

Statistische Physik

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

Vorlesung von J. Zittartz
Übungsaufgaben von A. Weinkauff

Dieses Skript ist als Postscript-Datei
im WWW zu finden unter
www.thp.uni-koeln.de/StudentInfo/SkripteUebungen/skripte.html

Copyright ©1997 J. Zittartz, A. Weinkauff, Köln, Germany

I Grundlagen der Statistischen Physik

| | |
|--|----|
| 1. Grundbegriffe der Dynamik und Statistik | 1 |
| 2. Statistische Gesamtheiten | 9 |
| 3. Das thermische Gleichgewicht | 21 |
| 4. Mikrokanonische Gesamtheit | 30 |
| 5. Die Kanonische Gesamtheit | 31 |
| 6. Die Großkanonische Gesamtheit | 39 |
| 7. Mittelwerte und Schwankungen | 41 |
| 8. Die Entropie | 43 |

II Thermodynamik des Gleichgewichts

| | |
|--|----|
| 9. Thermodynamische Prozesse | 49 |
| 10. Thermodynamische Größen | 54 |
| 11. Thermodynamische Relationen | 60 |
| 12. Thermodynamische Maschinen, (Kreis-) Prozesse | 68 |
| 13. Tieftemperaturverhalten: Nernst'sches Theorem (3. Hauptsatz) | 77 |
| 14. Phasengleichgewicht | 81 |
| 15. Mehrkomponentige Systeme | 87 |

III Gleichgewichtseigenschaften makroskopischer Systeme

| | |
|---|-----|
| 16. Die klassische Näherung | 91 |
| 17. Die idealen Gase | 100 |
| 18. Verdünnte Systeme aus mehratomigen Molekülen | 108 |
| 19. Photonen-Gas als ideales Bose-Gas | 112 |
| 20. Realisierung der idealen Quantengase bei tiefen Temperaturen: Quasi-Teilchen | 121 |
| 21. Phononen im Festkörper | 124 |
| 22. Superfluides Helium | 127 |
| 23. Allgemeines Fermionensystem für tiefe Temperaturen | 130 |
| 24. Verdünnte Systeme, Virialentwicklung | 137 |
| 25. Van-der-Waals Modell für Phasenübergang | 143 |
| 26. Korrelationsfunktionen | 148 |
| 27. Phasenübergänge | 151 |

I. Grundlagen der Statistischen Physik

1. Grundbegriffe der Dynamik und Statistik

Betrachte $N \sim 10^{23}$ wechselwirkende Teilchen bzw Freiheitsgrade, typisch für ein
makroskopisches System.

Ein quantenmechanischer Zustand, im folgenden auch **Mikrozustand** genannt ist ein Vektor im Hilbertraum, $|\psi\rangle = |\psi(t)\rangle$, dessen zeitliche Entwicklung durch die Schrödingergleichung bestimmt ist

$$i\hbar|\dot{\psi}\rangle = \mathbf{H}|\psi\rangle, \quad \text{mit } \mathbf{H} = \text{Hamiltonoperator.}$$

In der Ortsdarstellung ist der Zustand des N -Teilchen Systems gegeben durch eine Funktion von $3N$ Veränderlichen und der Zeit

$$|\psi\rangle \longrightarrow \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad \text{mit } N \sim 10^{23}.$$

Physikalische Meßgrößen sind quantenmechanische Erwartungswerte von Observablen \mathbf{A} ,

$$\langle \mathbf{A} \rangle_{\text{qm}} = \langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle.$$

Der quantenmechanische Zustand (oder Mikrozustand) $|\psi\rangle$ enthält die maximal mögliche Information über das System und wird in der Statistischen Physik auch als **reiner Zustand** bezeichnet. Äquivalent ist die Angabe eines Projektors \mathbf{P}_ψ auf den von $|\psi\rangle$ aufgespannten 1-dimensionalen Unterraum. Ist $|\psi\rangle$ auf Eins normiert, also $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, so läßt sich dieser Projektor schreiben als $\mathbf{P}_\psi = |\psi\rangle\langle \psi|$.

Im allgemeinen verfügen wir nicht über die volle Detailinformation. Wir sagen, es liege ein **gemischter Zustand** vor, wenn wir nur wissen, daß sich das System mit gewissen Wahrscheinlichkeiten w_n (mit $\sum_n w_n = 1$) in verschiedenen möglichen Mikrozuständen $|n\rangle$ befindet. Sind die Zustände $|n\rangle$ auf Eins normiert, $\langle n | n \rangle = 1$, so ist der Mittelwert der Observablen \mathbf{A}

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \sum_n w_n \langle n | \mathbf{A} | n \rangle. \quad (1.1)$$

Mit den Zuständen $|n, t\rangle$ bzw $|n\rangle$ im Schrödinger- bzw im Heisenbergbild definieren wir den Dichteoperator ρ als gewichtete Summe von Projektionsoperatoren

$$\rho(t) = \sum_n w_n |n, t\rangle \langle n, t| \quad \text{bzw} \quad \rho = \sum_n w_n |n\rangle \langle n|. \quad (1.2a, b)$$

Die Zustände $|n\rangle$ werden als normiert, aber nicht notwendigerweise als zueinander orthogonal vorausgesetzt. Wegen $|n\rangle \langle n| = |n\rangle \langle n| n\rangle \langle n|$ und $\text{Spur } |n\rangle \langle n| = 1$ gilt für jede Observable \mathbf{A}

$$\text{Spur } |n\rangle \langle n| \mathbf{A} = \text{Spur } |n\rangle \langle n| n\rangle \langle n| \mathbf{A} = \text{Spur } |n\rangle \langle n| \mathbf{A} |n\rangle \langle n| = \langle n| \mathbf{A} |n\rangle$$

und daher

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \text{Spur } \rho \mathbf{A}. \quad (1.3)$$

Insofern beschreibt der Dichteoperator ρ einen gemischten Zustand vollständig.

Allgemein ist ein Dichteoperator charakterisiert durch die drei Eigenschaften

$$\begin{aligned} \rho &= \rho^\dagger & \text{dh } \rho \text{ ist hermitesch} \\ \rho &\geq 0 & \text{dh } \rho \text{ ist positiv semidefinit,} \\ & & \text{denn es ist } \langle \psi | \rho | \psi \rangle = \sum_n w_n |\langle \psi | n \rangle|^2 \geq 0 \text{ für beliebiges } |\psi \rangle \end{aligned}$$

$$\text{Spur } \rho = 1$$

Man kann zeigen, daß jeder Operator ρ mit diesen Eigenschaften eine diskrete Spektraldarstellung der Form (1.2) mit orthonormierten Zuständen $|n\rangle$ besitzt. Der reine Zustand ist offenbar der Spezialfall des gemischten Zustands, in dem alle w_n verschwinden bis auf eines, welches dann gleich 1 sein muß. ρ hat dann die Form $\rho = |\psi\rangle \langle \psi|$ und es ist $\rho^2 = \rho$ und $\langle \mathbf{A} \rangle = \langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle$, wie üblich in der Quantenmechanik. Im Gegensatz dazu spricht man beim ‘‘Gemisch’’ auch von **Quantenstatistik**.

Wir untersuchen die Zeitabhängigkeit des in (1.2a) definierten Dichteoperators. Die zeitabhängigen Zustände $|n, t\rangle$ erfüllen die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |n, t\rangle = \mathbf{H} |n, t\rangle \quad \text{mit } \mathbf{H} = \text{Hamiltonoperator.}$$

Mit $i\hbar \dot{\rho} = i\hbar \sum_n w_n \left(|\dot{n}, t\rangle \langle n, t| + |n, t\rangle \langle \dot{n}, t| \right) = \mathbf{H}\rho - \rho\mathbf{H}$ folgt die

$$\text{von - Neumann - Gleichung} \quad \dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar} \left[\mathbf{H}, \rho \right]. \quad (1.4)$$

Diese Gleichung gestattet es, im Schrödingerbild $\rho(t)$ zu berechnen, wenn ein Anfangswert $\rho(t_0)$ gegeben ist. Mit $\rho(t)$ sind dann auch alle Mittelwerte bekannt:

$$\langle \mathbf{A} \rangle(t) = \text{Spur } \rho(t) \mathbf{A}.$$

Im Heisenbergbild sind die Zustände in (1.2b) und damit der Dichteoperator zeitunabhängig, $\rho = \rho(0)$. Die Observablen (dazu gehört ρ nicht!) sind zeitabhängig, $\mathbf{A}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}t}\mathbf{A}e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}t}$, und die Mittelwerte sind

$$\langle \mathbf{A} \rangle(t) = \text{Spur } \rho \mathbf{A}(t).$$

Klassische Mechanik:

In vielen Fällen kann man von der quantenmechanischen Beschreibung absehen und mit $\hbar \rightarrow 0$ zum Grenzfall der klassischen Mechanik übergehen (die systematische Durchführung erfolgt später im Kapitel 16).

Der (Mikro-)Zustand von N Massenpunkten im dreidimensionalen Raum zur Zeit t wird durch

$$\begin{array}{lll} 3N \text{ Koordinaten} & q_1(t), \dots, q_{3N}(t) & \longrightarrow q(t) \\ \text{und } 3N \text{ Impulse} & p_1(t), \dots, p_{3N}(t) & \longrightarrow p(t) \end{array}$$

festgelegt. Geometrisch entspricht dies einem Punkt $(p(t), q(t))$ im $6N$ -dimensionalen Phasenraum (Γ -Raum) aller p_i, q_i . Der Phasenpunkt im Γ -Raum stellt die maximal mögliche Kenntnis über das System dar, dh er entspricht dem reinen Zustand, der quantenmechanisch durch einen Hilbertraumvektor dargestellt wird. Im Laufe der Zeit durchläuft der Phasenpunkt eine Phasentrajektorie, die durch die kanonischen Gleichungen determiniert ist (siehe unten).

Zur Beschreibung eines klassischen gemischten Zustands schreiben wir mehreren Phasentrajektorien $(p^{(n)}(t), q^{(n)}(t))$, $n = 1, 2, \dots$ gewisse Wahrscheinlichkeiten w_n , $\sum_n w_n = 1$, zu und bilden die Verteilungsfunktion

$$\rho(p, q) = \sum_n w_n \delta(p - p^{(n)}(t)) \delta(q - q^{(n)}(t)) \quad (1.5)$$

mit den Eigenschaften $\rho(p, q) \geq 0$, $\int dpdq \rho(p, q) = 1$, die offenbar den Eigenschaften $\rho^\dagger = \rho \geq 0$, $\text{Spur } \rho = 1$ des Dichteoperators entsprechen.

Bedeutung der Verteilungsfunktion: $dw := \rho(p, q) dpdq$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich der Phasenpunkt des Systems im Phasenraumelement $dpdq$ um den Punkt (p, q) herum befindet. Eine physikalische Meßgröße $A = A(p, q)$ hat den Mittelwert

$$\langle A \rangle = \int dpdq \rho(p, q) A(p, q). \quad (1.6)$$

Die Verteilungsfunktion $\rho(p, q)$ charakterisiert den Mischzustand vollständig, da wir den Mittelwert jeder Meßgröße $A(p, q)$ berechnen können.

Zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Verteilungsfunktion (1.5) gehen wir aus von den kanonischen Gleichungen

$$\dot{q}^{(n)} = \frac{\partial H}{\partial p^{(n)}}, \quad \dot{p}^{(n)} = -\frac{\partial H}{\partial q^{(n)}}, \quad H = H(p, q) \text{ Hamiltonfunktion}$$

und bilden – die Wahrscheinlichkeiten w_n sind zeitlich konstant –

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= \sum_n w_n \left[\dot{q}^{(n)} \frac{\partial}{\partial q^{(n)}} + \dot{p}^{(n)} \frac{\partial}{\partial p^{(n)}} \right] \delta(p - p^{(n)}(t)) \delta(q - q^{(n)}(t)) \\ &= \sum_n w_n \left[\frac{\partial H}{\partial p^{(n)}} \frac{\partial}{\partial q^{(n)}} - \frac{\partial H}{\partial q^{(n)}} \frac{\partial}{\partial p^{(n)}} \right] \delta(p - p^{(n)}(t)) \delta(q - q^{(n)}(t)) \\ &= - \left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial \rho}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial p} \right] = - \{ H, \rho \}, \end{aligned}$$

wobei im letzten Schritt die aus der Mechanik bekannte Poisson-Klammer

$$\{ H, \rho \} := \left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial \rho}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial p} \right]$$

verwendet wurde. Die Verteilungsfunktion genügt also der

$$\text{Liouville - Gleichung} \quad \dot{\rho} = - \{ H, \rho \}. \quad (1.7)$$

Diese dynamische Gleichung der Klassischen Mechanik entspricht der *von-Neumann* Gleichung (1.4) der Quantenmechanik. Der Übergang wird offensichtlich durch die Ersetzung

$$\{ H, \rho \} \iff \frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}, \rho]$$

vollzogen.

