4\text{He}$ -Atome Spin null und sind demnach Teilchen mit *Bosestatistik*.

Das hier betrachtete Modell nicht wechselwirkender Bosonen ist jedoch zur Beschreibung des ${}^4\text{He}$ kaum angemessen, wie ein Vergleich der Phasendiagramme zeigt. Insbesondere ist eine Identifizierung des sogenannten λ -Übergangs zwischen normaler flüssiger und superflüssiger Phase mit dem *Bose-Einstein*-Phasenübergang nicht richtig. Die Supraphase des ${}^4\text{He}$ weist aber wirklich eine makroskopische Besetzung des ($\vec{p} = 0$)-Niveaus auf wie das *Bose-Kondensat*. Diese Besetzung erreicht allerdings aufgrund der Abstoßung zwischen den ${}^4\text{He}$ -Atomen bei weitem nicht 100% wie beim *Bose-Kondensat* sondern nach heutigen Kenntnissen nur etwa 6% bei $T = 0$.



18. Einige Beispiele für verdünnte Systeme

Wir nennen ein System verdünnt oder von geringer Dichte in einer Teilchensorte, wenn der mittlere Abstand zweier Teilchen dieser Sorte groß ist gegen alle anderen Längen des Systems, als da wären die Reichweite von Wechselwirkungen und die *de Broglie*-Wellenlängen. Solche Systeme betrachten wir hier. Zunächst überzeugen wir uns, daß die Teilchenzahl $\langle N_0 \rangle$ der verdünnten Teilchensorte proportional zur zugehörigen Fugazität $z_0 = e^{\beta\mu_0}$ ist. Mit der Zustandssumme $Z_{\text{gk}}(\mu_0) = \sum_{N_0=0}^{\infty} z_0^{N_0} Z_k(N_0)$ (18.1) gilt nämlich

$$\langle N_0 \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu_0} \ln Z_{\text{gk}}(\mu_0) = z_0 \frac{\partial}{\partial z_0} \ln Z_{\text{gk}} = z_0 \cdot \frac{Z_k(1)}{Z_k(0)} + O(z_0^2). \quad (18.2)$$

Man kann folglich den Fall geringer Dichte ($\frac{\langle N_0 \rangle}{V} \rightarrow 0$) behandeln, indem man die großkanonische Zustandssumme bis zur Ordnung z_0 auswertet, oder anders gesagt, es genügt, Zustände des Systems zu betrachten, die höchstens ein Teilchen der verdünnten Sorte enthalten. Beim klassischen idealen Gas (siehe (15.14), (15.15)) war dies tatsächlich ausreichend, da (15.1) galt.

Als erstes Beispiel diskutieren wir ein mehratomiges verdünntes Gas. Es ist $Z_k(0) = 1$, weil für $N_0 = 0$ nur der Vakuumzustand mit der Energie null existiert und daher $\text{Spur } e^{-\beta H} = \text{Spur } \mathbf{1} = 1$ (Spur im 1-d Raum) ist. Für Zustände mit einem Molekül kann die Energie in einen translatorischen und einen inneren Anteil zerlegt werden:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{tr}} + \varepsilon_i, \quad (18.3)$$

die unabhängig voneinander jede ein gewisses Spektrum durchlaufen. Es folgt

$$Z_k(1) = \text{Spur } e^{-\beta\varepsilon_{\text{tr}}} \cdot \text{Spur } e^{-\beta\varepsilon_i} = \frac{V}{\lambda^3} \cdot Z_i, \quad (18.4)$$

wobei die innere Zustandssumme Z_i nicht vom Volumen abhängt. Wir erhalten nun leicht

$$Z_{\text{gk}}(T, V, \mu_0) = 1 + z_0 \frac{V}{\lambda^3} Z_i + O(z_0^2) \quad (18.5)$$

$$\Phi(T, V, \mu_0) = -\frac{1}{\beta} z_0 \frac{V}{\lambda^3} Z_i + O(z_0^2) \quad (18.6)$$

$$N_0 = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu_0} = -\beta z_0 \frac{\partial \Phi}{\partial z_0} = z_0 \frac{V}{\lambda^3} Z_i + O(z_0^2) \quad (18.7)$$

und

$$pV = -\Phi = N_0 k_B T (1 + O(z_0)) = N_0 k_B T \left(1 + O\left(\frac{N_0}{V}\right) \right). \quad (18.8)$$

Die thermische Zustandsgleichung wird also von den inneren Anregungen der Gasmoleküle nicht berührt.

Für atomare Gase liegen die inneren Anregungen energetisch so hoch (≈ 10 eV, $1 \text{ eV} \hat{=} 1.16 \cdot 10^4 \text{ K}$), daß sie praktisch vernachlässigbar sind ($e^{-\beta\varepsilon_i} \ll 1$). Molekülspektren jedoch enthalten niedrige Rotations- und Schwingungsanteile, die

thermisch leicht anregbar sind. Bei einem zweiatomigen Molekül zerfallen die inneren Anregungen häufig in guter Näherung in Rotationsanteile der Form ($I =$ Trägheitsmoment)

$$\varepsilon_{\text{Rot}}(j) = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I} \quad (2j+1)\text{-fach entartet, } j = 0, 1, 2, \dots \quad (18.9)$$

und Schwingungsanteile der Form ($\omega =$ Schwingungsfrequenz)

$$\varepsilon_{\text{Schw}}(n) = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (18.10)$$

Die Rotationsenergien mögen bei einigen hundert Kelvin liegen, die Schwingungsenergien um einiges höher. Man erhält diese Größenordnungen leicht, indem man in Gl.(14.16') die Kernmassen und Kernabstände im Molekül bzw. die Kernmassen und die etwas kleineren Schwingungsamplituden einsetzt.

Für die innere Zustandssumme ergibt sich nun

$$Z_i = \sum_{j,n=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{\text{Rot}}(j) + \varepsilon_{\text{Schw}}(n))} = Z_{\text{Rot}} \cdot Z_{\text{Schw}}. \quad (18.11)$$

Die inneren Freiheitsgrade tragen sehr wohl zur Energie bei; wir rechnen:

$$F = \Phi + \mu_0 N_0 = -N_0 k_B T \left(\ln \frac{V/N_0}{\lambda^3} + 1 + \ln Z_i + O\left(\frac{N_0}{V}\right) \right), \quad (18.12)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N_0 k_B \left(\ln \frac{V/N_0}{\lambda^3} + \frac{5}{2} + \ln Z_i + T \frac{\partial \ln Z_i}{\partial T} + O\left(\frac{N_0}{V}\right) \right), \quad (18.13)$$

$$E = F + TS = N_0 \left(\frac{3}{2} k_B T - \frac{\partial \ln Z_i}{\partial \beta} + O\left(\frac{N_0}{V}\right) \right), \quad (18.14)$$

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = N_0 k_B \left(\frac{3}{2} + \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z_i}{\partial \beta^2} + O\left(\frac{N_0}{V}\right) \right). \quad (18.15)$$

Der Rotationsanteil - wir setzen $\frac{\hbar^2}{I} = k_B \Theta_{\text{Rot}}$ -

$$Z_{\text{Rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{1}{2}j(j+1)\Theta_{\text{Rot}}/T} \quad (18.16)$$

verhält sich bei tiefen Temperaturen wie

$$Z_{\text{Rot}} = 1 + 3e^{-\Theta_{\text{Rot}}/T} + 5e^{-3\Theta_{\text{Rot}}/T} + \dots \quad (T \ll \Theta_{\text{Rot}}). \quad (18.17)$$

Bei hohen Temperaturen $T \gg \Theta_{\text{Rot}}$ tragen viele Terme zur Summe bei. Man kann die Summe mit Hilfe der *Euler-MacLaurinschen* Summenformel

$$\sum_{j=0}^{\infty} f(j) = \int_0^{\infty} dj f(j) + \frac{1}{2} f(0) - \sum_{k=1}^n \frac{B_{2k}}{(2k)!} f^{(2k-1)}(0) + \text{Restglied}$$

asymptotisch auswerten. Man erhält so ($B_2 = \frac{1}{6}$, $B_4 = -\frac{1}{30}$)

$$Z_{\text{Rot}} = 2 \frac{T}{\Theta_{\text{Rot}}} + \frac{1}{3} + \frac{1}{30} \frac{\Theta_{\text{Rot}}}{T} + O\left(\left(\frac{\Theta_{\text{Rot}}}{T}\right)^2\right) \quad (T \gg \Theta_{\text{Rot}}). \quad (18.18)$$

Mit

$$\ln Z_{\text{Rot}} = \begin{cases} 3e^{-\Theta_{\text{Rot}}/T} - \frac{9}{2}e^{-2\Theta_{\text{Rot}}/T} + O(e^{-3\Theta_{\text{Rot}}/T}) & (T \ll \Theta_{\text{Rot}}) \\ \ln \frac{2T}{\Theta_{\text{Rot}}} + \frac{\Theta_{\text{Rot}}}{6T} + \frac{1}{360}\left(\frac{\Theta_{\text{Rot}}}{T}\right)^2 + O\left(\left(\frac{\Theta_{\text{Rot}}}{T}\right)^3\right) & (T \gg \Theta_{\text{Rot}}) \end{cases}$$

und

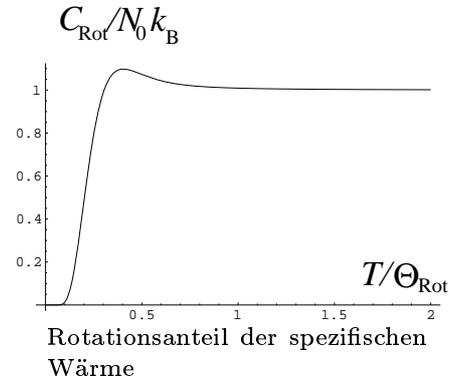
$$E_{\text{Rot}} = \begin{cases} 3N_0 k_B \Theta_{\text{Rot}} e^{-\Theta_{\text{Rot}}/T} - 9N_0 k_B \Theta_{\text{Rot}} e^{-2\Theta_{\text{Rot}}/T} + \dots & (T \ll \Theta_{\text{Rot}}) \\ N_0 k_B T \left(1 - \frac{\Theta_{\text{Rot}}}{6T} - \frac{1}{180}\left(\frac{\Theta_{\text{Rot}}}{T}\right)^2 + \dots\right) & (T \gg \Theta_{\text{Rot}}) \end{cases}$$

ergibt sich schließlich der Beitrag der Rotation zur spezifischen Wärme als

$$C_{\text{Rot}} = N_0 k_B \cdot \begin{cases} 3 \left(\frac{\Theta_{\text{Rot}}}{T}\right)^2 e^{-\Theta_{\text{Rot}}/T} (1 - 6e^{-\Theta_{\text{Rot}}/T} + \dots) & (T \ll \Theta_{\text{Rot}}) \\ 1 + \frac{1}{180} \left(\frac{\Theta_{\text{Rot}}}{T}\right)^2 + \dots & (T \gg \Theta_{\text{Rot}}). \end{cases} \quad (18.19)$$

Bei der obigen Überlegung haben wir die Kernspins des Moleküls nicht einbezogen. Wenn die Kerne der beiden Atome des Moleküls verschieden sind, haben wir damit keinen erheblichen Fehler gemacht.

In diesem Fall hat jedes Niveau (18.3) die zusätzliche Entartung $(2J_A + 1)(2J_B + 1)$, wenn J_A und J_B die Kernspins der beiden Kerne A und B sind. Dieser Entartungsfaktor tritt dann zu der Zustandssumme (18.4) für das Molekül hinzu, er erscheint in der Entropie (18.13) und in der freien Energie (18.12), jedoch nicht in der Energie (18.14) und der spezifischen Wärme (18.15).



Falls das Molekül aus zwei identischen Atomen aufgebaut ist, hat man die obige Betrachtung wegen der Symmetrieeigenschaften der Zustände zu modifizieren. Je nach dem Kernspin muß die Wellenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der beiden Kerne sein. Die Symmetrie der Spinanteile der Kernwellenfunktion hängt in bekannter Weise vom Gesamtkernspin ab. Dadurch werden die erlaubten Symmetrien der Kernortswellenfunktionen gegeben. Antisymmetrische Ortswellenfunktionen gehören zu ungeraden Rotationsquantenzahlen j (Orthozustände), symmetrische zu geraden j (Parazustände). Die Entartungsgrade n_o und n_p für Ortho- und Parazustände sind nun verschieden (mit $n_o + n_p = (2J + 1)^2$) und die Beiträge zur Zustandssumme

$$Z_{o,p} = \sum_{j \text{ unger, ger}} (2j+1) e^{-\frac{1}{2}j(j+1)\Theta/T} \quad (18.20)$$

sind entsprechend

$$Z_{\text{Rot}} = n_o Z_o + n_p Z_p \quad (18.21)$$

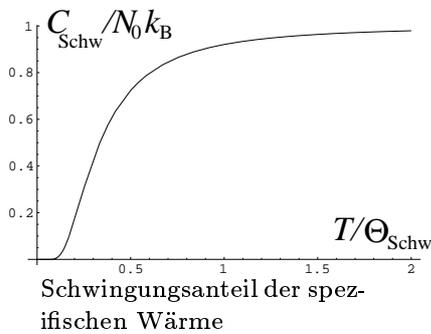
zu kombinieren. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß die Einstellung dieses Gleichgewichts sehr langsam vonstatten geht, da die Ortho-Para-Konversion mit sehr geringer Rate geschieht. Bei einer Messung wird man deshalb nicht die aus (18.21) folgenden Ergebnisse finden, sondern bei konstantem Ortho-Para-Verhältnis messen, es sei denn, man erstreckt die Messung über Stunden.

Für den Schwingungsanteil der inneren Zustandssumme (18.11) gilt - wir setzen $\hbar\omega = k_B \Theta_{\text{Schw}}$ -

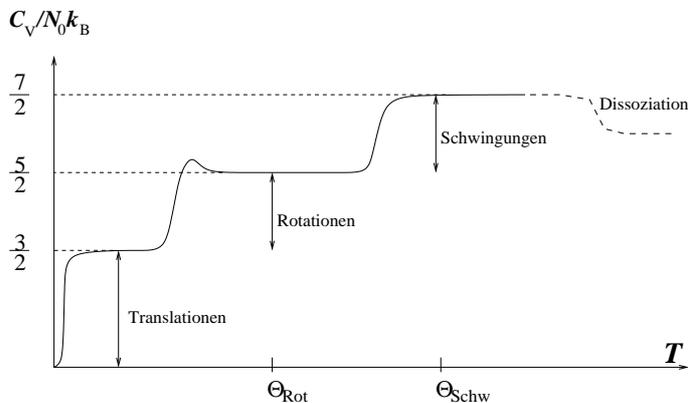
$$Z_{\text{Schw}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\Theta_{\text{Schw}}/T} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\Theta_{\text{Schw}}/T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{Schw}}/T}}. \quad (18.22)$$

Mit (18.15) erhalten wir daraus den Schwingungsbeitrag zur spezifischen Wärme

$$C_{\text{Schw}} = N_0 k_B \frac{\left(\frac{\Theta_{\text{Schw}}}{2T}\right)^2}{\sinh^2 \frac{\Theta_{\text{Schw}}}{2T}} = \begin{cases} \left(\frac{\Theta_{\text{Schw}}}{T}\right)^2 e^{-\Theta_{\text{Schw}}/T} + \dots & (T \ll \Theta_{\text{Schw}}) \\ 1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\Theta_{\text{Schw}}}{T}\right)^2 + \dots & (T \gg \Theta_{\text{Schw}}) \end{cases}. \quad (18.23)$$



Der Gesamtverlauf der spezifischen Wärme C_V eines zweiatomigen idealen Gases ist in der untenstehenden Skizze schematisch wiedergegeben. Wir erinnern uns an den Gleichverteilungssatz. Zu den 3 Freiheitsgraden der Translation kommen bei genügend hohen Temperaturen 2 der Rotation (die kinetische Energie der Rotation ist quadratisch in den Impulsen) und schließlich 2 der Schwingung ($\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2$, kinetische und potentielle Energie geben je einen Beitrag $\frac{1}{2}k_B T$ zur mittleren Energie).



Gesamtverlauf der spezifischen Wärme C_V eines zweiatomigen idealen Gases (schematisch)

Als zweites Beispiel eines verdünnten Systems betrachten wir in diesem Abschnitt eine verdünnte Lösung. Wir denken uns ein System mit zwei Teilchensorten (N, μ) und (N_0, μ_0), von denen die letztere in sehr geringer Konzentration vorliegt: $c = \frac{N_0}{N+N_0} \approx \frac{N_0}{N} \ll 1$. Die großkanonische Zustandssumme der Lösung ist

$$\begin{aligned} Z_{\text{gk}}(T, V, \mu, \mu_0) &= \sum_{N_0=0}^{\infty} Z_{N_0}(T, V, \mu) z_0^{N_0} \\ &= Z_0(T, V, \mu) + z_0 Z_1(T, V, \mu) + O(z_0^2). \end{aligned} \quad (18.24)$$

Unser Ziel ist, die chemischen Potentiale μ und μ_0 bei festem T und p als Funktion von c für $c \rightarrow 0$ (also $z_0 \rightarrow 0$) zu erhalten. Der Druck ergibt sich aus dem großkanonischen Potential

$$-p = \Phi/V = \phi_0(T, \mu) + z_0 \phi_1(T, \mu) + O(z_0^2),$$

wobei $V\phi_0 = -\frac{1}{\beta} \ln Z_0$ und $V\phi_1 = -\frac{1}{\beta} Z_1/Z_0$ ist. Mit der Umkehrfunktion ϕ_0^{-1} bei festem T ($\phi_0(\phi_0^{-1}(-p)) = -p$) gilt weiter

$$\mu = \phi_0^{-1}(-p - z_0 \phi_1(\mu)) = \phi_0^{-1}(-p) - z_0 \frac{\phi_1(\phi_0^{-1}(-p))}{\frac{\partial \phi_0}{\partial \mu}} + O(z_0^2). \quad (18.25)$$

Wir betrachten weiter

$$N_0 = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu_0} = -\beta z_0 V \phi_1 + O(z_0^2) \quad (18.26)$$

und

$$N = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = -V \frac{\partial \phi_0}{\partial \mu} + O(z_0). \quad (18.27)$$

Eingesetzt in (18.25) haben wir schließlich mit $\phi_0^{-1}(-p) = \psi(T, p)$

$$\mu = \psi(T, p) - k_B T \cdot c + O(c^2). \quad (18.28)$$

Indem wir (18.26) nach μ_0 auflösen erhalten wir auch

$$\mu_0 = k_B T \ln \frac{N_0}{N} - k_B T \ln(-\beta \phi_1 / \frac{\partial \phi_0}{\partial \mu}) + O(z_0)$$

oder

$$\mu_0 = k_B T \ln c + g(T, p) + O(c). \quad (18.29)$$

Die chemischen Potentiale hängen in einfacher Weise von der Konzentration ab. In (18.28) ist dabei wesentlich, daß der Druck konstant gehalten wird und nicht irgendeine andere Größe. Gln.(18.28) und (18.29) sind nützlich zur Berechnung der früher erwähnten Siedepunktserhöhung und ähnlichem in verdünnten Lösungen. Es sei vermerkt, daß eine beliebig komplizierte Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelösten Teilchen in der vorliegenden Beschreibung zugelassen war. Sie steckt zum Beispiel in $g(T, p)$, hebt sich jedoch in (18.28) heraus.

19. Cluster- und Virialentwicklung

Wir gehen nun zu etwas dichteren Systemen über, indem wir ein Gas betrachten, dessen *de Broglie*-Wellenlänge λ zwar klein gegen den mittleren Atomabstand $v^{1/3}$ sein soll, wobei aber letzterer nicht sehr groß gegen die Wechselwirkungsreichweite r_0 sein muß. Mit anderen Worten:

$$\lambda \ll r_0 < v^{1/3}, \quad (19.1)$$

eine Situation, die bei mittleren Dichten und genügend hohen Temperaturen realisiert ist. Wir können das System also durch klassische Statistik beschreiben, müssen jedoch die Wechselwirkung zwischen den Teilchen (Atomen) berücksichtigen. Die *Hamiltonfunktion* lautet für N Atome

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j). \quad (19.2)$$

Die Zustandssumme ist dann nach (14.15)

$$Z_{\text{gk}}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{z^N}{\lambda^{3N}} Q(T, V, N) \quad (19.3)$$

mit den Konfigurationsintegralen

$$Q(T, V, N) = \int_V d^{3N} \vec{r} e^{-\beta \sum_{i<j} v_{ij}}. \quad (19.4)$$

Wir wollen nun eine systematische Methode besprechen, mit der man die Zustandsgleichung des betrachteten Systems nach Potenzen von r_0^3/v entwickeln kann. Diese sogenannte Cluster-Entwicklung geht auf *Ursell* und *Mayer* (1939) zurück und ist sehr lehrreich, weil sie an einem einfachen Beispiel eine systematische Störungsentwicklung bis zu beliebig hohen Ordnungen und die für die heutige Physik sehr wichtige Graphen-Methode exemplifiziert.

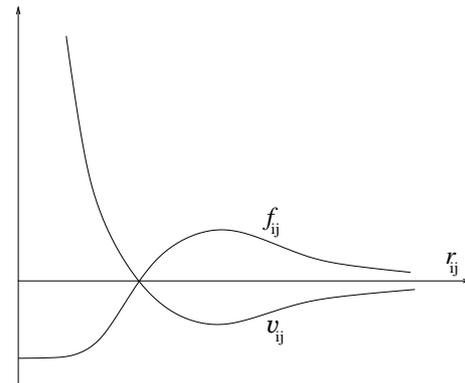
Die Cluster-Entwicklung ist keine Entwicklung nach dem Potential v , sondern eine Entwicklung nach den Größen ('Mayer-Funktionen')

$$f_{ij} = e^{-\beta v_{ij}} - 1. \quad (19.5)$$

Wichtig ist dabei, daß die Mayer-Funktion bei großen Abständen integrierbar ist. Mit den Mayer-Funktionen schreiben sich die Konfigurationsintegrale als

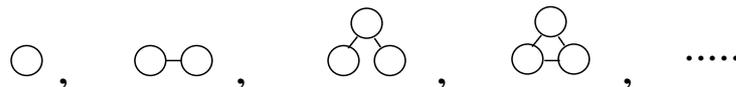
$$\begin{aligned} Q(T, V, N) &= \int_V d^{3N} \vec{r} \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) \\ &= \int_V d^{3N} \vec{r} [1 + (f_{12} + f_{13} + \dots) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \dots) + \dots]. \end{aligned}$$

Die $2^{N(N-1)/2}$ Beiträge zu $Q(T, V, N)$ entstehen dadurch, daß man jedes der $\frac{N(N-1)}{2}$ Teilchenpaare entweder durch ein f_{ij} verknüpft oder nicht. Diese Beiträge kann man auch graphisch darstellen, indem man N nummerierte Punkte zeichnet, die die Teilchen symbolisieren und die man auf alle Arten paarweise verbindet; eine Verbindungslinie steht für einen Faktor f_{ij} . Für $N = 3$ sind die Graphen:



Jeder Graph mit N Punkten soll den mathematischen Ausdruck $\int_V d^{3N} \vec{r} \cdot \prod f_{ij}$ (ein Faktor f_{ij} für jede Verbindung zwischen i und j) repräsentieren. Zusammenhängende Graphen nennt man Cluster. Jeder Graph setzt sich aus einem oder mehreren Clustern zusammen. Man bemerkt sofort, daß die Beiträge der einzelnen Cluster sich dabei einfach multiplizieren. Anders ausgedrückt: Der Beitrag jedes Graphen faktorisiert in die Beiträge seiner Cluster.

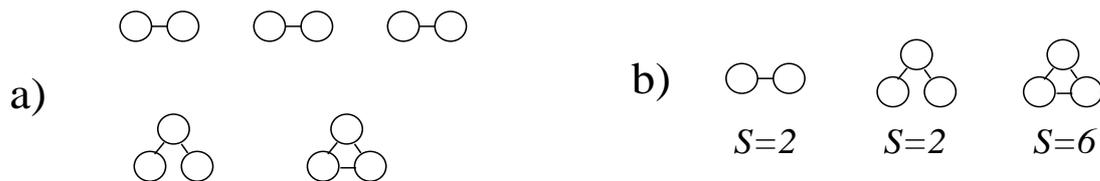
Wir numerieren nun alle topologisch verschiedenen Cluster mit dem Index i durch:



Der i -te Cluster enthalte l_i Punkte. Ein bestimmter N -Teilchen-Graph enthalte den i -ten Cluster m_i mal ($m_i = 0, 1, 2, \dots$); es gilt

$$\sum_i l_i m_i = N \tag{19.6}$$

Unter den N -Teilchen-Graphen gibt es im allgemeinen viele, die auseinander durch eine Vertauschung der Teilchen hervorgehen und deshalb den gleichen Beitrag liefern. Man nennt solche Graphen auch topologisch äquivalent. Wir suchen die Anzahl der topologisch äquivalenten Graphen. Zunächst kann man die N Teilchen auf alle Arten vertauschen ($N!$). Damit hat man aber die Graphen überzählt, wie die untenstehenden Beispiele verdeutlichen. Man erhält nämlich denselben N -Teilchen-Graphen, wenn man (a) gleiche Cluster vertauscht ($m_i!$) und (b) innerhalb eines Clusters gewisse Permutationen durchführt, die den Cluster in sich überführen: Symmetriezahl S_i (= Ordnung der Symmetriegruppe des Clusters).



Die Zahl der topologisch äquivalenten Graphen vom betrachteten Typ ist folglich

$$\frac{N!}{\prod_i S_i^{m_i} \cdot m_i!} \tag{19.7}$$

Wir schreiben $Q(T, V, N)$ nun so, daß wir nicht über alle numerierten N -Teilchen-Graphen summieren, sondern nur über alle topologisch verschiedenen (unnumerierten) mit dem jeweiligen Vorfaktor (19.7). Wir nennen den Beitrag des i -ten Clusters c_i .