1.1 Reine und gemischte Zustände

ρ sei Dichteoperator eines statistischen Ensembles, es ist also $\rho = \rho^\dagger$, $\rho \geq 0$, Spur $\rho = 1$. Wir gehen davon aus, daß ein solcher Operator ein rein diskretes Spektrum und eine Spektraldarstellung der Form $\rho = \sum_i \rho_i |i\rangle\langle i|$ mit $\rho_i \geq 0$, $\sum_i \rho_i = 1$, $\{|i\rangle\} = \text{ONS}$, besitzt. Die Frage ist, unter welchen Umständen ρ einen reinen Zustand (also kein Gemisch) beschreibt. Zeige dazu die Äquivalenz folgender Charakterisierungen

- (i) ρ läßt sich nicht als Linearkombination zweier Dichteoperatoren ρ_1, ρ_2 darstellen, also mit beliebigen Dichteoperatoren $\rho_1 \neq \rho_2$ und Zahlen $0 < \alpha_1, \alpha_2 < 1$ ist $\rho \neq \alpha_1 \rho_1 + \alpha_2 \rho_2$
- (ii) ρ ist Projektor auf einen einzelnen Quantenzustand: $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ mit $\langle\psi|\psi\rangle = 1$
- (iii) die Eigenwerte ρ_i von ρ sind $\rho_i = 0$ (beliebig vielfach) und $\rho_i = 1$ (einfach)
- (iv) Spur $\rho^2 = 1$
- (v) Spur $(\rho \ln \rho) = 0$
- (vi) $\rho^2 = \rho$

Die Äquivalenz von (vi) mit (ii)-(v) ist weitgehend trivial,

zB Spur $\rho^2 \stackrel{!}{=} 1 \Leftrightarrow 0 = \text{Spur}(\rho(1 - \rho)) = \sum_i \rho_i(1 - \rho_i) \Leftrightarrow \rho_i(1 - \rho_i) = 0$, letzteres folgt wg $\rho_i(1 - \rho_i) \geq 0$. Die möglichen Eigenwerte ρ_i sind also 0 und 1, wegen $\sum_i \rho_i = 1$ ist der Eigenwert 1 einfach. In der Summe $\rho = \sum_i \rho_i |i\rangle\langle i|$ bleibt demnach nur ein Term mit dem Index i_0 und $\rho_{i_0} = 1$ übrig, dh $\rho = |i_0\rangle\langle i_0| = |i_0\rangle\langle i_0| i_0\rangle\langle i_0| = \rho^2$.

zB $\rho^2 \stackrel{!}{=} \rho \Leftrightarrow \text{Spur}(\rho \ln \rho) = \text{Spur}(\rho \ln \rho^2) = 2 \text{Spur}(\rho \ln \rho) \Leftrightarrow \text{Spur}(\rho \ln \rho) = 0$.

(i) \Leftrightarrow (iv), indirekter Beweis: Sei Spur $\rho^2 = \sum_i \rho_i^2 < 1$, dann gibt es (mindestens) ein ρ_i mit $0 < \rho_i < 1$ und ρ läßt sich aufspalten gemäß $\rho = \rho_i |i\rangle\langle i| + (1 - \rho_i) \frac{\rho - \rho_i |i\rangle\langle i|}{1 - \rho_i}$ im Widerspruch zur Voraussetzung.

(ii) \Leftrightarrow (i): Wir setzen für den Dichteoperator eines reinen Zustands an $|\psi\rangle\langle\psi| = \alpha_1 \rho_1 + \alpha_2 \rho_2$ und zeigen, daß nur die triviale Zerlegung, $|\psi\rangle\langle\psi| = \rho_1 = \rho_2$ möglich ist. Damit $|\psi\rangle\langle\psi|$ und $\rho_{1,2}$ Dichteoperatoren sind, muß $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ und $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$ sein. Damit ist auch $1 = \alpha_1 \langle\psi|\rho_1|\psi\rangle + \alpha_2 \langle\psi|\rho_2|\psi\rangle$, was wiederum $\langle\psi|\rho_{1,2}|\psi\rangle = 1$ erfordert. Sei $\rho_1 = \sum_i \rho_{1i} |i\rangle\langle i|$ die Spektraldarstellung von ρ_1 , so gilt

$$\sum_i \rho_{1i} (1 - |\langle i|\psi\rangle|^2) = \text{Spur} \rho_1 - \langle\psi|\rho_1|\psi\rangle = 1 - 1 = 0.$$

Für alle in der Spektraldarstellung auftretenden Zustände $|i\rangle$ muß daher $|\langle i|\psi\rangle|^2 = 1$ sein; dies ist jedoch wegen $\sum_i |\langle i|\psi\rangle|^2 = \langle\psi|\psi\rangle = 1$ nur für genau ein i_0 möglich und es ist $|\psi\rangle = \sum_i |i\rangle \langle i|\psi\rangle = |i_0\rangle$ bis auf einen Phasenfaktor. Folglich ist $|\psi\rangle\langle\psi| = |i_0\rangle\langle i_0|$ und analog $|\psi\rangle\langle\psi| = |j_0\rangle\langle j_0|$ mit einem Eigenzustand $|j_0\rangle$ von ρ_2 , dh es bleibt nur die triviale Zerlegung übrig.

1.2 Mischung von Spin- $\frac{1}{2}$ Zuständen

Zur Drehimpulsquantenzahl $j = \frac{1}{2}$ gibt es nur $2j + 1 = 2$ linear unabhängige Zustände. Üblicherweise wählt man die Eigenzustände von \mathbf{s}_z mit der Notation $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ als Basis; der Spin steht in $+$ oder $-z$ -Richtung. Aus den Kommutatorregeln ergibt sich, daß $\mathbf{s}_\pm := \mathbf{s}_x \pm i\mathbf{s}_y$ Auf- und Absteigeoperatoren sind, also die beiden Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ ineinander überführen bzw vernichten. Deshalb sind offenbar

$$|\rightarrow\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) \quad \text{und} \quad |\leftarrow\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle)$$

die Eigenzustände von $\mathbf{s}_x = \frac{1}{2}(\mathbf{s}_+ + \mathbf{s}_-)$ (Spin in $+$ bzw $-x$ -Richtung) und

$$|\nearrow\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + i|\downarrow\rangle) \quad \text{und} \quad |\swarrow\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle - i|\downarrow\rangle)$$

die Eigenzustände von $\mathbf{s}_y = \frac{1}{2i}(\mathbf{s}_+ - \mathbf{s}_-)$ (Spin in $+$ bzw $-y$ -Richtung).

Ein Beispiel für einen reinen Fall wäre $\rho = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|$; der Spin zeigt in $+z$ -Richtung, analog $\rho = |\downarrow\rangle\langle\downarrow|$ für den Spin in $-z$ -Richtung. Mischen wir diese beiden Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit ($= \frac{1}{2}$), so erhalten wir $\rho = \frac{1}{2}(|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|) = \frac{1}{2}\mathbf{1}$. Wegen der letzten Gleichheit ist die z -Richtung nur scheinbar ausgezeichnet, tatsächlich liegt überhaupt keine Information über die Spineinstellung vor. Man beachte den Unterschied zur quantenmechanischen Superposition von Zuständen: $|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle = \sqrt{2}|\rightarrow\rangle$.

Weiteres Beispiel: Angenommen, wir wissen, daß der Spin mit 25% Wahrscheinlichkeit in x -Richtung, und mit weiteren 25% Wahrscheinlichkeit in $-y$ -Richtung steht, ansonsten sei nichts bekannt. Der Dichteoperator ist nach (1.2)

$$\rho = \frac{1}{4}(|\rightarrow\rangle\langle\rightarrow| + |\swarrow\rangle\langle\swarrow| + \mathbf{1}).$$

Achtung: Zwar spannen die Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ den ganzen Hilbertraum auf, doch das heißt nicht, das jeder (Dichte-) Operator sich als Linearkombination von $|\uparrow\rangle\langle\uparrow|$ und $|\downarrow\rangle\langle\downarrow|$ schreiben ließe, denn i.a. treten auch Mischterme mit $|\uparrow\rangle\langle\downarrow|$ oder $|\downarrow\rangle\langle\uparrow|$ auf. Offensichtlich läßt sich aber jeder Spin- $\frac{1}{2}$ Dichteoperator als Linearkombination der (hermiteschen) Operatoren

$$\begin{aligned} \mathbf{1} &= |\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow| & \sigma_x &= |\downarrow\rangle\langle\uparrow| + |\uparrow\rangle\langle\downarrow| \\ \sigma_z &= |\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow| & \sigma_y &= i(|\downarrow\rangle\langle\uparrow| - |\uparrow\rangle\langle\downarrow|) \end{aligned}$$

schreiben. $\vec{\sigma}$ ist definiert durch $\vec{s} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$, dh die Paulimatrizen $\sigma_{x,y,z}$ haben die Eigenwerte ± 1 . Daß die rechts stehenden Operatoren tatsächlich die angegebene Bedeutung haben, erkennt man an der Wirkung auf die obigen Eigenzustände $|\rightarrow\rangle$ etc. Es folgt

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)(\langle\uparrow| + \langle\downarrow|) + \frac{1}{2}(|\uparrow\rangle - i|\downarrow\rangle)(\langle\uparrow| + i\langle\downarrow|) + \mathbf{1} \right) \\ &= \frac{1}{4} \left(2|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + 2|\downarrow\rangle\langle\downarrow| + \frac{1}{2}(|\downarrow\rangle\langle\uparrow| + |\uparrow\rangle\langle\downarrow|) - \frac{1}{2}i(|\downarrow\rangle\langle\uparrow| - |\uparrow\rangle\langle\downarrow|) \right) \\ &= \frac{1}{4} \left[2 \cdot \mathbf{1} + \frac{1}{2}(\sigma_x - \sigma_y) \right] = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{2}(\mathbf{1} + \sigma_x) + \frac{1}{2}(\mathbf{1} - \sigma_y) \right] + \frac{1}{2} \frac{1}{2} \mathbf{1} \end{aligned}$$

(vgl Aufgabe 1.3c)

1.3 Dichteoperatoren für Spin- $\frac{1}{2}$

- a) Begründe, daß für jede Komponente \mathbf{S}_i des Drehimpulsoperators $\vec{\mathbf{S}}$ gilt: $\text{Spur } \mathbf{S}_i = 0$. Ist dies auch für die höheren Drehimpulse ($j = 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$) richtig?

Die Operatoren für die Drehimpulskomponenten haben verschwindende Spur, weil sie jeweils als Kommutator der zwei anderen Komponenten darstellbar sind.

- b) Zeige, daß jeder Dichteoperator für ein Spin- $\frac{1}{2}$ System die Form $\rho = \frac{1}{2}(\mathbf{1} + \vec{u} \cdot \vec{\sigma})$ hat. Dabei ist $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ ein Vektor aus den drei Paulimatrizen und \vec{u} ein reeller Parametervektor. Berechne die Eigenwerte von ρ und begründe, daß $|\vec{u}| \leq 1$ sein muß. Zeige ferner, daß \vec{u} identisch ist mit dem Mittelwert $\text{Spur}(\rho \vec{\sigma})$ und schreibe ρ als 2×2 Matrix (in der Standarddarstellung) auf. Welche Eigenschaft von $\vec{u} = \langle \vec{\sigma} \rangle$ charakterisiert einen reinen Zustand?

Jede 2×2 -Matrix ist als Linearkombination von $\mathbf{1}, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ darstellbar; speziell erfüllt die Form $\rho = \frac{1}{2}(\mathbf{1} + \vec{u} \cdot \vec{\sigma})$ mit einem Vektor \vec{u} die Bedingung $\text{Spur } \rho = 1$. Die Eigenwerte von ρ sind $\frac{1}{2}(1 \pm |\vec{u}|)$; damit ρ positiv semidefinit ist, muß \vec{u} vom Betrag ≤ 1 sein. Zum Beweis, daß \vec{u} mit dem Erwartungswert $\langle \vec{\sigma} \rangle$ identisch ist, berechnen wir die z -Komponente $\langle \sigma_z \rangle = \text{Spur}(\rho \sigma_z) = \text{Spur}(\frac{1}{2}(\mathbf{1} + u_x \sigma_x + u_y \sigma_y + u_z \sigma_z) \sigma_z)$. Wegen $\sigma_x \sigma_z = -i \sigma_y$ etc. ergibt von den 4 Termen unter der Spur nur der mit $\sigma_z^2 = \mathbf{1}$ einen Beitrag, nämlich $\text{Spur}(\frac{1}{2} u_z \mathbf{1}) = u_z$. Als 2×2 Matrix in der Standarddarstellung ist der Dichteoperator

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + u_z & u_x - i u_y \\ u_x + i u_y & 1 - u_z \end{pmatrix}.$$

- c) Welches sind die Dichteoperatoren für reine Zustände in $\pm x$ -, $\pm y$ - und $\pm z$ -Richtung? Wie läßt sich damit der Dichteoperator aus Beispiel 1) finden?

Reine Zustände in $\pm x$ -, $\pm y$ - und $\pm z$ -Richtung:

$$\rho_{\pm i} = \frac{1}{2}(\mathbf{1} \pm \sigma_i), \quad i = x, y, z.$$

$$\rho = \frac{1}{4} \left(|\rightarrow\rangle\langle\rightarrow| + |\swarrow\rangle\langle\swarrow| + \mathbf{1} \right) = \frac{1}{4} \rho_x + \frac{1}{4} \rho_{-y} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \mathbf{1} = \frac{1}{4} \left[2 \cdot \mathbf{1} + \frac{1}{2}(\sigma_x - \sigma_y) \right]$$

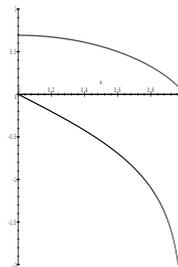
- d) In einem Neutronenstrahl sind die Spins der Hälfte der Teilchen in Richtung der positiven x -Achse, die der anderen Hälfte in Richtung der negativen y -Achse ausgerichtet. Finde den Dichteoperator in der Standarddarstellung. Wie ändert sich das Ergebnis, wenn über die Spins der zweiten Hälfte gar nichts bekannt ist?

Der Dichteoperator für den Neutronenstrahl ist $\rho = \frac{1}{2}(\rho_x + \rho_{-y})$ mit $\rho_x = \frac{1}{2}(\mathbf{1} + \sigma_x)$, $\rho_{-y} = \frac{1}{2}(\mathbf{1} - \sigma_y)$ nach c). Ergebnis: $\rho = \frac{1}{2}(\mathbf{1} + \frac{1}{2}(\sigma_x - \sigma_y)) = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2 & 1 + i \\ 1 - i & 2 \end{pmatrix}$.

Im Alternativfall ist $\rho = \frac{1}{2}(\rho_x + \frac{1}{2}\mathbf{1}) = \frac{1}{2}(\mathbf{1} + \frac{1}{2}\sigma_x) = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$.

- e) Berechne das ("Entropie"-)Funktional $S(u) = -\text{Spur}(\rho \ln \rho)$ als Funktion von $u = |\langle \vec{\sigma} \rangle|$. Skizziere den qualitativen Verlauf von S im Intervall $0 \leq u \leq 1$. Welchen Wert nimmt S in einem reinen Zustand an und welches sind die Werte in den beiden Fällen aus d) ?

Mit den Eigenwerten $\frac{1}{2}(1 \pm u)$ von ρ folgt
 $S(u) = \ln 2 - \frac{1}{2}[(1+u) \ln(1+u) + (1-u) \ln(1-u)]$. Die Funktion $S(u)$ fällt im Intervall $0 \leq u \leq 1$ monoton von $S = \ln 2$ bei $u = 0$ bis $S = 0$ für $u = 1$ (reiner Fall), die Ableitung $\frac{dS}{du} = \frac{1}{2} \ln \frac{1-u}{1+u}$ verschwindet bei $u = 0$ und divergiert gegen $-\infty$ für $u \rightarrow 1$. Im ersten Fall aus d) ist $u_x = -u_y = \frac{1}{2}$, also $u = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $S \approx .4165$. Im Alternativfall ist $u = u_x = \frac{1}{2}$, $S \approx .562$. Die Skizze zeigt $S(u)$ im Intervall $0 \leq u \leq 1$ (obere Kurve), sowie die erste Ableitung $S'(u)$.



- f) Der Dichteoperator $\rho = \frac{1}{2}(\mathbf{1} + \langle \vec{\sigma} \rangle \cdot \vec{\sigma})$ genüge der von Neumann-Gleichung $i\hbar \dot{\rho} = [\mathbf{H}, \rho]$ und der Hamiltonoperator \mathbf{H} beschreibe die Ankopplung des Spins an ein homogenes, zeitlich konstantes Magnetfeld B in z -Richtung: $\mathbf{H} = -\mu_B B \sigma_z$ mit $\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e c}$ = Bohr'sches Magneton. Welche Bewegungsgleichung ("Blochgleichung") folgt für den Erwartungswert $\langle \vec{\sigma} \rangle$?

$$\dot{\rho} = \frac{1}{2} \vec{\sigma} \cdot \frac{d}{dt} \langle \vec{\sigma} \rangle = -\frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}, \rho] = \frac{1}{2} \mu_B B \frac{i}{\hbar} [\sigma_z, \langle \vec{\sigma} \rangle \cdot \vec{\sigma}] = \frac{\mu_B}{\hbar} B (\langle \sigma_y \rangle \sigma_x - \langle \sigma_x \rangle \sigma_y)$$

Es folgt (zB durch Multiplikation mit $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ und Spurbildung)

$$\frac{d}{dt} \langle \sigma_x \rangle = \omega \langle \sigma_y \rangle, \quad \frac{d}{dt} \langle \sigma_y \rangle = -\omega \langle \sigma_x \rangle, \quad \frac{d}{dt} \langle \sigma_z \rangle = 0, \text{ oder}$$

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{\sigma} \rangle = \omega \vec{e}_z \times \langle \vec{\sigma} \rangle \text{ mit } \omega = \frac{|e|B}{m_e c}.$$

Alternativ:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{\sigma} \rangle = \text{Spur} (\dot{\rho} \vec{\sigma}) = -\frac{i}{\hbar} \text{Spur} ([\mathbf{H}, \rho] \vec{\sigma}) = \frac{1}{2} \omega \text{Spur} [(\langle \sigma_y \rangle \sigma_x - \langle \sigma_x \rangle \sigma_y) \vec{\sigma}].$$

Mit $\text{Spur} \sigma_x = 0$, $\text{Spur} \sigma_x^2 = 2$ etc folgt wieder dasselbe Ergebnis. Es beschreibt die Präzessionsbewegung des Spinvektors um die Richtung des Magnetfeldes.

2. Statistische Gesamtheiten

Wir betrachten ein makroskopisches System mit sehr vielen Freiheitsgraden. Typisch sind $N \sim 10^{23}$ Teilchen.

Im Prinzip genügt ein solches System den Gesetzen der Quantenmechanik (bzw falls der Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$ angebracht ist, den Gesetzen der Klassischen Mechanik). In der Praxis zwingt uns jedoch die gewaltige Zahl der Freiheitsgrade zu einem Verzicht auf eine mikroskopische Beschreibung. Der Grund ist die Unmöglichkeit

- a) die Schrödingergleichung (bzw die Newtonschen Gleichungen) für $N \sim 10^{23}$ Teilchen zu lösen (die größten Computer der Welt würden bei weitem nicht ausreichen), sowie
- b) alle Anfangsbedingungen für die vollständige Lösung zu bestimmen.

Das sind Negativaussagen. Sie bedeuten, daß wir den Mikrozustand eines großen Systems – außer in Trivialfällen – niemals bestimmen können. Dies führt uns automatisch dazu, Wahrscheinlichkeitsaussagen über Mikrozustände zu machen, dh zu einer statistischen Beschreibung überzugehen. Eine solche Beschreibung ist aber tatsächlich “kein Manko”, sondern sogar wünschenswert, da

- c) die (experimentellen) Eingriffsmöglichkeiten in ein großes System sehr beschränkt sind. Wir sind überhaupt nicht in der Lage, die ungeheure Menge an Information eines Mikrozustandes abzufragen. Wir können zB nicht die Bahnen von 10^{23} Gasmolekülen verfolgen. Typische Messungen an großen Systemen beziehen sich vielmehr auf Meßgrößen, an denen alle Teilchen beteiligt sind: spezifische Wärmen, Druck, Kompressibilität, elektrische Leitfähigkeit, elektrische und magnetische Suszeptibilität, Absorption und Streuung von Licht oder Neutronen etc. Selbst bei sogenannten mikroskopischen Messungen mitteln wir in der Regel über Zeitintervalle, die groß sind gegenüber den Relaxationszeiten des Systems und über räumliche Ausdehnungen, die viele Freiheitsgrade umfassen.

Neben dem Mikrozustand des Systems gibt es den Makrozustand, der durch wenige Parameter (Freiheitsgrade) bestimmt ist, wie zB Teilchendichte, Druck, Volumen, Energie etc. Dabei entspricht

$$\text{ein Makrozustand} \iff \text{sehr viele Mikrozustände.}$$

Beispielsweise führen sehr viele Mikrozustände zur gleichen Gesamtenergie.

Fazit: Zur Bestimmung der Eigenschaften eines Makrozustandes lassen wir alle möglichen Mikrozustände zu, die zum gleichen Makrozustand gehören.

Definition: Eine **Statistische Gesamtheit (=Ensemble)** ist eine Gesamtheit von Systemen in verschiedenen Mikrozuständen, die alle zum gleichen Makrozustand gehören.

Es ist klar, daß eine solche statistische Gesamtheit dem gemischten Zustand aus Kapitel 1 entspricht. Wir schließen: eine statistische Gesamtheit wird charakterisiert durch den Dichteoperator ρ bzw eine Verteilungsfunktion $\rho(p, q)$; die physikalischen Meßgrößen ergeben sich durch Mittelwertbildung (1.3) bzw (1.6).

Aufgabe der Statistischen Physik

ist damit die Bestimmung des Dichteoperators, der den “makroskopischen” Bedingungen genügt. Wir geben vorher noch 3 Rechtfertigungen für die statistische Beschreibung mit einem Dichteoperator an.

- α) Ein makroskopisches System ist niemals vollkommen isoliert. Während jeder Messung wird das System durch unvermeidbare äußere Einflüsse zwischen vielen Mikrozuständen hin- und hergeworfen. Es ist deshalb sinnvoll, ein Ensemble aus vielen Mikrozuständen zu betrachten.
- β) Die Erfahrung zeigt, daß die Messung einer Eigenschaft zum gleichen Ergebnis führt, wenn wir diese an verschieden großen makroskopischen Substanzmengen ausführen und dann jeweils auf eine Mengeneinheit beziehen. Dies legt folgende Deutung nahe: Ein großes System aus zB 10^{23} Teilchen wird aufgeteilt in 10^{13} Untersysteme von je 10^{10} Teilchen. Eine Messung an den 10^{23} Teilchen ist äquivalent einer Mittelung über 10^{13} Messungen an den Untersystemen.

← 10^{23} Teilchen in 10^{13} Untersystemen →

| | | | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|---------|-----------|
| 10^{10} | 10^{10} | 10^{10} | 10^{10} | 10^{10} | 10^{10} | \dots | \dots | 10^{10} |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|---------|-----------|

Wir haben dann 10^{13} Mikrozustände, denen Hilbertraumvektoren $|n\rangle$, $n = 1, 2, \dots, 10^{13}$ für je ein 10^{10} -Teilchen System entsprechen. Der Dichteoperator ist

$$\rho = \sum_{n=1}^{10^{13}} w_n |n\rangle \langle n| \quad \text{mit} \quad w_n = 10^{-13}.$$

Jede Messung läßt sich also auffassen als Mittelung über viele Messungen an Untersystemen: $\langle \mathbf{A} \rangle = \text{Spur } \rho \mathbf{A}$.

Achtung: extrem mikroskopische Messungen, wie zB die Beobachtung der Bewegung eines Fremdatoms an der Oberfläche eines Kupferblocks von 1 cm^3 sind dabei ausgeschlossen.

γ) Ergodenproblem: Jeder Meßvorgang beansprucht eine endliche Zeit T . Der Phasenpunkt (p, q) des Mikrozustandes durchläuft währenddessen einen Teil der Trajektorie im Γ -Raum. Das Meßergebnis ist damit ein zeitliches Mittel, $\langle A \rangle = \overline{A(p, q)} := \frac{1}{T} \int_0^T dt A(p(t), q(t))$.