Die Berechnung der großkanonischen Zustandssumme (19.3) verläuft nun analog zum Falle der idealen Gase (nach (15.19)). Die Summationseinschränkung (19.6) entfällt auch hier. Deshalb wird die Summe über alle topologisch verschiedenen Graphen gleich einer Summe über alle $\{m_i\}$. Im einzelnen gilt

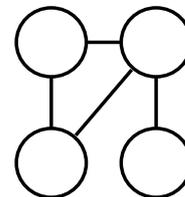
$$\begin{aligned} Z_{\text{gk}}(T, V, \mu) &= \sum_{\{m_i\}} \prod_i \left(\left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^{l_i} \frac{c_i}{S_i} \right)^{m_i} \frac{1}{m_i!} = \prod_i \left[\sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^{l_i} \frac{c_i}{S_i} \right)^m \right] \\ &= e^{\sum_i \left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^{l_i} \frac{c_i}{S_i}}. \end{aligned} \quad (19.8)$$

Die Summe über die vielen Graphen läßt sich also als Exponentialfunktion einer Summe von ausschließlich Cluster-Graphen schreiben. Dies ist ein sehr wichtiges Resultat: Gewisse Graphensummen (Graphen ohne äußere Marken) lassen sich immer als $\exp(\text{Summe über alle zusammenhängenden Graphen})$ schreiben. Entscheidend ist dabei, daß wir Z_{gk} in eine Form gebracht haben, die die Extensivität von $\ln Z_{\text{gk}}$ explizit erkennen läßt. Wir definieren ein Cluster-Integral aller l -Teilchen-Cluster durch

$$B_l := \frac{1}{V} \sum_i^{(l_i=l)} \frac{c_i}{S_i v^{l-1}}. \quad (19.9)$$

Das Cluster-Integral B_l hat folgende Eigenschaften:

- (a) Es hängt für $V \rightarrow \infty$ nicht von V ab, da von den l Integrationen eines Clusters nur eine einen Faktor V liefert.
- (b) Es ist eine dimensionslose Zahl.
- (c) $B_l = O\left(\left(\frac{z}{v}\right)^{l-1}\right)$.



Die ersten Cluster-Integrale sind explizit gegeben durch:

$$\begin{aligned} B_1 &= \frac{1}{V} [\text{O}] = \frac{1}{V} \int_V d^3 \vec{r} = 1 \\ B_2 &= \frac{1}{Vv} \left[\frac{1}{2} \text{O}-\text{O} \right] = \frac{1}{2Vv} \int_V d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 f_{12} = \frac{1}{2v} \int d^3 \vec{r} f(r) \\ B_3 &= \frac{1}{Vv^2} \left[\frac{1}{2} \text{O} \circ \text{O} + \frac{1}{6} \text{O} \circ \text{O} \right] \end{aligned}$$

Ähnlich wie bei den idealen Gasen lautet die Cluster-Entwicklung der Zustandsgleichung ($pV = -\Phi = \frac{1}{\beta} \ln Z_{\text{gk}}$):

$$\frac{pv}{k_{\text{B}} T} = \sum_{l=1}^{\infty} B_l \cdot \left(\frac{vz}{\lambda^3} \right)^l. \quad (19.10)$$

und die Teilchenzahlgleichung ($N = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = z \frac{\partial \ln Z_{\text{gk}}}{\partial z}$):

$$1 = \sum_{l=1}^{\infty} l B_l \cdot \left(\frac{vz}{\lambda^3}\right)^l. \quad (19.11)$$

Durch Elimination von vz/λ^3 aus (19.10) und (19.11) erhält man eine Entwicklung der Zustandsgleichung nach Potenzen von r_0^3/v , die Virialentwicklung. Die Cluster-Integrale und Virialkoeffizienten werden üblicherweise leider anders definiert als hier, so daß die Virialentwicklung wie eine Entwicklung nach λ^3/v aussieht. Wir definieren die Virialkoeffizienten A_l durch

$$\frac{pv}{k_{\text{B}}T} = \sum_{l=1}^{\infty} A_l(T, v), \quad (19.12)$$

wobei A_l der Beitrag der Ordnung $(r_0^3/v)^{l-1}$ sein soll. Man erhält $A_1 = 1$, $A_2 = -B_2$, $A_3 = 4B_2^2 - 2B_3, \dots$. Die Berechnung eines Virialkoeffizienten erfordert nur die Ausführung einer endlichen Zahl von Integrationen.

20. Magnetische Erscheinungen

Die magnetischen Eigenschaften von Materie bilden ein außerordentlich vielseitiges Feld, das wir in diesem Abschnitt kurz streifen wollen.

Ein äußeres Magnetfeld \vec{B} ($\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$) greift an einem Elektron in nicht-relativistischer Näherung in folgender Weise an:

$$H_{el}^i = \frac{1}{2m} \left(\vec{p}_i - \frac{e}{c} \vec{A}(r_i) \right)^2 - \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}. \quad (20.1)$$

Hier ist $e (< 0)$ die Ladung des Elektrons, und der Vektorpotential-Term im *Hamilton*-Operator führt zur Lorentz-Kraft, die die Bahn eines bewegten Elektrons (in klassischer Sprechweise) krümmt. Der andere Term $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ stellt die *Zeemann*-Energie dar, die das Elektron in Abhängigkeit von seiner Spinstellung hat. Der Operator $\vec{\mu} = g\mu_B \vec{S}$ setzt sich aus dem *Bohrschen* Magneton $\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc}$, dem *Landé*-Faktor $g \approx 2.0023$ und aus $\vec{S} = \frac{1}{2}\vec{\sigma}$ zusammen, wobei $\vec{\sigma}$ der Vektor der *Paulischen* Spinmatrizen ist. Der *Hamilton*-Operator eines Systems vieler Teilchen wird damit

$$H = \sum_i H_{el}^i + \sum_j H_K^j + W, \quad (20.2)$$

wobei H_K^j die Energie des j -ten Kerns und W die Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen beschreiben. Die Wirkung des Magnetfeldes auf die Kerne ist für viele Zwecke wegen deren erheblich größerer Masse vernachlässigbar.

Wie Sie aus der Elektrodynamik wissen, bewirkt ein äußeres Magnetfeld, daß in dem Materiesystem Ströme fließen, die ihrerseits eine Magnetisierung erzeugen. Durch energetische Überlegungen zeigt man dort, daß für die Magnetisierung $\vec{M} = \left\langle -\frac{\partial H}{\partial \vec{B}} \right\rangle$ gilt. Die Mittelung ist mit dem Dichteoperator des thermischen Gleichgewichts auszuführen, und wir können schreiben:

$$\vec{M} = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial \vec{B}} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \vec{B}} \ln \text{Spur } e^{-\beta H} = - \frac{\partial \Phi(T, \vec{B})}{\partial \vec{B}}. \quad (20.3)$$

Man bemerkt die auffallende Parallele zwischen dem Variablenpaar (\vec{B}, \vec{M}) und den geläufigen Paaren von thermodynamischen Variablen, etwa (μ, N) . Als magnetische Suszeptibilität bezeichnet man die abgeleitete Größe

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B}. \quad (20.4)$$

Hier sind χ und M extensive Größen, B ist eine intensive Größe.

Wir wollen im folgenden kurz vier grundlegende magnetische Erscheinungen besprechen.

(a) Zuerst diskutieren wir den Diamagnetismus, der von dem Einfluß des äußeren Feldes auf die Teilchenbahnen herrührt. Es gilt jedoch das *van Leeuwensche* Theorem: In der klassischen Statistik gibt es keinen Diamagnetismus. Dies läßt sich leicht beweisen. Die klassische Zustandssumme

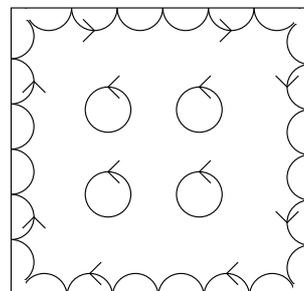
$$Z_{kl} \propto \int d^{3N} \vec{p} d^{3N} \vec{r} e^{-\beta H(\vec{p}_i - \frac{e}{c} \vec{A}(r_i), \vec{r}_i)}$$

erweist sich nach der Variablenverschiebung $\vec{p}_i' = \vec{p}_i - \frac{e}{c}\vec{A}(r_i)$ als unabhängig vom Vektorpotential:

$$Z \propto \int d^{3N}\vec{p} d^{3N}\vec{r} e^{-\beta H(\vec{p}_i', \vec{r}_i)}.$$

Dabei ist eine beliebige Wechselwirkung zwischen den Teilchen zugelassen.

Eine dynamische Betrachtung macht dieses Ergebnis leichter verständlich. Die Magnetisierung, die von den Kreisbahnen der inneren Elektronen herrührt, wird durch die Magnetisierung der Randelektronen, die aufgrund wiederholter Reflexion effektiv im entgegengesetzten Sinne umlaufen, kompensiert. Tatsächlich ist der Diamagnetismus ein Quanteneffekt, die Magnetisierung ist proportional \hbar . *



Der Diamagnetismus eines idealen *Fermi*-Gases ist zuerst von *Landau* untersucht worden (*Landauscher* Diamagnetismus). Eine extreme Form des Diamagnetismus weisen die Supraleiter auf: Bei ihnen wird ein äußeres Feld durch die diamagnetische Magnetisierung völlig kompensiert.

(b) Als zweites diskutieren wir den Paramagnetismus unabhängiger Spins. Reale Beispiele dafür geben die Gase aus paramagnetischen Molekülen oder auch gewisse Festkörper mit paramagnetischen Ionen. Der Grundzustand der betreffenden Moleküle oder Ionen habe den Gesamtdrehimpuls $J > 0$, und ist daher $(2J + 1)$ -fach entartet. Diese Entartung wird durch ein äußeres Magnetfeld aufgehoben und der *Hamiltonoperator* der Spinsystems lautet (z-Achse in Richtung des Magnetfeldes)

$$H = - \sum_{i=1}^N g\mu_B S_i^z B \quad (S_i^z = -J, -J + 1, \dots, J). \quad (20.5)$$

Nichts fällt leichter als die Zustandssumme für dieses Spinsystem auszurechnen

$$\begin{aligned} Z &= \text{Spur } e^{-\beta H} = \sum_{\{S_i^z\}} e^{\sum_{i=1}^N \beta g\mu_B S_i^z B} = \prod_{i=1}^N \left[\sum_{S^z=-J}^J e^{\beta g\mu_B S^z B} \right] \\ &= \left[\sum_{S^z=-J}^J e^{\beta g\mu_B S^z B} \right]^N = \left(\frac{\sinh \frac{2J+1}{2J} y}{\sinh \frac{y}{2J}} \right)^N \quad \text{mit } y = \beta g\mu_B J B. \end{aligned}$$

Daher wird das thermodynamische Potential

$$\Phi(T, B) = -\frac{N}{\beta} \ln \left(\frac{\sinh \frac{2J+1}{2J} y}{\sinh \frac{y}{2J}} \right) \quad (20.6)$$

und die Magnetisierung

$$M = -\frac{\partial \phi}{\partial B} = \left\langle \sum_{i=1}^N g\mu_B S_i^z \right\rangle = N g\mu_B J B_J(y), \quad (20.7)$$

* Beim Paramagnetismus ist dies unmittelbar evident wegen $\mu_B \propto \hbar$.

wobei die ‘*Brillouin-Funktion*’ $B_J(y)$ durch

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} y - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J} \quad (20.8)$$

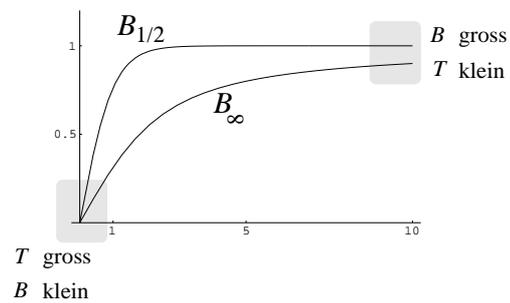
gegeben ist. Die *Brillouin-Funktion* hängt relativ schwach von J ab. Mit

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + O(x^3)$$

folgt
$$B_J(y) = \frac{J+1}{3J} y + O(y^3), \quad B_J(\infty) = 1$$

$$B_{1/2}(y) = 2 \coth 2y - \coth y = \frac{2(\cosh^2 y + \sinh^2 y)}{2 \sinh y \cosh y} - \frac{\cosh y}{\sinh y} = \tanh y.$$

Es existiert auch $B_\infty(y) = \coth y - \frac{1}{y}$; diese Funktion heißt *Langevin-Funktion* und entspricht wegen der unendlich vielen Spineinstellungen dem Fall eines klassischen Spins. Eine Diskussion der Abhängigkeit der Magnetisierung von T und B erübrigt sich angesichts der nebenstehenden Skizze.



Für die Suszeptibilität unabhängiger Spins erhält man $\chi = N(g\mu_B J)^2 \beta B'_J(y)$. Mit der obigen Entwicklung von $B_J(y)$ für kleine y wird die Anfangsuszeptibilität

$$\chi(T, B=0) = N(g\mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3k_B T}. \quad (20.9)$$

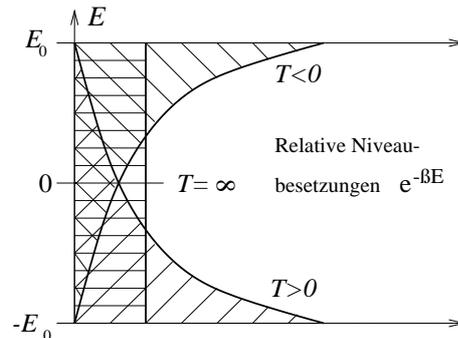
Diese *Curie-Suszeptibilität* reflektiert die beliebig leichte Ausrichtbarkeit der Spins bei tiefen Temperaturen, die mit wachsender Temperaturbewegung erschwert wird.