Wir betrachten ein Phasenraumelement $dpdq$ um den Punkt (p, q) . Der Phasenpunkt $(p(t), q(t))$ des Systems durchläuft das Phasenraumelement evtl mehrmals während des Meßvorgangs. Sei Δt die gesamte Verweilzeit in $dpdq$ um (p, q) , so ist $\Delta w = \frac{\Delta t}{T} = \rho(p, q)dpdq$ die Wahrscheinlichkeit, den Phasenpunkt während der Messung in dem Phasenraumelement anzutreffen. Daraus folgt

$$\langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T dt A(p(t), q(t)) = \int dpdq \rho(p, q) A(p, q),$$

also

$$\text{Zeitmittel} = \text{Ensemblemittel}.$$

Ein solches Zeitmittel läßt sich also immer als Ensemblemittel auffassen. Das **Ergodenproblem** besteht darin, nachzuweisen, daß die Verteilungen $\rho(p, q)$, die wir später noch kennenlernen, tatsächlich solchen Zeitmitteln folgen (siehe: *A.J. Chintschin*, BI Taschenbuch 58/58a). Wir werden auf das Ergodenproblem nicht mehr zurückkommen.

Zum Abschluß des Kapitels noch einige nützliche Begriffe.

Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Observable \mathbf{A} im Mittel den Meßwert a annimmt, ist die Verteilungsfunktion

$$w_{\mathbf{A}}(a) = \langle \delta(a - \mathbf{A}) \rangle = \text{Spur } \rho \delta(a - \mathbf{A}) \quad (2.1)$$

mit der Normierung $\int_{-\infty}^{\infty} da w_{\mathbf{A}}(a) = 1$. Für eine Funktion der Observablen gilt

$$\langle F(\mathbf{A}) \rangle = \int da F(a) w_{\mathbf{A}}(a), \quad \text{speziell} \quad \langle \mathbf{A} \rangle = \int da a w_{\mathbf{A}}(a).$$

Die **Momente** der Verteilung $w_{\mathbf{A}}(a)$ sind

$$\langle \mathbf{A}^n \rangle = \int da a^n w_{\mathbf{A}}(a)$$

und die **Schwankung** (um den Mittelwert)

$$(\Delta \mathbf{A})^2 := \langle (\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle)^2 \rangle = \langle \mathbf{A}^2 \rangle - \langle \mathbf{A} \rangle^2 \geq 0. \quad (2.2)$$

Als **relative Schwankung** bezeichnet man die Größe

$$\frac{\Delta \mathbf{A}}{\langle \mathbf{A} \rangle}. \quad (2.3)$$

Je kleiner die Schwankung ist, desto seltener findet sich ein System der Gesamtheit in Mikrozuständen $|n\rangle$, für die $\langle n | \mathbf{A} | n \rangle$ wesentlich vom Mittelwert $\langle \mathbf{A} \rangle$ abweicht.

Wir betrachten später fast ausschließlich Meßgrößen \mathbf{A} , die sich als Summen über die N Freiheitsgrade darstellen lassen, dh $\mathbf{A} = \sum_{i=1}^N \mathbf{A}_i$. Für diese wird sich ergeben

$$\langle \mathbf{A} \rangle \sim O(N) \quad \text{und} \quad (\Delta \mathbf{A})^2 \sim O(N), \quad \text{folglich} \quad \frac{\Delta \mathbf{A}}{\langle \mathbf{A} \rangle} \sim O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right).$$

Die relativen Schwankungen werden also sehr klein (typisch: 10^{-11}). Man betrachtet speziell den **thermodynamischen Limes** $N \rightarrow \infty$, so daß $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta \mathbf{A}}{\langle \mathbf{A} \rangle} \rightarrow 0$.

Statistische Unabhängigkeit

Ein System von N Teilchen zerfalle in 2 Untersysteme

System 1 mit Teilchen $1, 2, \dots, N_0$,

System 2 mit Teilchen $N_0 + 1, N_0 + 2, \dots, N$

mit Dichteoperatoren ρ_1 bzw ρ_2 für die beiden Untersysteme. Die Untersysteme heißen **statistisch unabhängig**, wenn der Dichteoperator des Gesamtsystems zerfällt

$$\rho_{1+2} = \rho_1 \cdot \rho_2. \quad (2.4)$$

Mathematisch ist das offensichtlich. Physikalisch liegt Unabhängigkeit vor, wenn der gegenseitige Einfluß (die Wechselwirkung) zwischen System 1 und System 2 verschwindet. Es folgt

$$\ln \rho_{1+2} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2, \quad (2.5)$$

dh bei statistischer Unabhängigkeit ist $\ln \rho$ additiv.

2.1 Verkürzung von Dichteoperatoren

Ein System bestehe aus 2 Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen; der gesamte Spindrehimpuls ist $\vec{s} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$ mit $\vec{\sigma} = \vec{\sigma}_1 + \vec{\sigma}_2$ ($\vec{\sigma}_i$ sind die üblichen Spinoperatoren, also in der Standarddarstellung die Paulimatrizen). Zeige

- $\rho_T := \frac{1}{24}\vec{\sigma}^2$ ist Dichteoperator für einen gemischten Zustand.
- $\rho_S := \mathbf{1} - \frac{1}{8}\vec{\sigma}^2$ ist Dichteoperator für einen reinen Zustand.
- Nach Spurbildung über die Zustände eines der beiden Spins ("Verkürzung") werden aus ρ_T und ρ_S Dichteoperatoren für gemischte Zustände. Welche physikalische Situation wird jeweils beschrieben? Wie ist die Verkürzung zu interpretieren?

Der Gesamtdrehimpuls ist $\vec{J} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$. Bekanntlich hat \mathbf{J}^2 die Eigenwerte $\hbar^2 j(j+1)$ mit $j = 0, 1$, dh σ^2 hat die Eigenwerte 0 für den Singlettzustand und 8 im 3-d Triplett-Unterraum. Damit sind $\mathbf{P}_T = \frac{1}{8}\vec{\sigma}^2$ und $\mathbf{P}_S = \mathbf{1} - \frac{1}{8}\vec{\sigma}^2$ als Projektoren auf den Triplett-Unterraum bzw auf den Singlettzustand identifiziert. Man rechnet leicht nach, daß $\mathbf{P}_S^2 = \mathbf{P}_S$, $\mathbf{P}_T^2 = \mathbf{P}_T$, Spur $\mathbf{P}_S = 1$, Spur $\mathbf{P}_T = 3$ gilt. $\rho_T = \frac{1}{3}\mathbf{P}_T = \frac{1}{24}\vec{\sigma}^2$ beschreibt also das Vorliegen eines Triplettzustandes ($j=1$), ohne daß über die 3 Einstellmöglichkeiten der z -Komponente des Gesamtspins irgend etwas bekannt ist. $\rho_S = \mathbf{P}_S = \mathbf{1} - \frac{1}{8}\vec{\sigma}^2$ beschreibt dagegen das Vorliegen des nicht entarteten Singlettzustandes ($j=0$). Partielle Spurbildung ('Verkürzung') bzgl Spin 1 führt in beiden Fällen auf den Dichteoperator $\frac{1}{2}\mathbf{1}_2$, der völlige Unkenntnis über den Zustand von Spin 2 ausdrückt:

$$\text{Spur}_1 \rho_T = \frac{1}{24} \text{Spur}_1 \overbrace{(3 \cdot \mathbf{1} + 3 \cdot \mathbf{1} + 2\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2)}^{=(\vec{\sigma}_1 + \vec{\sigma}_2)^2} = \frac{1}{24} (6 \cdot \mathbf{1}_2 + 6 \cdot \mathbf{1}_2 + 0) = \frac{1}{2} \cdot \mathbf{1}_2$$

$$\text{Spur}_1 \rho_S = \text{Spur}_1 (\mathbf{1} - 3\rho_T) = 2 \cdot \mathbf{1}_2 - \frac{3}{2} \cdot \mathbf{1}_2 = \frac{1}{2} \cdot \mathbf{1}_2$$

- d) Berechne die Dichteoperatoren in a) und b) als 4×4 -Matrizen in der Standarddarstellung (die σ_{1z} und σ_{2z} diagonalisiert), also $\langle \mu\nu | \rho_{T,S} | \mu'\nu' \rangle$ mit $\mu, \nu, \mu', \nu' = \uparrow, \downarrow$.

Hinweis: Bestätige zunächst $\left. \begin{matrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{matrix} \right\} | \uparrow \rangle = \left\{ \begin{matrix} | \downarrow \rangle \\ i | \downarrow \rangle \\ | \uparrow \rangle \end{matrix} \right\}$ und $\left. \begin{matrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{matrix} \right\} | \downarrow \rangle = \left\{ \begin{matrix} | \uparrow \rangle \\ -i | \uparrow \rangle \\ - | \downarrow \rangle \end{matrix} \right\}$ und berücksichtige bei der Berechnung von $\langle \mu\nu | \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 | \mu'\nu' \rangle$, daß der Operator $\vec{\sigma}_1$ nur auf μ, μ' und $\vec{\sigma}_2$ nur auf ν, ν' wirkt.

Bzgl der Basis $|1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$, $|2\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle$, $|3\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle$, $|4\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$ ergeben sich die folgenden Darstellungsmatrizen:

$$\langle i | \sigma_{1x} \sigma_{2x} | j \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \langle i | \sigma_{1y} \sigma_{2y} | j \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \langle i | \sigma_{1z} \sigma_{2z} | j \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

und mit $\vec{\sigma}^2 = 6 \cdot \mathbf{1} + 2\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 = 6 \cdot \mathbf{1} + 2(\sigma_{1x}\sigma_{2x} + \sigma_{1y}\sigma_{2y} + \sigma_{1z}\sigma_{2z})$ folgt

$$\rho_T = \frac{1}{24}\vec{\sigma}^2 = \frac{1}{12} \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}, \quad \rho_S = \mathbf{1} - \frac{1}{8}\vec{\sigma}^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & -2 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Alternativ kann man zunächst

$$\langle i | \sigma_{1x} | j \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \langle i | \sigma_{1y} | j \rangle = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \langle i | \sigma_{1z} | j \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

sowie

$$\langle i | \sigma_{2x} | j \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \langle i | \sigma_{2y} | j \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \langle i | \sigma_{2z} | j \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

ausrechnen und damit $\vec{\sigma}^2 = (\sigma_{1x} + \sigma_{2x})^2 + (\sigma_{1y} + \sigma_{2y})^2 + (\sigma_{1z} + \sigma_{2z})^2$ bilden.

2.2 Dichteschwankungen

N Gasmoleküle bewegen sich in einem Volumen V unabhängig voneinander. Die räumliche Verteilung sei rein zufällig.

- a) Begründe, daß die Wahrscheinlichkeit $w_N(n)$ dafür, in einem festen Teilvolumen v genau n der N Moleküle anzutreffen (es sei $n < N$, $v < V$, $p := \frac{v}{V}$, $0 < p < 1$), gegeben ist durch die Binomialverteilung $w_N(n) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}$.

Hinweis: Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich n bestimmte Moleküle in v und die restlichen $N - n$ in $V - v$ befinden, ist wegen der Zufälligkeit der Verteilung $p^n (1-p)^{N-n}$. Diese Größe ist zu multiplizieren mit der Anzahl von Möglichkeiten, n aus N Molekülen auszuwählen; dieses ist der Zahlenfaktor des x^n -Terms in

$$(x+1)^N = 1 + Nx + \frac{N(N-1)}{2}x^2 + \dots = \sum_0^N \binom{N}{n} x^n.$$

p^n ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich n bestimmte Moleküle in v aufhalten (unabhängig davon, wo die restlichen $N - n$ sind), $(1-p)^{N-n}$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die restlichen $N - n$ Moleküle außerhalb v sind, und $\binom{N}{n}$ ist die Anzahl der Möglichkeiten, die bestimmten n Moleküle aus den insgesamt N Molekülen auszuwählen. Dieser kombinatorische Faktor ist aus der Binomialformel $(x+1)^N = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} x^n$ wohlbekannt; er gibt dort die Anzahl der Möglichkeiten an, beim Ausmultiplizieren der N Faktoren $(x+1) \cdot (x+1) \cdots (x+1)$ n mal den ersten Summanden x und die restlichen Male den zweiten Summanden 1 auszuwählen.

- b) Berechne mit $w_N(n)$ aus a) die "erzeugende Funktion" $F(x) = \sum_{n=0}^N w_N(n) x^n \equiv \overline{x^n}$. Damit lassen sich in einfacher Weise die "Momente" der Verteilung $w_N(n)$, das sind die Mittelwerte der Form $\overline{n^k} \equiv \sum_n w_N(n) n^k$ ausrechnen: es ist einfach $\overline{n^k} = (x \frac{d}{dx})^k F(x)|_{x=1}$. Prüfe die Normierung und den Mittelwert der Verteilung $w_N(n)$ (nulltes und erstes Moment) und berechne das Schwankungsquadrat $(\Delta n)^2 = \overline{(n - \bar{n})^2}$.

Es ist $F(x) \equiv \sum_{n=0}^N w_N(n) x^n = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} (px)^n (1-p)^{N-n} = (px + (1-p))^N = (1 + p(x-1))^N$. Es folgt $\bar{1} = \sum_{n=0}^N w_N(n) = F(1) = 1$, $\bar{n} = (x \frac{d}{dx}) F(x)|_{x=1} = F'(1) = Np$, $\overline{n^2} = (x \frac{d}{dx})^2 F(x)|_{x=1} = F'(1) + F''(1) = Np + N(N-1)p^2$. Für das Schwankungsquadrat folgt $(\Delta n)^2 = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = Np(1-p)$.

- c) Vollziehe an der erzeugenden Funktion $F(x)$ den Grenzübergang $N \rightarrow \infty$, $p = \frac{v}{V} \rightarrow 0$ mit $\bar{n} = N \cdot p = \text{const.}$ Lies aus der Potenzreihenentwicklung dieser Funktion um $x = 0$ die "Poisson-Verteilung" $w_{\bar{n}}(n) = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^n F(x)|_{x=0} = \frac{1}{n!} e^{-\bar{n}} \bar{n}^n$ ab, die nur noch von \bar{n} als Parameter (anstelle von N und p) abhängt. Wie groß ist das Schwankungsquadrat?

Als Anwendung berechne die Wahrscheinlichkeit dafür, in einem sehr kleinen Teilvolumen $v \ll V$ zu einem bestimmten Zeitpunkt überhaupt kein Molekül vorzufinden. Wie groß darf v nur gewählt werden, wenn dieser Fall noch mit merklicher Wahrscheinlichkeit (sagen wir 1%) auftreten soll? Die Gesamtzahl der Moleküle in V sei 10^{22} .

Die erzeugende Funktion der Poissonverteilung ist

$$\lim_{\substack{p \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty \\ Np = \bar{n} = \text{const.}}} F(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{\bar{n}}{N}(x-1)\right)^N = e^{\bar{n}(x-1)}$$

Aus der Potenzreihenentwicklung der e -Funktion erhält man die Poissonverteilung $w(n)$

$$F(x) = \sum_{n=0}^{\infty} w(n)x^n = e^{-\bar{n}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\bar{n}^n}{n!} x^n \quad \Leftrightarrow \quad w(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}$$

mit der quadratischen Schwankung

$$(\Delta n)^2 = \lim_{\substack{p \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty \\ Np = \bar{n} = \text{const.}}} Np(1-p) = \bar{n}.$$

Die Poissonverteilung liefert für $n = 0$ die Wahrscheinlichkeit $w(0) = e^{-\bar{n}} \doteq .01$, damit folgt $\bar{n} = Np \approx 4.6$. Das gesuchte Teilvolumen $v = Vp$ ist also knapp fünfmal so groß wie das Volumen $\frac{V}{N}$, das einem Molekül durchschnittlich zur Verfügung steht.

- d) Wir betrachten jetzt den Grenzübergang $N \rightarrow \infty$ mit $p = \text{const.}$ Zeige, daß die Größe $\nu \equiv \frac{n-\bar{n}}{\Delta n}$ im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ 'gaussisch' verteilt ist mit Mittelwert 0 und Schwankung 1.

Hinweis: Vollziehe den Grenzübergang an dem Logarithmus von

$$\overline{x^\nu} = x^{-\bar{n}/\Delta n} \overline{\left(x^{\frac{1}{\Delta n}}\right)^n} = x^{-\bar{n}/\Delta n} \cdot F\left(x^{\frac{1}{\Delta n}}\right)$$

und zeige, daß gilt (unabhängig von p) $\overline{x^\nu} = e^{\frac{1}{2}(\ln x)^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\nu}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\nu^2} x^\nu$, woraus die Behauptung abzulesen ist.

Wir wollen zeigen

$$\begin{aligned} \overline{x^\nu} &= \lim_{N \rightarrow \infty} x^{-\bar{n}/\Delta n} \cdot F\left(x^{\frac{1}{\Delta n}}\right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[x^{-\sqrt{Np/q}} \left(1 + p\left(x^{1/\sqrt{Npq}} - 1\right)\right)^N \right] \\ &= \int d\nu x^\nu \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\nu^2}. \end{aligned}$$

Dazu entwickeln wir den Logarithmus des Inhalts der eckigen Klammer für

$$\frac{\ln x}{\sqrt{Npq}} \equiv \epsilon \ll 1$$

$$\begin{aligned} \ln[\dots] &= -Np\epsilon + N \ln(1 + p(e^\epsilon - 1)) = -Np\epsilon + Np(e^\epsilon - 1) - \frac{N}{2}p^2(e^\epsilon - 1)^2 + \dots \\ &= -Np\epsilon + Np(\epsilon + \frac{1}{2}\epsilon^2 + \dots) - \frac{N}{2}p^2(\epsilon + \frac{1}{2}\epsilon^2 + \dots)^2 + \dots \\ &= \frac{N}{2}p(1-p)\epsilon^2 + O(\epsilon^3) = \frac{1}{2}(\ln x)^2. \end{aligned}$$

Dies aber ist identisch mit dem Logarithmus von

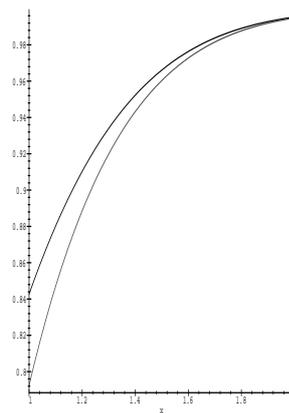
$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\nu}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\nu^2} x^\nu = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\nu}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}(\nu - \ln x)^2} \cdot e^{\frac{1}{2}(\ln x)^2} = e^{\frac{1}{2}(\ln x)^2}.$$

- e) Es sei $v = \frac{1}{2}V$. Schätze mit Hilfe der Gaußverteilung die Wahrscheinlichkeit W_N dafür ab, daß in v mehr als 51% der Moleküle vorhanden sind für $N = 10^2, = 10^4, = 10^{22}$.

Hinweis: Das normierte Integral über die Gaußfunktion, $\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-s^2} ds$ ist die 'Fehlerfunktion'. Sie findet sich in jeder besseren Formelsammlung tabelliert. Für große x ist die Entwicklung

$$1 - \Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}x} e^{-x^2} \left(1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{1 \cdot 3}{(2x^2)^2} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{(2x^2)^3} + \dots \right)$$

nützlich. In der nebenstehenden Skizze ist der erste Term dieser Entwicklung (der Klammerinhalt wird also =1 gesetzt) im Vergleich zur Fehlerfunktion (obere Kurve) dargestellt. Für $x > 2$ sind die Abweichungen schon sehr gering.



Mit $p = \frac{1}{2}$ ist $\bar{n} = \frac{N}{2}$, $\Delta n = \frac{\sqrt{N}}{2}$ und die Größe $\nu = 2\sqrt{N}(\frac{n}{N} - \frac{1}{2})$ ist gaussisch verteilt mit Mittelwert 0 und Schwankung 1. Für $\frac{n}{N} = \frac{51}{100}$ ist $\nu = \frac{\sqrt{N}}{50} := \nu_0$ und damit $W_N = \int_{\nu_0}^{\infty} \frac{d\nu}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\nu^2} = \frac{1}{2}(1 - \Phi(\frac{\nu_0}{\sqrt{2}}))$. Die Zahlenwerte sind

$$W_N = \frac{1}{2}(1 - \Phi(\frac{\sqrt{2N}}{100})) \approx \begin{cases} .42 & (N = 10^2) \\ .023 & (N = 10^4) \\ e^{-\frac{N}{5000}} & (N \sim 10^{22}) \end{cases}$$

Dies sind die Wahrscheinlichkeiten dafür, mindestens 51% der Moleküle in der linken Hälfte des Kastens anzutreffen; die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß überhaupt ein Ungleichgewicht von 51% : 49% oder größer besteht, sind doppelt so groß. Für realistische Molekülzahlen in einem makroskopischen Volumen ist die Wahrscheinlichkeit für eine solche Schwankung also extrem gering. Für $N = 100$ müßte man eigentlich noch mit der Binomialverteilung rechnen: $W_{100} = 2^{-100} \sum_{i=51}^{100} \binom{100}{i} = \frac{1}{2}(1 - \frac{1}{2^{100}} \binom{100}{50}) \approx .46$

- f) Die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen der Schwankung kann man auch ausdrücken als das Verhältnis aus $\frac{\text{Zeitdauer der Schwankung}}{\text{Wartezeit zwischen zwei Schwankungen}}$. Eine sinnvolle Abschätzung für die Zeitdauer der Schwankung liefert der Quotient $\frac{\text{Gefäßdimension } \ell}{\text{Schallgeschwindigkeit } c}$. Welche Wartezeit folgt bei 10^{22} Molekülen für das oben betrachtete Ungleichgewicht mit den Werten $\ell = 10\text{cm}$ und $c = 330\frac{\text{m}}{\text{s}}$? Welches sind die größten "realistischen" Schwankungen (die man tatsächlich ab und zu mal sieht)?
- Für die Wartezeit in Sekunden folgt $3 \cdot 10^{-4} e^{\frac{N}{5000}} \sim 10^{0.87 \cdot 10^{18}}$ – "eine so unsinnig lange Zeit, daß man sich geniert, sie hinzuschreiben" (*Richard Becker*). Ein Weltalter dauert demgegenüber nur 10 Milliarden Jahre oder $\approx 3 \cdot 10^{17}$ Sekunden. Realistische Schwankungen, zB alle 30 Sekunden: $W_N \doteq 10^{-5} = \frac{1}{2}(1 - \Phi(\frac{\nu_0}{\sqrt{2}})) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu_0}} e^{-\frac{\nu_0^2}{2}} \leftrightarrow \nu_0 \approx 4.276 = 2\sqrt{N}(\frac{n}{N} - \frac{1}{2})$. Bei einer solchen Schwankung weicht die im halben Volumen enthaltene Molekülzahl um mehr als $\approx 2.138 \cdot \sqrt{N}$ von $\frac{N}{2}$ ab. Eine auch nur doppelt so große Schwankung wird man dagegen "mit Sicherheit" nie erleben, denn mit $\nu_0 \approx 8.552$ errechnet man eine Wartezeit von $\approx 5 \cdot 10^{13}$ Sekunden ≈ 1.6 Mio Jahre.

2.3 Random Walk in einer Dimension

Wir betrachten eine Zufallsbewegung längs einer geraden Linie. Ein Teilchen bewegt sich vom Ursprung ($n = 0$) aus in aufeinanderfolgenden Schritten der Länge 1, wobei ein Schritt nach rechts mit der Wahrscheinlichkeit p , ein Schritt nach links mit der Wahrscheinlichkeit $q \equiv 1 - p$ vollzogen wird (es ist natürlich $0 \leq p, q \leq 1$). Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen nach N Schritten am Ort n zu finden, nennen wir $w(n, N, p)$.

- a) Finde durch elementare Überlegungen (ähnlich wie in Aufgabe 2.2) $w(n, N, p)$. Wie groß ist insbesondere die Wahrscheinlichkeit für eine Rückkehr an den Ursprung nach N Schritten?

Wegen $\frac{N+n}{2} \pm \frac{N-n}{2} = \begin{cases} N \\ n \end{cases}$ muß man $\frac{N+n}{2}$ Schritte nach rechts, die übrigen $\frac{N-n}{2}$ nach links wählen, um in N Schritten von 0 zum Punkt n zu kommen. Die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Aufeinanderfolge der Schritte ist $p^{\frac{N+n}{2}} q^{\frac{N-n}{2}}$, die für eine beliebige Aufeinanderfolge $w(n, N, p) = \binom{N}{\frac{N+n}{2}} p^{\frac{N+n}{2}} q^{\frac{N-n}{2}}$. Dabei wird vorausgesetzt, daß $|n| \leq N$ ist und daß N und n beide gerade bzw beide ungerade sind. Anderenfalls ist $w(n, N, p) = 0$. Die Rückkehrwahrscheinlichkeit ist (für geradzahliges N) $w(0, N, p) = \binom{N}{\frac{N}{2}} \sqrt{pq}^N$, speziell im symmetrischen Fall $p = q = \frac{1}{2}$ ist $w(0, N, .5) = 2^{-N} \binom{N}{\frac{N}{2}}$. Unter Benutzung der Stirlingformel (siehe Aufgabe 3.2b) folgt $w(0, N, .5) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$ für $N \rightarrow \infty$.