Eine Besonderheit des Spin-*Hamilton-Operators* (20.5) ist seine Beschränktheit nach oben. Wenn $-E_0 = -Ng\mu_B JB$ seine Grundzustandsenergie bezeichnet, liegt sein Spektrum im Intervall $[-E_0, E_0]$. Nach (20.7) gilt für die Energie des Systems

$$E = \langle H \rangle = -M \cdot B. \quad (20.10)$$

Folglich wächst die Energie mit wachsender Temperatur von $-E_0$ bei $T=0$ bis $E=0$ bei $T=\infty$. Positive Energien werden nicht erreicht.

Formal kann man solche jedoch durch die Annahme realisieren, daß die Temperatur negativ sei. Die Zustandssumme $Z = \text{Spur } e^{-\beta H}$ und der Dichteoperator $\varrho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$ existieren für negative Temperaturen - was ja bei Systemen mit unbeschränktem Spektrum nicht der Fall ist - und eine Vorzeichenumkehr von T entspricht einer Vorzeichenumkehr oder ‘*Inversion*’ aller Energie-Eigenwerte.



Ein solcher Zustand ließe sich verwirklichen, indem ausgehend von einem Gleichgewichtszustand mit $T > 0$ das Magnetfeld B umgekehrt würde, falls die Verteilung auf die Zustände dabei unverändert bliebe. Diese Idee ist zuerst 1951 mit den Kernspins in LiF erfolgreich ausgeführt worden. Da die Kernspins ihren Drehimpuls nur langsam an das Gitter abführen können, bleibt der Zustand negativer Temperatur des Spinsystems für einige Zeit erhalten.

(c) In den meisten realen Systemen ist keine Rede von einer statistischen Unabhängigkeit der elektronischen Spins. Bei Leitungselektronen in Metallen ist die Unabhängigkeit durch Symmetriekorrelationen erheblich eingeschränkt. In den Übungen haben Sie den ‘Paulischen Paramagnetismus’ eines idealen *Fermi*-Gases kennengelernt, der den typischen Einfluß des *Pauli*-Verbots auf den Paramagnetismus deutlich macht. Die Einteilchen-Energien sind in diesem Modell gegeben durch

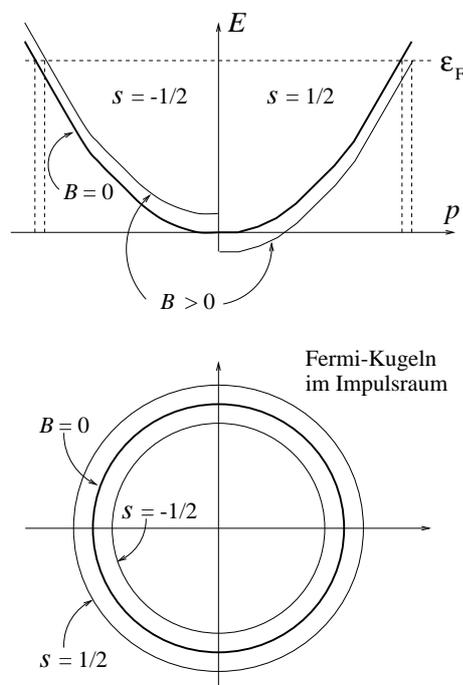
$$\epsilon(p, s) = \frac{p^2}{2m} - g\mu_B B s \quad (s = \pm \frac{1}{2}). \quad (20.11)$$

Anhand der Skizzen macht man sich noch einmal qualitativ klar, daß der Grundzustand im Magnetfeld nicht wie bei völlig unabhängigen Spins nur $s = \frac{1}{2}$ - Zustände enthält, sondern bloß einen gewissen Überschuß an $s = \frac{1}{2}$ - Teilchen. Die *Fermi*-Kugel für $s = \frac{1}{2}$ - Zustände hat für $B > 0$ einen größeren Radius als diejenige für $s = -\frac{1}{2}$ - Zustände: $p_F(s=-\frac{1}{2}, B) < p_F(B=0) < p_F(s=+\frac{1}{2}, B)$.

(d) Auch Spins, die in Festkörpern auf Ionen oder Atomen lokalisiert sind, können in den meisten Fällen nicht als unabhängig angesehen werden. Der *Hamilton*-operator (20.5) ist dann durch einen Wechselwirkungsterm zu ergänzen, den man oft in der Form

$$W(\vec{S}_1, \dots, \vec{S}_N) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N J_{ij}^{\alpha\beta} S_i^\alpha S_j^\beta \quad (20.12)$$

schreiben kann. (i, j bezeichnet den Gitterplatz, an dem ein Spin lokalisiert ist; α, β durchläuft im Sinne der Summationskonvention die Raumrichtungen x, y, z .) Die Komponenten des Drehimpulsoperators $\hbar\vec{S}$ erfüllen die Drehimpulsvertauschungsrelationen. Die Wechselwirkungsenergie J_{ij} beruht nur in sehr geringem Umfang auf magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung, sondern ist hauptsächlich eine ‘Austausch-Wechselwirkung’ (*Heisenberg*), die von einem Wechselspiel zwischen direkter Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem *Pauli*-Verbot herrührt. Der Austausch-*Hamilton*-Operator (20.5)



und (20.12) charakterisiert das ‘*Heisenberg-Modell*’. Für isotrope Austauschwechselwirkungen ($J^{\alpha\beta} = J\delta_{\alpha\beta}$) erhält man das isotrope *Heisenberg-Modell* mit

$$W = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j; \quad (20.13)$$

ein extrem anisotroper Fall $J^{\alpha\beta} = J\delta_{\alpha z}\delta_{\beta z}$ führt zum *Ising-Modell* mit

$$W = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N J_{ij} S_i^z S_j^z, \quad (20.14)$$

das keine nicht-vertauschbaren Operatoren enthält und daher einfacher zu behandeln ist. Trotzdem kann man die Gleichgewichtseigenschaften des *Ising-Modells* (in drei Dimensionen), selbst ohne äußeres Feld, nicht exakt berechnen. *Heisenberg-Modelle* weisen oft bei endlichen Temperaturen Phasenübergänge in geordnete Spinstrukturen auf.

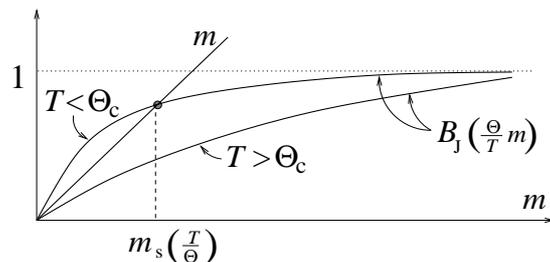
Wir wollen zum Abschluß durch eine genäherte Betrachtung des *Ising-Modells* das Auftreten eines solchen Phasenübergangs verständlich machen. Dazu schreiben wir den *Ising-Hamiltonoperator* als

$$H = - \sum_{i=1}^N S_i^z \left(g\mu_B B + \sum_{j=1}^N J_{ij} \bar{S}_j^z \right) + \sum_{i,j=1}^N J_{ij} [\bar{S}_i^z \bar{S}_j^z - (S_i^z - \bar{S}_i^z)(S_j^z - \bar{S}_j^z)]. \quad (20.15)$$

Die Wechselwirkung des i -ten mit den übrigen Spins kann als ein zusätzliches Magnetfeld aufgefasst werden, das proportional zum Mittelwert der übrigen Spins $\bar{S}_j^z = Jm$ ist. Die *Weißsche* (oder *Molekularfeld-*) Näherung besteht nun darin, die Fluktuationen $(S_i^z - \bar{S}_i^z)(S_j^z - \bar{S}_j^z)$ der Spins um ihren Mittelwert in (20.15) zu vernachlässigen. Dadurch wird der *Hamilton-Operator* so vereinfacht, daß auf den i -ten Spin nur noch ein effektives Magnetfeld $g\mu_B H_{\text{Weiss}} = g\mu_B B + \sum_{j=1}^N J_{ij} \bar{S}_j^z$ wirkt. Das *Weiß-Feld* ist dann so ‘selbst-konsistent’ zu bestimmen, daß $\langle S_i^z \rangle_{H_{\text{Weiss}}(m)} = Jm$ gilt. Der Mittelwert $\langle S_i^z \rangle$ kann aus (20.7) entnommen werden, wobei nur zum äußeren Feld B das *Weißfeld* aus (20.15) zu addieren ist. Mit den Abkürzungen $I_0 = \sum_{j=1}^N J_{ij}$, $\Theta = \frac{I_0 J^2}{k_B}$, $b = \frac{g\mu_B B}{J I_0}$, $m = \frac{M}{N g\mu_B J}$ lautet die Selbstkonsistenzbedingung

$$m = B_J \left(\frac{\Theta}{T} (m + b) \right). \quad (20.16)$$

Die Skizze zeigt, wie für Temperaturen $T < \Theta \frac{J+1}{3J} = \Theta_c$ (*Curie-Temperatur*) auch ohne äußeres Feld ($b = 0$) eine ‘spontane’ Magnetisierung $m_S(T/\Theta) > 0$ auftreten kann.



21. Materie bei tiefen Temperaturen

Wir haben bisher einige fiktive Systeme betrachtet, die reale Materie in gewissen einfachen Situationen, z.B. bei nicht zu großer Dichte, zu beschreiben gestatten. Es ist nicht verwunderlich, daß eine fundamentale Beschreibung realer Materie unter den meisten Umständen, also z.B. bei höheren Dichten, nicht so leichtfällt. Bei tiefen Temperaturen hat jedoch auch dichte Materie gewisse einfache Züge, die hier wegen ihrer universellen Bedeutung Erwähnung finden sollen.

Bei $T = 0$ befindet sich die Materie im Grundzustand, der mit Ausnahme des Heliums für alle äußeren Drucke ein fester Zustand ist. Diese Grundzustände sind keineswegs so einfach, daß wir sie quantitativ beherrschen würden. Die einfachen Züge weisen vielmehr die ersten angeregten Zustände der Materie auf. Der Übergang vom Grundzustand zu niedrigen angeregten Zuständen läßt sich als ein Hinzufügen (Erzeugen) einer Art von Elementarteilchen beschreiben. Diese Elementarteilchen heißen 'Quasiteilchen' (*Landau*). Die Quasiteilchen in der Physik der kondensierten Materie haben wie die Elementarteilchen einen Impuls und Spin und eine zugehörige Energie $\epsilon(p)$. Die Energie-Impuls-Relation sieht jedoch im allgemeinen anders als bei Elementarteilchen aus, sie ist häufig anisotrop (ϵ hängt von der Richtung von p ab wegen der Kristallanisotropie). Die meisten Quasiteilchen haben außerdem keine unendliche Lebensdauer. Kompliziertere (aber immer noch relativ niedrig liegende) Anregungszustände können als Zustände mit mehreren solcher Quasiteilchen beschrieben werden, wobei die Quasiteilchen als unabhängig gesehen werden können, solange ihre Dichte genügend gering ist. Bevor direkte Wechselwirkungen zwischen Quasiteilchen wichtig werden, sind im allgemeinen die Symmetriekorrelationen zu beachten, da Quasiteilchen je nach ihrem Spin Fermionen oder Bosonencharakter haben. Verdünnte Gase von Quasiteilchen, wie sie bei genügend tiefen Temperaturen vorliegen, können in sehr guter Näherung durch ideale Gase beschrieben werden. Wir schließen mit einer Liste wichtiger Quasiteilchen. Ihre Namen sind oft von entsprechenden Elementarteilchen entliehen und werden dann in Anführungsstriche gesetzt.

Fermionen:

'Elektron': Band- oder *Blochelektron* im kristallinen Festkörper

'Loch': Antiteilchen des obigen Elektrons, als fehlendes 'Elektron' in besetzten Bändern

Polaron: mit einer Polarisationswolke versehenes Elektron in Ionenkristallen

^3He -Atom: in flüssigem ^3He

'Nukleon': in Kernmaterie

Bosonen:

Phonon: akustisches Schallquant in kristallinen Festkörpern

Phonon: optisches Schallquant in Kristallen mit mehreren Atomen pro Gitterzelle

Phonon: 0. Schall in flüssigem ^3He

Phonon: akustisches Schallquant in flüssigem (superfluidem) ^4He

Magnon: quantisierte Spinwelle in magnetischem Festkörper

Plasmon: Ladungsdichteschwankung der Elektronen in Metallen und entarteten Halbleitern, entspricht 0. Schall in ungeladenen Systemen

Exciton: gebundenes 'Elektron'-'Loch'-Paar in Halbleitern

IV. Statistische Physik des Nichtgleichgewichts

22. Übersicht

Die Physik des Nichtgleichgewichts ist naturgemäß ein umfassenderes Gebiet als die Gleichgewichtsstatistik. Sie läßt sich im allgemeinen Fall auch nicht durch geschlossene Ausdrücke erledigen, wie das im Gleichgewicht durch die Zustandssummen gelang, und daher ist die Nichtgleichgewichtsstatistik weniger gut entwickelt als die Gleichgewichtsstatistik. Insbesondere über starke Abweichungen vom Gleichgewicht können wir verhältnismäßig wenig aussagen. Eine Theorie der turbulenten Strömungen, der Explosionen und der Schockwellen ist also nicht voll entwickelt. Andererseits sind wir recht gut im Bilde über schwache Abweichungen vom Gleichgewicht. Auch dieses interessante und wichtige Gebiet können wir in dieser Vorlesung allerdings nur kurz streifen.

Zunächst erinnern wir uns daran, daß wir den Zustand eines beliebigen mechanischen Systems durch einen Dichteoperator beschreiben können. Im allgemeinen wird dieser im Nichtgleichgewicht zeitabhängig sein. Seine Zeitentwicklung (im *Schrödinger*-Bild) wird durch die *von Neumann*-Gleichung (2.9) gegeben. In gewisser Analogie zu den verschiedenen Gesamtheiten des Gleichgewichts kann man auch hier verschiedene Situationen und die damit verbundenen Fragen betrachten. Man kann zum Beispiel ein isoliertes System in irgendeinem Anfangszustand annehmen und beobachten, wie es aufgrund der natürlichen Bewegung ins Gleichgewicht übergeht. Eine theoretische Beschreibung dieses Vorgangs wurde 1928 von *Pauli* in Form der Master-Gleichung vorgeschlagen. Die Master-Gleichung ist ein lineares Differentialgleichungssystem für die Zeitentwicklung der Diagonalelemente des Dichteoperators (*Markoff*sch). Im Gegensatz zur *von Neumann*-Gleichung beschreibt sie eine irreversible Bewegung. Die Ihnen aus den Übungen bekannte 'Herleitung' ist im wesentlichen die *Paulische*. Eine tiefere Begründung gelang 1955 *L. van Hove* (*Physica* **21**, 517) und später *van Hove* (*Physica* **23**, 441 (1957)) und *Prigogine* und *Résibois* (*Physica* **27**, 629 (1961)). Es geht über den Rahmen dieser Vorlesung hinaus, darauf weiter einzugehen.

Eine andere wichtige Situation entsteht, indem man ein vorher im Gleichgewicht befindliches System einer äußeren Störung unterwirft. Eine solche Störung kann mechanischer Natur sein; dann kann man sie als zeitabhängigen Term in den *Hamiltonoperator* aufnehmen (z.B. elektromagnetische Felder als Störung). Wir werden im übernächsten Abschnitt die Reaktion eines Systems auf schwache Störungen dieser Art besprechen. Eine äußere Störung kann aber auch nicht-mechanisch sein (z.B. Temperaturgradienten, Konzentrationsgradienten), also eher von statistischer Natur. Solche Störungen, die man nicht unmittelbar durch einen Zusatzterm zum *Hamiltonoperator* beschreiben kann, wollen wir im nächsten Abschnitt kurz diskutieren.

Eine bedeutendes Mittel zur Behandlung von Nichtgleichgewichtssituationen, auf das wir hier gar nicht weiter eingehen können, sind die sogenannten kinetischen oder *Boltzmann*-Gleichungen. Man geht aus von einer Verteilungsfunktion $F(\vec{r}, \vec{p}, t)$, die die Wahrscheinlichkeit angeben soll, am Ort \vec{r} zur Zeit t ein Teilchen mit Impuls \vec{p} vorzufinden. Die betreffenden Teilchen werden häufig Quasiteilchen im Sinne des Abschnitts 21 sein. Von vorneherein ist es offenbar nicht immer

selbstverständlich, ob man eine solche Funktion überhaupt definieren kann. Die *Boltzmann*-Gleichung für F hat die allgemeine Form

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial F}{\partial t} \Big|_{\text{Drift}} + \frac{\partial F}{\partial t} \Big|_{\text{Stoss}} : \quad (22.1)$$

Die zeitliche Änderung der Verteilung resultiert aus der Eigenbewegung (Drift) der Teilchen aufgrund ihrer Trägheit und äußerer Kräfte und aus den Stößen zwischen den Teilchen.

23. Nicht-mechanische Störungen

Wir beschränken uns hier auf langsam veränderliche Störungen. Langsam soll hier bedeuten, daß die Störung sich viel langsamer ändern soll, als alle innere Zeiten des Systems (Relaxationszeiten, Stoßzeiten) angeben. Unter diesen Umständen wird das System lange, bevor es das totale Gleichgewicht erreichen könnte, lokal ins Gleichgewicht kommen. Damit ist ein Zustand gemeint, bei dem jedes genügend kleine Untersystem beliebig nahe am Gleichgewicht liegt, bei dem aber die Parameter, die dieses Gleichgewicht charakterisieren, von Untersystem zu Untersystem variieren. Der tiefere Grund, daß in vielen Fällen das totale Gleichgewicht viel später erreicht wird als das lokale, liegt bei einer wichtigen Eigenschaft der additiven Erhaltungsgrößen, die für das Gleichgewicht schon so wesentlich waren. Diese wichtige Eigenschaft besteht darin, daß sie 'lokal erhalten' sind, womit folgendes gemeint ist: Wenn $F_\kappa(\vec{r})$ den Operator der räumlichen Dichte der Erhaltungsgröße F_κ bezeichnet, dann gibt es einen 'Stromdichteoperator' $\vec{J}_\kappa(\vec{r})$ der zusammen mit $F_\kappa(\vec{r})$ im *Heisenberg*-Bild die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial F_\kappa(\vec{r})}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_\kappa(\vec{r}) = 0 \quad (23.1)$$

erfüllt. Eine entsprechende Gleichung gilt für die Mittelwerte. Da für ein beliebiges festes Volumen V mit dem Gaußschen Satz

$$\frac{d}{dt} \int_V d^3\vec{r} F_\kappa(\vec{r}) = - \int_O d\vec{f} \cdot \vec{J}_\kappa(\vec{r})$$

folgt, kann sich der Wert der Größe F_κ innerhalb V nur dadurch ändern, daß die Quantität F_κ durch die Oberfläche O von V fließt (lokaler Erhaltungssatz). Die Dichte von F_κ ändert sich nur durch den Transport von F_κ . Die lokalen Erhaltungsgrößen verbieten in gewissem Umfang eine schnelle Einstellung des totalen Gleichgewichts, weil die Transportvorgänge recht langsam ablaufen im Vergleich zur mikroskopischen Bewegung der Teilchen. Bevor der Transport merklich einsetzt, hat sich längst ein lokales Gleichgewicht eingestellt.

Um den Dichteoperator eines Systems im lokalen Gleichgewicht zu finden, teilen wir das System in lauter kleine Teile auf, die jedes für sich im Gleichgewicht seien und die wir durch den Index i numerieren. In jedem Teilsystem haben die k Erhaltungsgrößen F_κ ($\kappa = 1, \dots, k$) gewisse Mittelwerte

$$f_\kappa^i \cdot V_i = \left\langle \int_{V_i} d^3\vec{r} F_\kappa(\vec{r}) \right\rangle_i, \quad (23.2)$$

wobei die Mittelung mit dem Gleichgewichts-Dichteoperator (großkanonisch, weil die F_κ zwischen den Untersystemen ausgetauscht werden können)

$$\varrho_i = e^{\sum_{\kappa=1}^k \lambda_\kappa \int_{V_i} d^3\vec{r} F_\kappa(\vec{r})} / \text{Spur}_i e^{\sum_{\kappa=1}^k \lambda_\kappa \int_{V_i} d^3\vec{r} F_\kappa(\vec{r})} \quad (23.3)$$

gebildet ist. Wir sehen, daß auch die intensiven Parameter λ_κ vom Untersystem abhängen müssen, damit (23.2) erfüllt werden kann. Die Untersysteme können als

statistisch unabhängig angenommen werden. Dann ergibt sich der Dichteoperator des Gesamtsystems zu $\varrho = \prod_i \varrho_i$ oder

$$\varrho = \frac{e^{\sum_{\kappa=1}^k \int_V d^3 \vec{r} \lambda_{\kappa}(\vec{r}) F_{\kappa}(\vec{r})}}{\text{Spur } e^{\sum_{\kappa=1}^k \int_V d^3 \vec{r} \lambda_{\kappa}(\vec{r}) F_{\kappa}(\vec{r})}}. \quad (23.4)$$

Er unterscheidet sich vom großkanonischen Gleichgewichts-Dichteoperator nur durch die Ortsabhängigkeit der intensiven Parameter. Sie entspricht einer ortsabhängigen Dichte der Erhaltungsgrößen:

$$f_{\kappa}(\vec{r}) = \langle F_{\kappa}(\vec{r}) \rangle_{\varrho}. \quad (23.2')$$

Die $f_{\kappa}(\vec{r})$ und die $\lambda_{\kappa}(\vec{r})$ hängen lokal voneinander ab und zwar in derselben funktionalen Form wie im Gleichgewicht. Man kann eine Entropiedichte definieren: ($S = \int_V d^3 \vec{r} s(\vec{r})$)

$$s_i \cdot V_i = \int_{V_i} d^3 \vec{r} s(\vec{r}) = -k_B \langle \ln \varrho_i \rangle_{\varrho} \equiv -k_B \langle \ln \varrho_i \rangle_{\varrho_i}, \quad (23.5)$$

die auch lokal von den $\lambda_{\kappa}(\vec{r})$ abhängt. Es gilt daher wie im Gleichgewicht

$$\frac{\partial s_i}{\partial f_{\kappa}^j} = -k_B \lambda_{\kappa}^i \delta_{ij} \quad (23.6)$$

oder

$$\frac{\partial s(\vec{r})}{\partial f_{\kappa}(\vec{r}')} = -k_B \lambda_{\kappa}(\vec{r}) V \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (23.6')$$

Aufgrund der natürlichen Bewegung des Systems hängen die $f_{\kappa}(\vec{r})$ von der Zeit ab und damit auch die Entropiedichte. Mit (23.6) und (23.1) gilt

$$\frac{\partial s_i}{\partial t} = \sum_{\kappa=1}^k \frac{\partial s_i}{\partial f_{\kappa}^i} \cdot \frac{\partial f_{\kappa}^i}{\partial t}$$

oder

$$\frac{\partial s(\vec{r})}{\partial t} = k_B \sum_{\kappa=1}^k \lambda_{\kappa}(\vec{r}) \text{div} \vec{j}_{\kappa}(\vec{r}). \quad (23.7)$$

Indem wir die ‘Entropiestromdichte’

$$\vec{j}_s = -k_B \sum_{\kappa=1}^k \lambda_{\kappa}(\vec{r}) \vec{j}_{\kappa}(\vec{r}) \quad (23.8)$$

eingeführen, können wir (23.7) auch als

$$\frac{\partial s(\vec{r})}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_s(\vec{r}) = -k_B \sum_{\kappa=1}^k \vec{j}_{\kappa}(\vec{r}) \cdot \text{grad} \lambda_{\kappa}(\vec{r}) \quad (23.9)$$

schreiben. Gleichung (23.9) - und auch schon (23.7) - zeigen, daß die Entropie keine lokale Erhaltungsgröße ist. Selbst in einem isolierten System, in dem kein Entropiestrom durch die Oberfläche treten kann, wird die Entropie sich mit der Zeit ändern, wenn die λ_κ ortsabhängig sind ($\text{grad } \lambda_\kappa \neq 0$). Die Ortsabhängigkeit der λ_κ hat zur Folge, daß Ströme $\vec{j}_\kappa(\vec{r}) = \langle \vec{J}_\kappa(\vec{r}) \rangle_\rho$ fließen. Für kleine $|\text{grad } \lambda_\kappa(\vec{r})|$ kann man die rechte Seite dieser Gleichung nach dem Gradienten entwickeln (worauf wir hier nicht eingehen wollen), und erhält die (in $\text{grad } \lambda_\kappa(\vec{r})$) linearen Transportgleichungen

$$\vec{j}_\kappa(\vec{r}) = - \sum_{\nu=1}^k t_{\kappa\nu}(\vec{r}) \text{grad } \lambda_\nu(\vec{r}) + O((\text{grad } \lambda_\nu)^2), \quad (23.10)$$

wo die Transportkoeffizienten wiederum nur lokal von den Werten $\lambda_1(\vec{r})$ bis $\lambda_k(\vec{r})$ abhängen. Auch ohne für sie explizite Ausdrücke abzuleiten, können wir daraus schließen, daß die Transportkoeffizienten Mittelwerte gewisser Operatoren im thermischen Gleichgewicht sind. Wir werden dies für den Fall mechanischer Störungen im einzelnen zeigen. In einem isolierten System ergibt sich die Entropieänderung zu

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_B \sum_{\kappa, \nu=1}^k \int_V d^3\vec{r} t_{\kappa\nu}(\vec{r}) \text{grad } \lambda_\kappa(\vec{r}) \text{grad } \lambda_\nu(\vec{r}). \quad (23.11)$$

Da wir wissen, daß $\frac{\partial S}{\partial t} \geq 0$ ist, werden wir erwarten, daß die Matrix der Transportkoeffizienten $t = (t_{\kappa\nu})$ positiv (semi-)definit ist.