- b) Berechne explizit die erzeugende Funktion für Wege aus N Schritten

$$W_N(z) := \sum_{n=-N}^N w(n, N, p) z^n,$$

und für beliebig lange Wege,

$$W(x, z) := \sum_{N=0}^{\infty} W_N(z) x^N.$$

$$W_N(z) = \sum_{n=-N}^N \binom{N}{\frac{N+n}{2}} p^{\frac{N+n}{2}} q^{\frac{N-n}{2}} z^n = z^{-N} \sum_{\nu=0}^N \binom{N}{\nu} p^{\nu} q^{N-\nu} z^{2\nu} = \left(pz + \frac{q}{z} \right)^N$$

$$W(x, z) = \sum_{N=0}^{\infty} x^N \left(pz + \frac{q}{z} \right)^N = \left[1 - x \left(pz + \frac{q}{z} \right) \right]^{-1}$$

- c) Zeige, daß für die "Momente" der Verteilung gilt

$$\overline{n^k} := \sum_{n=-N}^N n^k w(n, N, p) = \left(z \frac{d}{dz} \right)^k W_N(z) \Big|_{z=1}$$

und berechne diese Größen explizit für $k = 0, 1, 2$. Wie hängt demnach im symmetrischen Fall $p = q = \frac{1}{2}$ die mittlere Entfernung (vom Punkt 0) von der Gesamtschrittzahl N ab?

Die allgemeine Formel für die Momente ist klar, da jede Anwendung von $\left(z \frac{d}{dz}\right)$ auf die Summanden von $W_N(z) = \sum_{n=-N}^N w(n, N, p) z^n$ einen Faktor n produziert. Mit $W_N(z) = \left(pz + \frac{q}{z}\right)^N$ folgt sofort

$$\begin{aligned}\bar{1} &= W_N(1) = 1 \\ \bar{n} &= \frac{d}{dz} W_N(z) \Big|_{z=1} = N(p - q) \\ \bar{n}^2 &= \left(z \frac{d}{dz}\right)^2 W_N(z) \Big|_{z=1} = \frac{d}{dz} \left[N(qz^{-1} + pz)^{N-1} (-qz^{-1} + pz) \right] \Big|_{z=1} \\ &= N + N(N-1)(p-q)^2 \hookrightarrow (\Delta n)^2 = \bar{n}^2 - \bar{n}^2 = N(1 - (p-q)^2)\end{aligned}$$

Für $p = q = \frac{1}{2}$ ist die mittlere Entfernung $\sqrt{\bar{n}^2} = \sqrt{N}$ (vgl Aufgabe 11.4c).

- d) Zuweilen interessiert man sich ausschließlich für Zufallswege, die nach N Schritten zum Ursprungspunkt 0 zurückkehren (evtl zum wiederholten Male). Begründe, daß die erzeugende Funktion dafür gegeben ist durch

$$W(x) := \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\omega}{2\pi} W(x, e^{i\omega}) \underset{z=e^{i\omega}}{=} \frac{1}{2\pi i} \oint_{|z|=1} \frac{dz}{z} W(x, z).$$

Das z -Integral erstreckt sich über den Einheitskreis und kann mit dem Residuensatz leicht ausgewertet werden. Wie läßt sich aus der Potenzreihenentwicklung von $W(x)$ die Anzahl der verschiedenen Wege ablesen, die in N Schritten von 0 nach 0 führen?

$$\begin{aligned}W(x, z) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n=-N}^N w(n, N, p) x^N z^n \hookrightarrow \\ \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\omega}{2\pi} W(x, e^{i\omega}) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n=-N}^N w(n, N, p) x^N \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega n}}_{\delta_{n,0}} = \sum_{\substack{N=0 \\ N \text{ gerade}}}^{\infty} w(0, N, p) x^N \\ &= \frac{1}{2\pi i} \oint_{|z|=1} \frac{dz}{z} \frac{1}{1 - x(pz + qz^{-1})} = \sum_{\substack{\text{Residuen} \\ \text{in } |z| \leq 1}} \frac{1}{z - xq - xpz^2}\end{aligned}$$

Die Pole $z_{\pm} = \frac{1}{2xp} \left(1 \pm \sqrt{1 - 4pqx^2}\right)$ liegen wg $4pq \leq 1$ und $|x| < 1$ auf der reellen Achse, davon nur z_- innerhalb des Einheitskreises \hookrightarrow

$$W(x) = \frac{-1}{xp} \frac{1}{z_- - z_+} = \frac{1}{\sqrt{1 - (2\sqrt{pq}x)^2}} = \sum_{\substack{N=0 \\ N \text{ gerade}}}^{\infty} \underbrace{\binom{N}{\frac{N}{2}} \sqrt{pq}^N}_{w(0, N, p)} x^N.$$

Für $2, 4, 6, 8, 10, \dots, N$ Schritte gibt es demnach $2, 6, 20, 70, 252, \dots, \binom{N}{\frac{N}{2}}$ verschiedene Wege von 0 nach 0, entsprechend $w(0, N, p)$ aus a).

- e) Im Kontinuumsgrenzfall liefert die Zufallsbewegung ein Modell zur Diffusion. Zunächst gilt (warum?)

$$w(na, N+1, p) = w((n-1)a, N, p) \cdot q + w((n+1)a, N, p) \cdot q,$$

wobei eine beliebige Schrittlänge a (anstelle von 1) zugrundegelegt wurde.

Wir betrachten jetzt sehr viele Schritte, die kontinuierlich in der Zeit erfolgen, indem wir $\nu t := N$ mit $\nu \rightarrow \infty$ setzen. Die Länge des Einzelschritts a wird infinitesimal klein gewählt, so daß $x := na$ zur kontinuierlichen Ortsvariablen wird. Zeige, daß man zu einer Diffusionsgleichung

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + C \frac{\partial}{\partial x} - \frac{1}{2} D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) w(x, t) = 0$$

gelangt, wenn man auch noch $p - q \rightarrow 0$ gehen läßt und $C := (p - q)\nu a$ und $D := \nu a^2$ endlich hält.

Wie lautet die Lösung der Diffusionsgleichung, wenn als Anfangsbedingung $w(x, t = 0) = \delta(x)$ vorgegeben ist und $C = 0$ gesetzt wird?

Hinweis: Beachte die formale Analogie zur Schrödingergleichung eines freien Teilchens in einer Dimension.

Ein Schritt der Länge $\Delta x = a$ erfolgt in der Zeit $\Delta t = \frac{1}{\nu}$, $\hookrightarrow w(x, t + \Delta t) = w + \frac{1}{\nu} \dot{w} + \dots = (w - aw' + \frac{1}{2} a^2 w'' + \dots)p + (w + aw' + \frac{1}{2} a^2 w'' + \dots)q \hookrightarrow \dot{w} = -Cw' + \frac{1}{2} Dw''$ mit $C := (p - q)\nu a$, $D := \nu a^2 \geq 0$. Für $C = 0$ gilt $\dot{w} = \frac{1}{2} Dw''$, was mit $D \Rightarrow \frac{\hbar}{m}$ und $t \Rightarrow it$ übergeht in eine 1-d Schrödingergleichung $i\hbar \dot{w} = -\frac{\hbar^2}{2m} w''$ in imaginärer Zeit. Mit der Anfangsbedingung $w(x, t = 0) = \delta(x)$ ist die Lösung

$$w(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{2Dt}}.$$

Mit den diskreten Variablen lautet der Exponent $-\frac{n^2}{2N}$, dh die Endpunkte n sind gaussisch verteilt mit der in c) berechneten Breite $\Delta n = \sqrt{N}$ (vgl Aufgaben 2.2d und 3.1).

3. Das thermische Gleichgewicht

Im folgenden betrachten wir konservative Systeme, also solche, deren Hamiltonoperator \mathbf{H} nicht explizit zeitabhängig ist. Wir bezeichnen Systeme als **abgeschlossen**, wenn kein Kontakt, dh keine Wechselwirkung mit der Umgebung besteht.

Ausgangspunkt der folgenden Überlegungen ist die Erfahrungstatsache

Jedes (mehr oder weniger) abgeschlossene System strebt im Laufe der Zeit einem stationären Zustand zu, dh die Erwartungswerte physikalischer Meßgrößen streben gegen zeitlich konstante Gleichgewichtswerte.

Der stationäre Makrozustand, der sich ergibt, heißt auch **Zustand des thermischen Gleichgewichts** oder **Gleichgewichtszustand**.

Natürlich enthält diese Formulierung ein Element der Unbestimmtheit: “mehr oder weniger abgeschlossen”. Tatsächlich gibt es streng abgeschlossene (=isolierte) Systeme überhaupt nicht, ausgenommen (vielleicht) das ganze Universum. Ein gewisser Wärme- bzw Energieaustausch ist nie ganz auszuschließen, insbesondere auch durch den Kontakt mit der Meßapparatur.

Das Problem ist die Bestimmung des Dichteoperators für das thermische Gleichgewicht. Für eine beliebige Observable \mathbf{A} muß gelten: $\langle \mathbf{A} \rangle(t) = \text{Spur } \mathbf{A} \boldsymbol{\rho}(t)$ ist zeitunabhängig. Dies erfordert ein zeitlich konstantes $\boldsymbol{\rho}$. Die *von-Neumann* Gleichung liefert als erste Forderung

$$0 = \left[\mathbf{H}, \boldsymbol{\rho} \right], \quad (3.1)$$

dh $\boldsymbol{\rho}$ muß Erhaltungsgröße sein.

Zweitens muß $\ln \boldsymbol{\rho}$ additiv sein, wenn statistische Unabhängigkeit beim Zusammensetzen zweier Teilsysteme zu einem Gesamtsystem vorliegt,

$$\ln \boldsymbol{\rho}_{1+2} = \ln \boldsymbol{\rho}_1 + \ln \boldsymbol{\rho}_2, \quad (3.2)$$

Beide Forderungen zusammen bedingen:

$\ln \boldsymbol{\rho}$ ist eine Linearkombination aller möglichen Erhaltungsgrößen \mathbf{F}_i , $i = 1, 2, \dots, k$, die bei statistischer Unabhängigkeit additiv sind.

Dabei bezeichnen wir mit \mathbf{F} den Operator, mit F den Erwartungswert.

Eine “nullte” Erhaltungsgröße ist das Volumen V des Systems (\mathbf{H} bezieht sich immer auf ein festes Volumen: $\mathbf{H} = \mathbf{H}_V$). Das Volumen ist streng additiv beim Zusammensetzen, auch wenn statistische Unabhängigkeit zwischen den Teilsystemen nicht vorliegt

$$V_{1+2} = V_1 + V_2 .$$

Eine erste Erhaltungsgröße ist \mathbf{H} selbst. \mathbf{H} ist additiv bei statistischer Unabhängigkeit

$$\mathbf{H}_{1+2} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 .$$

Beachte: $\mathbf{H}^2, \mathbf{H}^3, \dots$, allgemein jede nichtlineare Funktion von \mathbf{H} ist erhalten, aber nicht additiv. Der Energienullpunkt ist dabei so gewählt, daß $\langle \mathbf{H} \rangle = 0$ ist, wenn kein Teilchen vorhanden ist.

Neben $\mathbf{H} \equiv \mathbf{F}_1$ seien $\mathbf{F}_2, \dots, \mathbf{F}_k$ weitere Erhaltungsgrößen mit

$$0 = \left[\mathbf{H}, \mathbf{F}_i \right], \quad \mathbf{F}_{1+2} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 \quad (1, 2 = \text{unabhängige Teilsysteme}).$$

Es folgt

$$\ln \rho = aV + \sum_{i=1}^k \lambda_i \mathbf{F}_i \quad (3.3)$$

bzw – wir bezeichnen den gefundenen Dichteoperator mit ρ_g –

$$\rho_g = \frac{1}{Z_g} e^{\sum_{i=1}^k \lambda_i \mathbf{F}_i} . \quad (3.4)$$

Die reellen Parameter λ_i sind frei wählbar, außer der Einschränkung, daß $\text{Spur } e^{\sum_{i=1}^k \lambda_i \mathbf{F}_i}$ existieren muß (zur Bedeutung siehe unten). Wegen $\text{Spur } \rho_g = 1$ folgt

$$Z_g = e^{-aV} = \text{Spur } e^{\sum_{i=1}^k \lambda_i \mathbf{F}_i} . \quad (3.5)$$

Definition: Der Dichteoperator ρ_g (3.4) ist der Dichteoperator der (allgemeinen) **großkanonischen Gesamtheit**. Z_g heißt **großkanonische Zustandssumme**.