Wie *Onsager* 1931 als erster zeigte, ist die Matrix t außerdem unter ziemlich allgemeinen Voraussetzungen symmetrisch ($t_{\kappa\nu} = t_{\nu\kappa}$ oder $t^T = t$, 'Onsager-Relationen'). Voraussetzung dafür ist einfach die Bewegungsumkehrinvarianz der Mechanik des Systems.

Wir wollen kurz demonstrieren, daß die genannten Eigenschaften der Transportmatrix t nicht von der Wahl der k Erhaltungsgrößen F_κ abhängen. Wir wissen, daß die additiven Erhaltungsgrößen einen linearen Raum bilden, und man hätte statt der F_κ gewisse Linearkombinationen wählen können. Wir führen die Spalte

$$F = \begin{pmatrix} F_1 \\ \vdots \\ F_k \end{pmatrix} \text{ ein und schreiben für die alternative Basis von Erhaltungsgrößen}$$

$\tilde{F} = AF$ mit der nichtsingulären $k \times k$ -Matrix A . Zu \tilde{F} hätte man natürlich andere intensive Parameter $\tilde{\lambda}$ bestimmt, so daß $\tilde{\lambda}^T \tilde{F} = \sum_{\kappa=1}^k \tilde{\lambda}_\kappa \tilde{F}_\kappa \equiv \sum_{\nu=1}^k \lambda_\nu F_\nu = \lambda^T F$. Offenbar muß dazu $\lambda^T = \tilde{\lambda}^T A$ oder $\lambda = A^T \tilde{\lambda}$ gelten. Über die Kontinuitätsgleichungen entsprechen den \tilde{F} die Stromdichten $\vec{j} = A\vec{j}$. Die Transportgleichungen $\vec{j} = -t \text{grad } \lambda$ werden in den neuen Größen also $\vec{j} = A\vec{j} = -AtA^T \text{grad } \tilde{\lambda}$ lauten. Die Transportmatrix $\tilde{t} = AtA^T$ ist wiederum positiv und symmetrisch.

Aus der *Onsager*-Relation und (23.11) folgt

$$\frac{\delta \dot{S}}{\delta \text{grad } \lambda_\kappa(\vec{r})} = k_B \sum_{\nu=1}^k (t_{\kappa\nu}(\vec{r}) + t_{\nu\kappa}(\vec{r})) \text{grad } \lambda_\nu(\vec{r}) = -2k_B \vec{j}_\kappa(\vec{r}). \quad (23.12)$$

Wegen der *Onsager*-Relation ergeben sich die Stromdichten also als Variationsableitungen der Entropieänderung nach den Gradienten der intensiven Parameter.

Die Transportgleichungen (23.10) bilden zusammen mit den gemittelten Kontinuitätsgleichungen

$$\dot{f}_\kappa(\vec{r}) + \operatorname{div} \vec{j}_\kappa(\vec{r}) = 0 \quad (23.1')$$

und den Gleichgewichts-Materialgleichungen

$$\lambda_\kappa = \lambda_\kappa(f_1, \dots, f_k), \quad (\kappa = 1, \dots, k) \quad (23.13)$$

ein geschlossenes Gleichungssystem. Man kann zum Beispiel die Stromdichten auf folgende Weise eliminieren: $\dot{\lambda}_\kappa = \sum_{\nu=1}^k \frac{\partial \lambda_\kappa}{\partial f_\nu} \dot{f}_\nu$; die $\frac{\partial \lambda_\kappa}{\partial f_\nu} = c_{\kappa\nu} \sim \frac{\partial^2 S}{\partial f_\kappa \partial f_\nu}$ sind symmetrische ($c_{\kappa\nu} = c_{\nu\kappa}$) thermodynamische Größen; folglich gilt

$$\dot{\lambda}_\kappa = \sum_{\nu=1}^k c_{\kappa\nu} \sum_{\mu=1}^k \operatorname{div}(t_{\nu\mu} \operatorname{grad} \lambda_\mu). \quad (23.14)$$

Hier können die Koeffizienten $c_{\kappa\nu}$ und $t_{\nu\mu}$ selbst als lokale Funktionen der λ_κ vom Ort abhängen; in diesem Fall sind die Gleichungen (23.14) nicht linear in den λ_κ . Gleichungen vom Typ (23.14) sind für die Beschreibung von Wärmeleitungsvorgängen oder Diffusionsvorgängen von Bedeutung.

Die geläufigen Transportkoeffizienten wie Diffusionskonstante, Wärmeleitfähigkeit oder Thermokraft entsprechen nicht gewissen $t_{\kappa\nu}$ in unserer Transportgleichung, sondern Kombinationen von $t_{\kappa\nu}$ (und eventuell $c_{\kappa\nu}$). Zum Beispiel ist die Wärmeleitfähigkeit der Transportkoeffizient zwischen Energiestromdichte und Temperaturgradient, jedoch nicht unter der Nebenbedingung, daß die übrigen Gradienten verschwinden, sondern bei Verschwinden der übrigen Ströme (dann ist auch die Energiestromdichte gleich der Wärmestromdichte).

Zum Abschluß wollen wir wie im Gleichgewichtsfall von den intensiven Parametern λ_κ zu den praktischeren Parametern α_κ übergehen, indem wir F_1 mit der Energie identifizieren und $\lambda_1 = -\beta = -\frac{1}{k_B T}$, $\lambda_\kappa = -\beta \alpha_\kappa$ ($\kappa = 2, \dots, k$) setzen. Wir

definieren die Spalte $\alpha = \begin{pmatrix} T \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_k \end{pmatrix}$ und erhalten die Identität ($\lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_k \end{pmatrix}$):

$$\lambda = -\beta \begin{pmatrix} \frac{1}{T} & & 0 \\ & 1 & \\ & & \ddots \\ 0 & & & 1 \end{pmatrix} \alpha \text{ und daher}$$

$$\operatorname{grad} \lambda = -\beta \begin{pmatrix} \frac{1}{T} & & 0 \\ & 1 & \\ & & \ddots \\ 0 & & & 1 \end{pmatrix} \operatorname{grad} \alpha + \frac{\beta}{T} \begin{pmatrix} \frac{2}{T} & & 0 \\ & 1 & \\ & & \ddots \\ 0 & & & 1 \end{pmatrix} \alpha \cdot \operatorname{grad} T \text{ oder}$$

$$\operatorname{grad} \lambda = -\beta B \operatorname{grad} \alpha \text{ mit } B = \begin{pmatrix} k_B \lambda_1 & & 0 \\ k_B \lambda_2 & 1 & \\ \vdots & & \ddots \\ k_B \lambda_k & 0 & & 1 \end{pmatrix}. \text{ Man sieht, daß die Trans-}$$

portgleichung (23.10) mit $\operatorname{grad} \alpha$ geschrieben keine symmetrische Transportmatrix aufweist. Dieser Mangel ist leicht zu beheben, indem man die Spalte \vec{j} durch

$\vec{j}_{(\alpha)} = \begin{pmatrix} -\vec{j}_s \\ \vec{j}_2 \\ \vdots \\ \vec{j}_k \end{pmatrix} = B^T \vec{j}$ ersetzt. Es gilt dann die neue Transportgleichung

$$\vec{j}_{(\alpha)} = t_{(\alpha)} \cdot \text{grad } \alpha \quad \text{mit} \quad t_{(\alpha)} = \beta B^T \cdot t \cdot B. \quad (23.15)$$

Die Transportmatrix $t_{(\alpha)}$ ist wie t positiv und symmetrisch. Für die Entropieänderung (23.11) erhält man

$$T \frac{\partial S}{\partial t} = \int_V d^3 \vec{r} \text{ grad } \alpha^T \cdot t_{(\alpha)} \cdot \text{grad } \alpha. \quad (23.16)$$

24. Mechanische Störungen

Wir behandeln hier den Fall, daß ein System durch eine schwache mechanische Störung aus dem Gleichgewicht gebracht wird. Der gesamte *Hamiltonoperator* sei

$$H(t) = H_0 + \Phi(t), \quad \Phi(t) = -AF(t), \quad (24.1)$$

wobei $F(t)$ die äußere Störung darstelle, die über den Operator A an das System ankoppele. Um Einschalteneffekte zu eliminieren, denken wir uns das System zur Zeit $t = -\infty$ im Gleichgewicht:

$$\varrho(t = -\infty) = \varrho_0 \quad (24.2)$$

und schalten das Feld $F(t)$ dann vorsichtig ein. Die Zeitentwicklung des Dichteoperators ist durch die *von Neumann-Gleichung* (2.9) gegeben:

$$\dot{\varrho}(t) = -\frac{i}{\hbar}[H(t), \varrho(t)]. \quad (24.3)$$

Eine typische Fragestellung der Nichtgleichgewichtsphysik wird nunmehr sein, die zeitliche Entwicklung des Mittelwerts einer Größe zu beobachten, die durch den Operator B gegeben sei. Im Gleichgewicht wird diese Größe den Mittelwert $\langle B \rangle_{\varrho_0} = \text{Spur}(B\varrho_0) = B_0$ haben; wir erwarten jedoch, daß die Störung zu einer zeitabhängigen Abweichung von diesem Mittelwert führt. Zur Berechnung dieser Abweichung geht man vorteilhafterweise vom *Schrödinger-* zum sogenannten Wechselwirkungsbild über. Mit dem unitären Zeitentwicklungsoperator für das ungestörte System $U_0(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}$ definiert man zu jedem Operator X den zugehörigen Operator im Wechselwirkungsbild $X_W(t) = U_0^\dagger(t)XU_0(t)$. Dann gilt für den Mittelwert von B

$$\langle B \rangle_{\varrho(t)} = \text{Spur}(B\varrho(t)) = \text{Spur}(B_W(t)\varrho_W(t)). \quad (24.4)$$

Die Anfangsbedingung (24.2) gilt auch für $\varrho_W(t)$:

$$\varrho_W(t = -\infty) = \varrho_0, \quad (24.5)$$

da ϱ_0 mit H_0 (und U_0) vertauscht. Die Bewegungsgleichung für $\varrho_W(t)$ lautet

$$\dot{\varrho}_W(t) = U_0^\dagger \left(\dot{\varrho} + \frac{i}{\hbar}[H_0, \varrho] \right) U_0 = +\frac{i}{\hbar}[A_W(t), \varrho_W(t)]F(t). \quad (24.6)$$

Gln. (24.5), (24.6) führen auf die (*Picardsche*) Integralgleichung

$$\varrho_W(t) = \varrho_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t [A_W(t'), \varrho_W(t')]F(t')dt', \quad (24.7)$$

deren Lösung in erster Ordnung in der Störung $F(t)$ durch Iteration erhalten wird:

$$\varrho_W(t) = \varrho_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t [A_W(t'), \varrho_0]F(t')dt' + O(F^2). \quad (24.8)$$

Der Mittelwert von B wird somit

$$\begin{aligned} \langle B \rangle_{\varrho(t)} &= B_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \text{Spur} (B_W(t)[A_W(t'), \varrho_0]) F(t') dt' + O(F^2) \\ &= B_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \langle [B_W(t), A_W(t')] \rangle_{\varrho_0} F(t') dt' + O(F^2), \end{aligned} \quad (24.9)$$

wobei die letzte Zeile durch zyklische Vertauschung unter der Spur entsteht:

$$\text{Spur} (B[A, \varrho_0]) = \text{Spur} (BA\varrho_0 - B\varrho_0A) = \text{Spur} (BA\varrho_0 - AB\varrho_0) = \langle [B, A] \rangle_{\varrho_0}.$$

Das Ergebnis lautet eleganter geschrieben

$$\langle B \rangle_{\varrho(t)} - B_0 = \int_{-\infty}^{\infty} X_{B,A}(t-t') F(t') dt', \quad (24.10)$$

wenn man die verallgemeinerte Suszeptibilität oder lineare Responsefunktion X als

$$X_{B,A}(t-t') := \frac{i}{\hbar} \langle [B_W(t), A_W(t')] \rangle_{\varrho_0} \Theta(t-t') \quad (24.11)$$

definiert. X hängt nur von $t-t'$ ab wegen Identitäten der Art

$$\text{Spur} (U_0^\dagger(t) B U_0(t) U_0^\dagger(t') A U_0(t') \varrho_0) = \text{Spur} (U_0^\dagger(t-t') B U_0(t-t') A \varrho_0).$$

Die Antwort der Größe B zur Zeit t auf die äußere Störung hängt von der Größe der Störung zu allen früheren Zeiten ab (retardierter Response). Die Suszeptibilität, die äußere Störung $F(t)$ und Response verknüpft, ist durch Mittelwerte gewisser Operatoren mit dem Gleichgewichts-Dichteoperator ϱ_0 gegeben.

Die Gleichung (24.10) für den linearen Response nimmt eine einfachere Gestalt an, wenn man die äußere Störung spektral zerlegt:

$$F(t') = \int_{-\infty}^{\infty} F^\omega e^{-i\omega t'} d\omega. \quad (24.12)$$

Der Response kann dann analog zerlegt werden:

$$\begin{aligned} \langle B \rangle_{\varrho(t)} - B_0 &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega F^\omega e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dt' X_{B,A}(t-t') e^{i\omega(t-t')} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega B^\omega e^{-i\omega t}. \end{aligned} \quad (24.13)$$

Mit der *Fourier*-transformierten Suszeptibilität ($t-t' \rightarrow t$)

$$\chi_{B,A}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt X_{B,A}(t) e^{i\omega t} \quad (24.14)$$

lautet die Response-Gleichung dann:

$$B^\omega = \chi_{B,A}(\omega) \cdot F^\omega. \quad (24.15)$$

Das zeitliche Faltungsintegral (24.10) für den linearen Response geht bei spektraler Zerlegung in eine einfache multiplikative Relation für die *Fourier*-Komponenten über.

Wir wollen nunmehr die Energieänderung berechnen, die das betrachtete System aufgrund der äußeren Störung erleidet. Da diese sich als quadratisch in den Störungen erweist und folglich Interferenz zwischen verschiedenen Störungen zu erwarten ist, gehen wir jetzt von einer Störung der Form

$$\Phi(t) = - \sum_{j=1}^n A_j F_j(t) \quad (24.16)$$

aus. Die zeitliche Änderung der Energie des Systems wird dann zunächst

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle H_0 \rangle_{\varrho(t)} &= \text{Spur} (H_0 \dot{\varrho}(t)) = -\frac{i}{\hbar} \text{Spur} (H_0 [H(t), \varrho(t)]) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \text{Spur} ([H_0, H(t)] \varrho(t)) = -\frac{i}{\hbar} \text{Spur} ([H_0, \Phi(t)] \varrho(t)) \\ &= +\frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^n \langle [H_0, A_j] \rangle_{\varrho(t)} \cdot F_j(t). \end{aligned}$$

Der hier auftretende Mittelwert $\langle [H_0, A_j] \rangle_{\varrho(t)}$ ist aber genau von der Art des eben berechneten mit $B = [H_0, A_j]$. Wir erhalten mit (24.9)
[beachte $B_0 = \langle [H_0, A_j] \rangle_{\varrho_0} = \text{Spur} ([\varrho_0, H_0] A_j) = 0$]

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle H_0 \rangle_{\varrho(t)} &= \frac{i}{\hbar} \sum_{j,l=1}^n F_j(t) \int_{-\infty}^t dt' \frac{i}{\hbar} \langle [[H_{0W}(t), A_{jW}(t)], A_{lW}(t')] \rangle_{\varrho_0} F_l(t') \\ &\quad + O(F^3). \end{aligned} \quad (24.17)$$

Es gilt weiter $\frac{i}{\hbar} \langle [[H_{0W}(t), A_{jW}(t)], A_{lW}(t')] \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle [A_{jW}(t), A_{lW}(t')] \rangle$ und mit der Kurzschreibweise $X_{j,l} = X_{A_j, A_l}$ und (24.11)

$$\frac{i}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \langle [A_{jW}(t), A_{lW}(t')] \rangle = \frac{\partial}{\partial t} X_{jl}(t-t') - \frac{i}{\hbar} \langle [A_j, A_l] \rangle_{\varrho_0} \cdot \delta(t-t').$$

Die Beiträge des zweiten Summanden zu (24.17) heben sich weg wegen $[A_j, A_l] = -[A_l, A_j]$. Damit erhalten wir

$$\frac{d}{dt} \langle H_0 \rangle_{\varrho(t)} = \sum_{j,l=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} dt' F_j(t) \frac{\partial}{\partial t} X_{jl}(t-t') F_l(t') + O(F^3). \quad (24.18)$$

Durchsichtiger wird dieses Ergebnis, wenn wir wieder *Fourier*-transformieren:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} dt' X_{jl}(t-t') F_l(t') = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega F_l^\omega \frac{\partial}{\partial t} e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dt' X_{jl}(t-t') e^{i\omega(t-t')}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega F_l^\omega e^{-i\omega t} (-i\omega) \chi_{jl}(\omega).$$

Integrieren wir (24.18) über die Zeit t , so erhalten wir mit der Umkehrung von (24.12),

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt F_j(t) e^{+i\omega t} = 2\pi F_j^\omega, \quad (24.19)$$

für die gesamte Energieänderung das Ergebnis

$$\Delta H_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dt} \langle H_0 \rangle_{\varrho(t)} dt = 2\pi \sum_{j,l=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} d\omega F_j^{*\omega} \cdot (-i\omega) \chi_{jl}(\omega) F_l^\omega.$$

Physikalisch gehören die Beiträge von ω und $-\omega$ zu einer Störung derselben Frequenz $|\omega|$. Da das Feld $F_j(t)$ reell ist, gilt

$$F_j^{-\omega} = F_j^{*\omega}; \quad (24.20)$$

$F_j^{-\omega}$ und F_j^ω (beide komplex) sind folglich schon durch zwei reelle Zahlen (etwa $\Re F_j^\omega$ und $\Im F_j^\omega$) bestimmt, die physikalisch Stärke und Phase des Anteils der Frequenz ω zum Feld $F_j(t)$ entsprechen. Es ist daher sinnvoll, im obigen Ergebnis positive und negative Frequenzen zusammenzufassen. Mit (24.20) erhält man dann schließlich

$$\Delta H_0 = 4\pi \int_0^{\infty} d\omega \sum_{j,l=1}^n F_j^{*\omega} \cdot \omega \chi_{jl}''(\omega) \cdot F_l^\omega, \quad (24.21)$$

wobei wir mit

$$\chi_{jl}''(\omega) = -\frac{i}{2} (\chi_{jl}(\omega) - \chi_{lj}(-\omega)) \quad (24.22)$$

den sogenannten absorptiven oder dissipativen Anteil der Suszeptibilität eingeführt haben. Wenn man außerdem den reaktiven oder dispersiven Anteil als

$$\chi_{jl}'(\omega) := \frac{1}{2} (\chi_{jl}(\omega) + \chi_{lj}(-\omega)) \quad (24.23)$$

definiert, gilt für die gesamte Suszeptibilität die Zerlegung

$$\chi_{jl}(\omega) = \chi_{jl}'(\omega) + i\chi_{jl}''(\omega). \quad (24.24)$$

Die Operatoren A und B , mit denen $\chi_{B,A}$ definiert ist, sind im allgemeinen Observable, also hermitesch ($A^\dagger = A$, $B^\dagger = B$). Folglich ist auch $i[B(t), A]$ ein hermitescher Operator und daher die Suszeptibilität reell:

$$X_{B,A}^*(t) = X_{B,A}(t). \quad (24.25)$$

Aus (24.14) ergibt sich dann unmittelbar

$$\chi_{B,A}^*(\omega) = \chi_{B,A}(-\omega). \quad (24.26)$$

Die *Fourier*-transformierte Suszeptibilität ist also keineswegs reell, ihr Realteil ist jedoch eine gerade, ihr Imaginärteil eine ungerade Funktion von ω . Gleichung (24.26) liefert nun zusammen mit (24.23)

$$\chi'_{B,A}(\omega) = \chi'_{A,B}(-\omega) = [\chi'_{A,B}(\omega)]^* \quad (24.27)$$

und mit (24.22)

$$\chi''_{B,A}(\omega) = -\chi''_{A,B}(-\omega) = [\chi''_{A,B}(\omega)]^*. \quad (24.28)$$

Bezüglich ihrer Indizes sind also χ' und χ'' hermitesch; insbesondere wissen wir damit, daß die Dissipationsmatrix χ''_{jl} in Gl. (24.21) hermitesch ist, was einen reellen Energiezuwachs garantiert. Tatsächlich nimmt die Energie des Systems durch die Einwirkung der äußeren Störungen niemals ab, wie wir sofort zeigen werden. Systeme dieser Art heißen passiv. Wir werden also zeigen, daß Systeme im thermischen Gleichgewicht immer passiv sind.

Dazu gehen wir zunächst zur Spektraldarstellung der Response-Funktion über. Sei das System $\{|n\rangle\}$ eine Basis von Eigenzuständen von H_0 mit zugehörigen Eigenwerten E_n . Dann schreibt sich die Suszeptibilität (24.11) als

$$\begin{aligned} X_{B,A}(t) &= \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | e^{-\beta H_0} (e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} B e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} A - A e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} B e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}) | n \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \frac{1}{Z} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} (e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) t} \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle - e^{\frac{i}{\hbar} (E_m - E_n) t} \langle n | A | m \rangle \langle m | B | n \rangle) \\ &= \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \frac{1}{Z} \sum_{n,m} (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}) e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) t} \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle. \end{aligned} \quad (24.29)$$

Durch *Fourier*-Transformation (24.14) wird daraus

$$\chi_{B,A}(\omega + i\epsilon) = -\frac{1}{Z} \sum_{n,m} (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}) \frac{\langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle}{\hbar(\omega + i\epsilon) - (E_m - E_n)}. \quad (24.30a)$$

Nach Vertauschung der Summationsindizes m und n erhält man analog

$$\chi_{A,B}(-\omega + i\epsilon) = -\frac{1}{Z} \sum_{n,m} (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}) \frac{\langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle}{\hbar(\omega - i\epsilon) - (E_m - E_n)}. \quad (24.30b)$$

Schließlich führt (24.22) unter Benutzung der Residuenformel ($\epsilon \searrow 0$)

$$\frac{1}{x + i\epsilon} - \frac{1}{x - i\epsilon} = -2\pi i \delta(x) \quad (24.31)$$

zur Spektraldarstellung für den absorptiven Anteil

$$\chi''_{B,A}(\omega) = \frac{\pi}{Z} \sum_{n,m} (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}) \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle \delta(\hbar\omega - (E_m - E_n)). \quad (24.32)$$

Spektraldarstellungen haben den Vorteil großer Durchsichtigkeit. Man sieht in (24.32), daß Absorption von Energie aus dem äußeren Feld geschieht, wenn die Frequenz ω zu einer Anregung des Systems paßt: $\hbar\omega = E_m - E_n$. Der statistische Faktor $e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}$ mißt die Besetzungsdifferenz der Zustände des Systems, zwischen denen die Anregung vermittelt. Die Matrixelemente geben schließlich an, wie stark das äußere Feld an die verschiedenen inneren Anregungen ankoppelt; sie bestimmen auch die 'Auswahlregeln' für die Übergänge.

Der passive Charakter unseres Systems folgt nun so: Da Suszeptibilitäten $\chi_{A,B}$ linear in den Operatoren A und B sind, kann man unter Einführung des Operators $A = \sum_{j=1}^n A_j F_j^\omega$ die Summe in (24.21) als $\sum_{j,l=1}^n F_j^* \chi_{jl}'' F_l = \chi_{A^\dagger, A}''$ schreiben. An der Spektraldarstellung (24.32) erkennt man aber sofort, daß für $\omega > 0$:

$$\chi_{A^\dagger, A}''(\omega) = \frac{\pi}{Z} \sum_{n,m} (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}) |\langle m|A|n \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - (E_m - E_n)) \geq 0. \quad (24.33)$$

Wir definieren nun die Fluktuations-Funktion

$$F_{B,A}(t) := \frac{1}{2} \{ B_W(t) - \langle B \rangle_{\varrho_0}, A - \langle A \rangle_{\varrho_0} \}_{\varrho_0}, \quad (24.34)$$

wobei die geschweiften Klammern den Antikommutator $\{X, Y\} = XY + YX$ bezeichnen. Die Fluktuationsfunktion $F_{B,A}(t)$ mißt thermische Schwankungen des Systems im Gleichgewicht. Genauer gesagt gibt sie an, wie die Abweichungen der Werte des Operators A vom Mittelwert $\langle A \rangle$ mit den entsprechenden Abweichungen von B im zeitlichen Abstand t korreliert sind. Wir werden annehmen, daß diese Korrelationen für große Zeitabstände verschwinden ($\langle B_W(t)A \rangle \rightarrow \langle B \rangle \langle A \rangle$ ($t \rightarrow \infty$)), was im allgemeinen richtig ist; wir setzen aber zur Vorsicht explizit voraus:

$$F_{B,A}(t) \rightarrow 0 \quad (t \rightarrow \infty). \quad (24.35)$$

Es wird sich zeigen, daß die *Fourier*transformierte von $F_{B,A}(t)$

$$\Phi_{B,A}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F_{B,A}(t) e^{i\omega t} dt \quad (24.36)$$

eng mit dem dissipativen Anteil $\chi_{B,A}''(\omega)$ der Suszeptibilität verknüpft ist. Wir bemühen dazu die Spektaldarstellung der Fluktuationsfunktion

$$F_{B,A}(t) = \frac{1}{2Z} \sum_{n,m} (e^{-\beta E_m} + e^{-\beta E_n}) e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} \langle n|B|m \rangle \langle m|A|n \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle. \quad (24.37)$$

Es folgt

$$\Phi_{B,A}(\omega) = \frac{\pi \hbar}{Z} \sum_{n,m} (e^{-\beta E_m} + e^{-\beta E_n}) \langle n|B|m \rangle \langle m|A|n \rangle \delta(\hbar\omega - (E_m - E_n)). \quad (24.38)$$

Der Zusammenhang zwischen dieser Formel und (24.32) wird sogleich deutlich, wenn man die Identität

$$(e^{-\beta E_n} \pm e^{-\beta E_m}) \delta(\hbar\omega - (E_m - E_n)) = e^{-\beta E_n} (1 \pm e^{-\beta \hbar\omega}) \delta(\hbar\omega - (E_m - E_n))$$

beachtet. Es folgt das wichtige Dissipations-Fluktuations-Theorem:

$$\chi''_{B,A}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \tanh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \Phi_{B,A}(\omega). \quad (24.39)$$

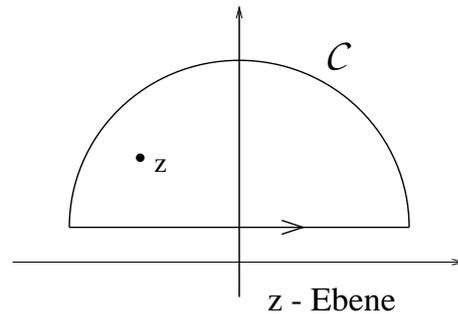
Der Leser mag ein gewisses Unbehagen beim obigen Umgang mit *Fourier-Transformation*, δ -Funktionen und Residuen-Regeln (24.31) verspürt haben. Tatsächlich kann ein Mißtrauen in die mathematische Korrektheit der oben vollzogenen Rechenschritte beseitigt werden. Man beachte zunächst, daß wegen der Kausalität ($\chi_{B,A}(t) = 0$ für $t < 0$) die Gl. (24.14) eine in der oberen Halbebene analytische Funktion der komplexen Energie z definiert:

$$\chi_{B,A}(z) = \int_0^\infty dt \chi_{B,A}(t) e^{izt} \quad (\Im z > 0). \quad (24.40)$$

Eine solche Funktion nennt man auch die *Laplace-Transformierte* von $\chi_{B,A}(t)$. Die oben benutzten Funktionen der reellen Energie ω können als Randwerte analytischer Funktionen verstanden werden. Der sich hier zeigende Zusammenhang zwischen Kausalität und Analytizität ist auch außerhalb der statistischen Physik, etwa in der Feldtheorie, von großer Bedeutung. Wir wollen hier die analytischen Eigenschaften der Suszeptibilität benutzen, um die *Kramers-Kronig-Relationen* zwischen dem reaktiven und dem dissipativen Teil der Suszeptibilität herzuleiten.