Die physikalischen Meßgrößen hängen ab von der Größe des Systems dh von der Anzahl der Freiheitsgrade bzw der Teilchenzahl N bzw dem Volumen; so ist zB $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{V,N}$. Hingegen sind die “Felder” λ_i unabhängig von der Systemgröße, ebenso der Parameter a in (3.3). Wir bezeichnen solche Größen als **intensive Variablen**.

In der großkanonischen Gesamtheit sind die Mittelwerte der Erhaltungsgrößen

$$F_i \equiv F_i(\lambda_i) \equiv \langle \mathbf{F}_i \rangle = \text{Spur } \rho_{\mathbf{g}} \mathbf{F}_i = \frac{\text{Spur } e^{\sum_{i=1}^k \lambda_i \mathbf{F}_i} \mathbf{F}_i}{\text{Spur } e^{\sum_{i=1}^k \lambda_i \mathbf{F}_i}}. \quad (3.6)$$

Es folgt

$$F_i = \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln Z_{\mathbf{g}}, \quad (3.7)$$

eine nützliche Beziehung. Es besteht eine Reziprozität zwischen den Meßgrößen F_i und den zugeordneten intensiven Feldern λ_i . Wir vermerken: $\rho_{\mathbf{g}}$ und $Z_{\mathbf{g}}$ sind Funktionen der intensiven Größen λ_i und des Volumens,

$$\rho_{\mathbf{g}} = \rho_{\mathbf{g}}(\lambda_i, V), \quad Z_{\mathbf{g}} = Z_{\mathbf{g}}(\lambda_i, V). \quad (3.8)$$

Aus der Quantenmechanik wissen wir, daß Erhaltungsgrößen als Folge von Invarianzeigenschaften von \mathbf{H} unter Symmetrietransformationen auftreten. Abgesehen von Spezialfällen, die gesondert zu betrachten wären, haben wir in der Praxis nur die Erhaltungsgrößen

1. Gesamtenergie \mathbf{H}
2. Gesamtteilchenzahl \mathbf{N} mit Eigenwerten $N = 1, 2, \dots$

Damit beschränken wir uns zunächst auf ein **einkomponentiges System**, dh ein System mit nur einer Teilchensorte. Die (spätere) Verallgemeinerung auf mehrere Teilchensorten mit $\mathbf{N}_1, \mathbf{N}_2, \dots, \mathbf{N}_r$ ist einfach. Von

3. Gesamtimpuls $\vec{\mathbf{P}}$
4. Gesamtdrehimpuls $\vec{\mathbf{M}}$

können wir absehen, wenn wir Systeme betrachten, die im Laborsystem keine Translations- oder Rotationsbewegung als Ganzes ausführen, $\vec{\mathbf{P}} = 0$, $\vec{\mathbf{M}} = 0$. Als (nullte) Erhaltungsgröße kann man noch das Volumen ansehen.

Die Meßgrößen \mathbf{F}_i in (3.4) nehmen keine scharfen Werte F_i (die quantenmechanischen Eigenwerte) an, sondern es gilt nur (3.6): $F_i = \langle \mathbf{F}_i \rangle$. Das heißt, die großkanonische Gesamtheit enthält Mikrozustände mit unterschiedlichen Eigenwerten der Erhaltungsgrößen \mathbf{F}_i , zB der Energie \mathbf{H} . In dieser Gesamtheit ist also das System **offen** bezüglich des Austauschs der Erhaltungsgrößen mit der Umgebung. Beispielsweise ist Energie-, Wärme- oder Teilchenaustausch möglich.

Wir können uns jedoch auch auf den Standpunkt stellen, daß bei hinreichend guter Isolierung (vollkommene Isolierung ist unerreichbar) ein merklicher Austausch für die ersten l der k Erhaltungsgrößen praktisch unterbunden wird, der Operator \mathbf{F}_i für $i = 1, 2, \dots, l$ also nur einen Eigenwert F_i annehmen kann. Im Ensemble sollten dann auch nur Mikrozustände mit diesem festen Wert von F_i vertreten sein. Ausgehend von (3.4) erhalten wir durch "Verkleinerung" des großkanonischen Ensembles die sogenannten (allgemeinen) kanonischen Gesamtheiten durch Hinzufügung von δ -Funktionen $\delta(\mathbf{F}_i - F_i)$ für $i = 1, 2, \dots, l$ mit $1 \leq l \leq k$

$$\rho_{k,l} = \alpha \rho_g \cdot \delta(\mathbf{F}_1 - F_1) \cdots \delta(\mathbf{F}_l - F_l).$$

Wegen der δ -Funktionen können die $\mathbf{F}_1, \dots, \mathbf{F}_l$ in ρ_g durch die Zahlenwerte F_1, \dots, F_l ersetzt und dann in den Normierungsfaktor α absorbiert werden. Wir erhalten den Dichteoperator $\rho_{k,l}$ der kanonischen Gesamtheiten

$$\rho_{k,l} = \frac{1}{Z_{k,l}} \prod_{i=1}^l \delta(\mathbf{F}_i - F_i) \cdot e^{\sum_{i=l+1}^k \lambda_i \mathbf{F}_i} \quad (3.9)$$

mit der kanonischen Zustandssumme

$$Z_{k,l} = \text{Spur} \left\{ \prod_{i=1}^l \delta(\mathbf{F}_i - F_i) \cdot e^{\sum_{i=l+1}^k \lambda_i \mathbf{F}_i} \right\}. \quad (3.10)$$

Den Grenzfall $l = k$, in dem alle Meßgrößen scharf sind, bezeichnen wir als (allgemeine) mikrokanonische Gesamtheit mit

$$\rho_m = \frac{1}{Z_m} \prod_{i=1}^l \delta(\mathbf{F}_i - F_i), \quad Z_m = \text{Spur} \prod_{i=1}^l \delta(\mathbf{F}_i - F_i). \quad (3.11)$$

Der allgemeine kanonische Dichteoperator (3.9) und die zugehörige Zustandssumme (3.10) sind Funktionen der $k - l$ intensiven Felder λ_i und der **extensiven** Meßgrößen F_1, F_2, \dots, F_l

$$\begin{aligned} \rho_{k,l} &= \rho_{k,l}(F_1, F_2, \dots, F_l, \lambda_{l+1}, \dots, \lambda_k; V) \\ Z_{k,l} &= Z_{k,l}(F_1, F_2, \dots, F_l, \lambda_{l+1}, \dots, \lambda_k; V) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Eine Größe A heißt **extensiv**, wenn für eine makroskopische ($N \sim 10^{23}$) Anzahl von Teilchen bzw Freiheitsgraden gilt

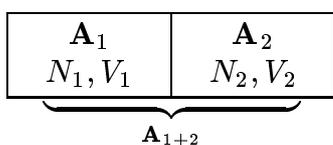
$$A \sim O(N), \quad \text{dh} \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} A(N) = a = \text{endlich}, \quad (3.13)$$

dh pro Teilchen bzw Freiheitsgrad soll die Größe A einen nichtverschwindenden endlichen Wert a haben. Die extensiven Meßgrößen wachsen also proportional mit der Systemgröße an. Konkret sollen zB

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N}{V} := n, \text{ die Teilchendichte und } \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{E}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle \mathbf{H} \rangle}{N} := e, \text{ die Energiedichte}$$

endlich sein; nur solche Systeme werden im folgenden behandelt. Mit $N \rightarrow \infty$ muß auch immer $V \rightarrow \infty$ gehen. Dementsprechend sind "Dichten" auch, oder sogar meistens, auf das Volumen bezogen.

Es entsprechen sich additive Größen \iff extensive Meßwerte.



Verdoppelung eines Systems:

$$V_1 = V_2 = V \iff V_{1+2} = 2V$$

$$N_1 = \langle \mathbf{N}_1 \rangle, N_2 = \langle \mathbf{N}_2 \rangle \iff \langle \mathbf{N}_{1+2} \rangle = N_1 + N_2$$

Für eine additive Meßgröße \mathbf{A} mit $\mathbf{A}_{1+2} = \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2$ folgt für den Wert pro Teilchen

$$|a| = \left| \frac{\langle \mathbf{A}_{1+2} \rangle}{V_{1+2}} \right| = \left| \frac{\langle \mathbf{A}_1 \rangle + \langle \mathbf{A}_2 \rangle}{2V} \right| = \left| \frac{1}{2}(a_1 + a_2) \right| \leq \max(|a_1|, |a_2|).$$

Der Wert pro Teilchen bleibt endlich bei Verdopplung bzw unbegrenzter Vergrößerung des Systems, also auch im Limes $V \rightarrow \infty$.

Speziell gilt für die Energie

$$\mathbf{H}_{1+2} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 + \mathbf{W}_{12} \iff \frac{\langle \mathbf{H}_{1+2} \rangle}{V_{1+2}} = \frac{\langle \mathbf{H}_1 \rangle}{2V} + \frac{\langle \mathbf{H}_2 \rangle}{2V} + \frac{\langle \mathbf{W}_{1+2} \rangle}{2V}.$$

Da die Wechselwirkungen in \mathbf{W}_{1+2} nur innerhalb endlicher Reichweite entlang der Trennfläche $F \propto V^{\frac{2}{3}}$ von Null verschieden sind, ist $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\langle \mathbf{W}_{1+2} \rangle}{2V} \propto \lim_{V \rightarrow \infty} V^{-\frac{1}{3}} = 0$. Die Energie ist also additiv bis auf subextensive Terme, die im thermodynamischen Limes wegfallen.

Fazit: Die verschiedenen Gesamtheiten (3.4), (3.9), (3.11) beschreiben alle das thermische Gleichgewicht. Der Unterschied besteht darin, daß die Systeme in verschiedener Weise offen bzw abgeschlossen sind bezüglich des Austausches von Erhaltungsgrößen. Bei Offenheit können wir Schwankungserscheinungen beschreiben. In diesem Sinne ist die großkanonische Gesamtheit die "beste", da "flexibelste".

In der Praxis treten nur \mathbf{H} und \mathbf{N} neben V als Erhaltungsgrößen auf. Wir besprechen daher im folgenden diese konkreten Fälle.



3.1 Zentraler Grenzwertsatz

Eine Zufallsvariable X unterliege einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(x)$, die endliche Werte für Mittelwert $\bar{x} = \int xw(x)dx$ und Schwankung $\Delta^2 = \int (x - \bar{x})^2 w(x)dx$ ergibt. Aus N gleichartigen Zufallsvariablen X_1, X_2, \dots, X_N bilden wir $Y = \frac{1}{N}(X_1 + X_2 + \dots + X_N)$ als neue Zufallsvariable und fragen nach deren Wahrscheinlichkeitsverteilung. Ausgangspunkt ist die Wahrscheinlichkeit $\prod_{n=1}^N w(x_n)dx_n$ dafür, daß X_1 im Intervall $(x_1, x_1 + dx_1)$, X_2 im Intervall $(x_2, x_2 + dx_2)$ usw. liegt.

- a) Berechne Mittelwert und Schwankung von Y . Diskutiere das Ergebnis.

$$\text{Mittelwert: } \bar{y} = \int dx_1 \dots dx_n w(x_1) \dots w(x_n) \frac{1}{N}(x_1 + x_2 + \dots + x_N) = \bar{x}$$

quadratisches Mittel:

$$\overline{y^2} = \int dx_1 \dots dx_n w(x_1) \dots w(x_n) \frac{1}{N^2}(x_1 + x_2 + \dots + x_N)^2 = \frac{1}{N}\overline{x^2} + \frac{N-1}{N}\bar{x}^2,$$

$$\text{damit Schwankungsquadrat: } (\Delta y)^2 = \overline{y^2} - \bar{y}^2 = \frac{1}{N}(\overline{x^2} - \bar{x}^2) = \frac{1}{N}(\Delta x)^2.$$

Merkregel: $y = \bar{x} \pm \frac{1}{\sqrt{N}}\Delta x$, bei der Mittelung verkleinert sich die Schwankung um den Faktor $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Zwei Beispiele:

1. Um (zufällige) Meßfehler auf ein Zehntel zu reduzieren, muß man die Zahl der Messungen verhundertfachen.
2. In der Statistischen Physik betrachtet man 10^{22} Teilchen; die relativen Schwankungen sind typischerweise von der Größenordnung 10^{-11} .