Für z innerhalb der Kurve \mathcal{C} gilt nach der *Cauchyschen Integral-Formel* (oder nach dem Residuensatz)

$$\chi_{B,A}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{C}} \frac{\chi_{B,A}(\omega)}{\omega - z} d\omega. \quad (24.41)$$

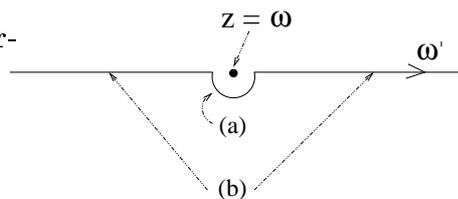


Indem man den Halbkreis-Anteil der Kurve \mathcal{C} ins Unendliche wachsen und den geradlinigen Anteil gegen die reelle Achse streben läßt, erhält man

$$\chi_{B,A}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{B,A}(\omega')}{\omega' - z} d\omega' \quad (\Im z > 0), \quad (24.42)$$

da der Beitrag des Halbkreises zum Integral wegen $\chi(\omega') = O(\frac{1}{\omega'})$ ($\omega' \rightarrow \infty$) verschwindet. Für $\Im z < 0$ hat das Integral in (24.42) offenbar den Wert null.

Wenn man den Integrationsweg anhand des nebenstehenden Diagramms für $\Im z < 0$, $z = \omega$, in einen Residuenanteil (a) und einen Hauptwertanteil (b) zerlegt, kann man für reelle Frequenzen ω



$$\chi_{B,A}(\omega) = \frac{1}{2\pi i} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{B,A}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + i\pi \chi_{B,A}(\omega) \right)$$

schreiben oder

$$\chi_{B,A}(\omega) = \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{B,A}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (24.43)$$

Das Hauptwertintegral ist dabei definiert als

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega' - \omega} \left(\equiv \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega' - \omega} \right) = \lim_{\delta \searrow 0} \left(\int_{-\infty}^{\omega - \delta} + \int_{\omega + \delta}^{\infty} \right) \frac{d\omega'}{\omega' - \omega}.$$

Die obige Prozedur bildet den Hintergrund für die häufig benutzte Formel

$$\frac{1}{\omega - z} = \frac{\mathcal{P}}{\omega - z} \pm i\pi\delta(\omega - z) \quad (\Im z \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} 0),$$

die zu Gl. (24.31) führt. Eine zu (24.43) analoge Gleichung lautet

$$\chi_{B,A}(-\omega) = \frac{-1}{\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{B,A}(-\omega')}{\omega' - \omega} d\omega';$$

indem wir diese Gl. zu (24.43) addieren bzw. von (24.43) subtrahieren, erhalten wir unter Beachtung der Definitionen (24.22) und (24.23) die *Kramers-Kronig-Relationen*

$$\chi'_{B,A}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{B,A}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (24.44)$$

und

$$\chi''_{B,A}(\omega) = \frac{-1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'_{B,A}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (24.45)$$

Der reaktive Anteil einer Suszeptibilität läßt sich also eindeutig aus dem dissipativen berechnen und umgekehrt. Wegen

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{A,B}(-\omega')}{\omega' - z} d\omega' = \frac{-1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{A,B}(\omega)}{\omega + z} d\omega = 0 \quad (\Im z > 0),$$

kann man (24.41) auch in

$$\chi_{B,A}(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{B,A}(\omega)}{\omega - z} d\omega \quad (24.46)$$

umwandeln. Dies zeigt abermals, daß zur Bestimmung der gesamten Suszeptibilität eine Messung des absorptiven Anteils reicht.

Index

- Ackeret-Keller-Prozeß 38
- additive Erhaltungsgrößen 9 – 10, 16
- Analytizität 102
- Ausdehnungskoeffizient, thermischer 30, 35, 41
- Austausch-Wechselwirkung 85
- Birkhoffscher Satz 9
- Boltzmann, L. 1
 - Konstante 16, 51
- Bose
 - Einstein-Kondensation 70 – 71
 - Gas 67
 - Verteilung 68
- Brillouin-Funktion 84
- Carnot
 - Maschine 23
 - Prozeß 38
- chemische Reaktionen 49
- chemisches Potential 26, 67
- Chintchin, A.J. 5, 7
- Clausius
 - , Satz von 24
 - Clapeyron-Gleichung 44
- Cluster-Entwicklung 78
- Curie
 - Suszeptibilität 84
 - Temperatur 86
- Dampfdruckerniedrigung 48
- de-Broglie-Wellenlänge 55 – 56, 61, 73, 78
- Diamagnetismus 82
- Dichteoperator 2, 7, 10 – 12
 - , allgemeiner 13
 - , großkanonischer 15
 - , kanonischer 14
 - , mikrokanonischer 13
- dispersiv 99
- Dissipations-Fluktuations-Theorem 102
- Dissipationsmatrix 100
- dissipativ 99
- Duhem-Gibbs-Relation 26, 28, 32, 46
- Elektron, Bloch- 87
- Energie
 - , freie 28
 - , innere 23
 - , mittlere 14
- Energiespektrum 14

Energieverteilung 14
Ensemble, statistisches 6
Enthalpie 28
 , freie 29, 44, 46
Entropie 16 – 18, 24, 26
 , Maximaleigenschaft der 27
Ergodenhypothese 7, 9 – 10
Erhaltungsgrößen, additive 9 – 13, 16
Exciton 87
Fermi
 -Einfrierung 66
 -Gas 61
 -Temperatur 64 – 65
Fixierung (von Erhaltungsgrößen) 12
Fluktuations-Funktion 101
freie
 Energie 28
 Enthalpie 29, 44, 46
Freiheitsgrade 8
 , mechanische 6
Fugazität 58, 70, 73
Gas, ideales klassisches 58
Gefrierpunktserniedrigung 48
Gemisch 2
gemischter Zustand 7
Gesamt
 -drehimpuls 13
 -energie 13
 -impuls 13
 -teilchenzahl 13
 -volumen 13
Gesamtheit 13
 , großkanonische 12 – 13, 15
 , großkanonische Druckgesamtheit 15
 , kanonische 12 – 13
 , mikrokanonische 9, 13
 , statistische 6
Gewichte, statistische 2
Gibbssche Phasenregel 47
Gleichgewicht 9, 16, 19, 26
 , Dichteoperator im 11
 , thermisches 9 – 10, 17
 -sbedingung 43
 -sgesamtheit 12
 -szustand 10 – 11, 16 – 17
Gleichverteilungssatz 55 – 56, 76

Großkanonische
 Druckgesamtheit 15
 Gesamtheit 15
 Zustandssumme 29
 -s Potential 46
Hauptsätze der Thermodynamik 23
Hauptsatz, dritter 41
Heisenberg-Modell 86
Helium 43 – 44, 71, 87
Hohlraumstrahlung 67 – 68
Huang, K. 1
ideales Gas, klassisches 58
Integrabilitätsbedingungen 32 - 33
intensiv 19
Ising-Modell 86
isolierbar 6
isoliertes System 9 – 11
Joule 23
 -Thomson-Koeffizient 35
 -Thomson-Prozeß 35, 39
Kanonische Gesamtheit 13
 , Verteilung 16
Kausalität 102
Kernspinsysteme 14
Koexistenz 47
Kompressibilität 30, 33
Kontinuitätsgleichung 5
Korrelation 55, 101
Kramers-Kronig-Relationen 102
lambda-Übergang 71
Landau 87
 -scher Diamagnetismus 83
Langevin-Funktion 84
Legendre-Transformation 20
Leitungselektronen 85
Linde-Verfahren 39
Liouville-Gleichung 5
Loch 87
magnetische Suszeptibilität 82
Magnon 87
Makrozustand 6 – 7, 9
Master-Gleichung 89
Mayer 78
Messung, ideale 2
Metall 43, 47, 85, 87

mikrokanonisch 12
-e Gesamtheit 9, 13
Mikrozustand 6
Mittelwert, statistischer 2
 , zeitlicher 9
mittleres Schwankungsquadrat 7
Molekularfeld-Näherung 86
Moment 7
Näherungsprinzipien 51
natürliche Variable 18, 43
Nernstsches Theorem 41 – 42, 56
Nichtgleichgewichtsstatistik 89
Observable 2
offenes System 11
Orthozustand 75
Paramagnetismus 83
 , Pauli- 85
Parazustand 75
passiv 100
Pauli-Verbot 59, 62, 85
Phasen
 -diagramm 47, 71
 -gleichgewicht 43
 -grenzkurve 44
 -raum 4
 -regel, Gibbs'sche 47
 -raumtrajektorie 5
 -volumen 13
Phonon 87
Photonengas 67
Plancksches Strahlungsgesetz 68
Plasmon 87
Polaron 87
Potential
 , chemisches 26, 67
 , großkanonisches 46
 -e thermodynamische 20
Prozeß, quasistatischer 27
Quanten
 -korrekturen 62
 -statistik 5
quasistatischer Prozeß 24, 27
Quasiteilchen 87, 90
Rayleigh-Jeanssches Strahlungsgesetz 68
reaktiv 99
relative Schwankung 8

Responsefunktion 97
Riemannsche Zetafunktion 61 – 62
Rotationsanteil der spezifischen Wärme 73
Schallquant 87
Scharmittelung 6
Schwankung, relative 8
Schwankungsquadrat, mittleres 7
Schwingsungsanteil der spezifischen Wärme 74
Siedepunktserhöhung 48
Spektraldarstellung 3
Spektralschar 7
spezifische Wärme 29, 56, 66
Spin 3, 51, 71, 75, 82 – 87
Spur 2
stationärer Zustand 9
statistische Unabhängigkeit 11, 16
Stirling-Prozeß 38
Suszeptibilität 97
 , magnetische 82
 , verallgemeinerte 97
Symmetriekorrektur 62
System
 , abgeschlossenes 13
 , isolierbares 6
 , isoliertes 9 – 10, 12
 , makroskopisches 6
 , nicht isoliertes 11
 , offenes 11 – 12
Teilchenaustausch 15
Temperatur
 , Definition der 20
 , negative 84 – 85
thermisches Gleichgewicht 9 – 10
Thermodynamik, klassische 23
Trajektorie 9
Tripelpunkt des Wassers 24, 51
Ultraviolett-Katastrophe 68
Unabhängigkeit, statistische 11, 16
Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts 42
Unkenntnis 17
Unordnung 17, 44
Untersystem 6, 11
Ursell 78
van-Leeuwen-Theorem 82
Variable, natürliche 18
verallgemeinerte Suszeptibilität 97
Verteilung 7, 12

Verteilungsfunktion 4, 7, 17
Vielteilchenphysik 51
Virialsatz 55 – 56
von Neumann-Gleichung 4
Wärme 23
Wärme, spezifische 29, 56, 66
Wärmekontakt 13
Weiß 86
Wiensches Verschiebungsgesetz 68
Wirkungsgrad 24
zeitliche Entwicklung 4
Zeitmittel 7
Zetafunktion, Riemannsche 61 – 62
Zustand
 , gemischter 2, 7
 , quantenmechanischer 2
 , reiner 3, 17
 , stationärer 9
 , thermodynamischer 17
Zustandsdichte 13 – 14
Zustandsgleichung 23
Zustandsgrößen 23
Zustandssumme 13 – 15, 17 – 19
 , großkanonische 29
 , innere 73
 , klassische 55
 , mikrokanonische 20