- b) Wie groß sind Mittelwert und Schwankung von $Z := NY = X_1 + X_2 + \dots + X_N$?

$$\text{Mittelwert: } \bar{z} = N\bar{x}, \text{ Schwankungsquadrat: } (\Delta z)^2 = N(\Delta x)^2.$$

Merkregel: $z = N\bar{x} \pm \sqrt{N}\Delta x$, bei der Summation vergrößert sich die Schwankung nur um den Faktor \sqrt{N} .

- c) Zur Ableitung des Zentralen Grenzwertsatzes betrachte die erzeugende Funktion $\Phi(t) = \overline{e^{itY}} = \int e^{ity} W(y)dy$. Zeige zunächst $\Phi(t) = [\varphi(\frac{t}{N})]^N$ mit $\varphi(t) = \overline{e^{itX}}$ und entwickle dann $\ln \Phi$ nach fallenden Potenzen von N . Die gesuchte Verteilung $W(y)$ ergibt sich als Fouriertransformierte von $\Phi(t)$.

Erzeugende Funktion:

$$\Phi(t) = \overline{e^{itY}} = \int dx_1 \dots dx_n w(x_1) \dots w(x_n) e^{i\frac{t}{N}(x_1 + x_2 + \dots + x_N)} = \left[\int dx w(x) e^{i\frac{t}{N}x} \right]^N = [\varphi(\frac{t}{N})]^N \text{ mit } \varphi(t) = \overline{e^{itX}}. \text{ Mit } \varphi(0) = 1, \varphi'(0) = i\bar{x}, \varphi''(0) = -\overline{x^2} \text{ rechne}$$

$$\begin{aligned} \ln \Phi &= N \ln \varphi\left(\frac{t}{N}\right) = N \ln(\varphi(0) + \frac{t}{N}\varphi'(0) + \frac{t^2}{2N^2}\varphi''(0) + \dots) \\ &= N \ln\left(1 + \frac{it}{N}\bar{x} - \frac{t^2}{2N^2}\overline{x^2} + \dots\right) \\ &= N \left(\frac{it}{N}\bar{x} - \frac{t^2}{2N^2}\overline{x^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{it}{N}\bar{x} - \frac{t^2}{2N^2}\overline{x^2}\right)^2 + \dots \right) \\ &= it\bar{x} - \frac{t^2}{2N}(\Delta x)^2 + O\left(\frac{1}{N^2}\right). \end{aligned}$$

Damit folgt $W(y) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-ity} e^{it\bar{x} - \frac{t^2}{2} \frac{(\Delta x)^2}{N}} dt = \sqrt{\frac{N}{2\pi(\Delta x)^2}} e^{-\frac{N}{2(\Delta x)^2}(y-\bar{y})^2}$. Das Schwankungsquadrat ist $(\Delta y)^2 = \int dy W(y)(y-\bar{y})^2 = \frac{1}{N}(\Delta x)^2$, in Übereinstimmung mit a).

3.2 Stirling-Formel, Sattelpunktsintegration

- a) Die Gammafunktion ist für $\Re[z] > 0$ definiert durch $\Gamma(z + 1) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^z$. Zeige, daß daraus die Funktionalgleichung $\Gamma(z + 1) = z \cdot \Gamma(z)$ sowie $\Gamma(1) = 1$ folgt. Damit ist $\Gamma(n + 1) = n!$ für $n = 1, 2, 3, \dots$

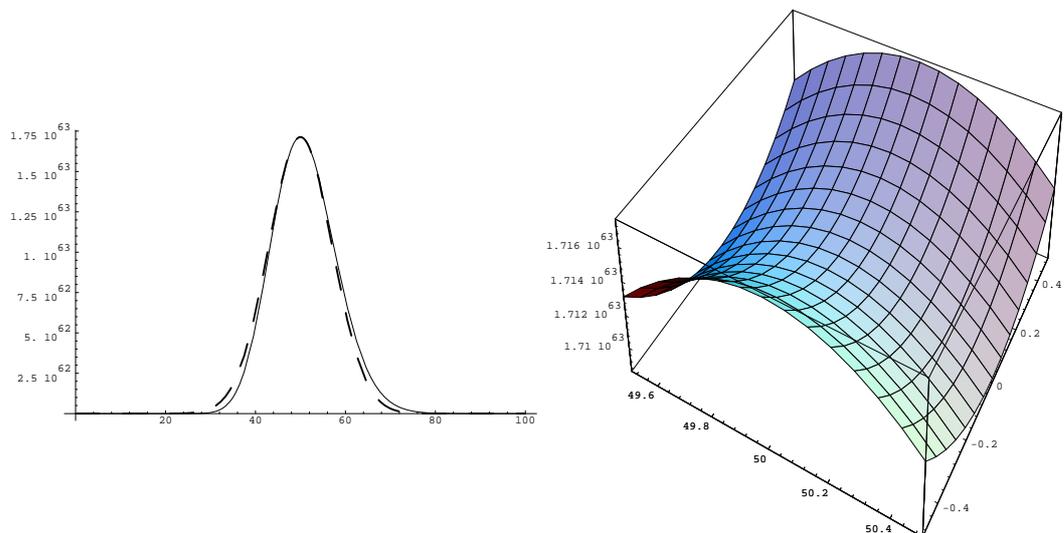
Partielle Integration liefert für $n > 0$

$$\Gamma(n + 1) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^n = -e^{-t} t^n \Big|_0^\infty + \int_0^\infty dt e^{-t} n t^{n-1} = n \Gamma(n).$$

Ferner ist $\Gamma(1) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^0 = 1$. Damit ist $\Gamma(n) = (n - 1)!$ für $n = 1, 2, 3, \dots$

- b) Die Taylorentwicklung des Exponenten von $e^{-t} t^n = e^{-t+n \ln t}$ um das Maximum bei $t = n$ lautet $-t + n \ln t \approx -n + n \ln n - \frac{1}{2n}(t - n)^2 + \frac{1}{3n^2}(t - n)^3 \dots$. Für $n \gg 1$ hat der Integrand $e^{-t} t^n$ demnach ein scharfes Maximum mit einer relativen Breite $\frac{\Delta t}{t} \sim \frac{1}{\sqrt{n}}$; in der komplexen t -Ebene befindet sich bei $t = n$ ein Sattelpunkt. Die untenstehenden Skizzen zeigen als Beispiel die Funktion $e^{-t} t^{50}$ über der reellen Achse im Intervall $0 \leq t \leq 100$ (linkes Bild) bzw den Absolutbetrag der komplexwertigen Funktion über dem Gebiet $49.5 < \Re[t] < 50.5, -.5 < \Im[t] < .5$ (rechtes Bild, die reelle Achse verläuft von links nach rechts, die imaginäre von vorn nach hinten). Für große n kommt es in dem Integral $\Gamma(n + 1) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^n$ nur auf die Umgebung der Stelle $t = n$ an. Man erhält dann eine gute Näherung für die Gammafunktion, wenn man in dem Integral $n! = \int_0^\infty dt \exp(-t + n \ln t)$ den Exponenten um $t = n$ bis zum quadratischen Term entwickelt [†] und die untere Integrationsgrenze durch $-\infty$ ersetzt. Gewinne auf diese Weise die *Stirling-Formel*

$$\Gamma(n + 1) = n! \approx \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}.$$



Lage des Maximums: $\frac{d}{dt}(e^{-t} t^n) \stackrel{!}{=} 0 \Leftrightarrow t_{\max} = n$. Entwickle $\ln(e^{-t} t^n)$ um t_{\max} :

[†] der entsprechende Funktionsgraph ist in der linken Skizze gestrichelt zu sehen

$$\ln(e^{-t}t^n) = -n + n \ln n - \frac{(t-n)^2}{2n} + O((t-n)^3).$$

Damit

$$\Gamma(n+1) \approx \int_0^\infty dt \exp(-n + n \ln n - \frac{(t-n)^2}{2n}) = e^{-n} n^n \int_{-n}^\infty d\tau e^{-\tau^2/2n}.$$

Im letzten Integral trägt nur ein Bereich der Breite \sqrt{n} bei. Deshalb kann für $n \gg 1$ die untere Grenze durch $-\infty$ ersetzt werden, womit als Wert der Faktor $\sqrt{2\pi n}$ in der Stirlingformel folgt.

Zahlenbeispiel:

$$\Gamma(51) = 3.04140932 \dots \cdot 10^{64}, \text{ Stirling-Formel: } 50^{50} e^{-50} \sqrt{2\pi \cdot 50} \approx 3.03634 \cdot 10^{64},$$

$$\text{Differenz: } \Delta = \Gamma(51) - 50^{50} e^{-50} \sqrt{2\pi \cdot 50} \approx 5.06473 \cdot 10^{61} \text{ (ziemlich groß!),}$$

$$\text{relativer Fehler: } \frac{\Delta}{\Gamma(51)} \approx 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ (schon ziemlich klein!)}$$

Bei Anwendungen in der Statistischen Physik ist in der Regel $n = \text{Teilchenzahl} \sim 10^{22}$ und $\ln n!$ wird mit physikalischen Größen in Verbindung gebracht (zB mit der Entropie). Mit der Stirlingformel erhält man $\ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln n + \dots$. Berechnet man diese Größe pro Teilchen, also $\frac{\ln n!}{n}$, so fällt im Limes $n \rightarrow \infty$ der Term $\frac{\ln n}{n}$ weg, dh schon der Faktor \sqrt{n} in der Stirlingformel ist entbehrlich (erst recht $\sqrt{2\pi}$). Für $n \sim 10^{22}$ besteht zwischen $\sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}$ und $n^n e^{-n}$ praktisch kein Unterschied. Diese letzte Näherung erhält man auch ganz elementar mit $\ln n! = \sum_{\nu=1}^n \ln \nu \approx \int_1^n \ln x dx = (x \ln x - x)|_1^n = n \ln n - n$, oder indem man – etwas brutal – das Integral $n! = \int_0^\infty dt e^{-t} t^n$ durch den Maximalwert des Integranden approximiert.

c) Zeige, daß für halbzahliges positives Argument der Gammafunktion gilt

$$\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots n}{\sqrt{2}^n} \equiv \sqrt{\frac{\pi}{2^{n+1}}} n!! \quad (n \text{ ungerade})$$

Die ‘‘Doppelfakultät’’ ist für ungeradzahliges n definiert durch $n!! := 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots n$. Zu berechnen ist $\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) = \int_0^\infty dt e^{-t} \sqrt{t}^n = 2 \int_0^\infty ds e^{-s^2} s^{n+1}$ mit ungeradzahligem n . Wir berechnen zunächst das Flächenintegral

$$\left(\int_{-\infty}^\infty dx e^{-x^2}\right)^2 = \int_{-\infty}^\infty dx e^{-x^2} \int_{-\infty}^\infty dy e^{-y^2} = \int_0^\infty 2\pi r dr e^{-r^2} = \pi \int_0^\infty ds e^{-s} = \pi.$$

Durch Variablensubstitution erhält man $\int_{-\infty}^\infty dx e^{-a^2 x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a^2}}$ mit reellem a . Durch fortgesetztes Differenzieren nach a^2 an der Stelle $a = 1$ entstehen die gesuchten Werte der Gammafunktion; mit $n = 2k - 1$, $k = 1, 2, 3, \dots$ ist

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) &= 2 \int_0^\infty ds e^{-s^2} s^{2k} = 2 \frac{\partial^k}{\partial (-a^2)^k} \int_0^\infty ds e^{-a^2 s^2} \Big|_{a=1} \\ &= (-1)^k \frac{\partial^k}{\partial (a^2)^k} \sqrt{\frac{\pi}{a^2}} \Big|_{a=1} = \sqrt{\pi} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \dots \frac{2k-1}{2} = \sqrt{\pi} \frac{n!!}{2^k} = \sqrt{\frac{\pi}{2^{n+1}}} n!! \end{aligned}$$

d) Zeige, daß das Volumen V_N der N -dimensionalen Einheitskugel gegeben ist durch $\frac{\sqrt{\pi}^N}{N!}$. Zum Beweis benutze die Tatsache, daß das N -dimensionale Gaußintegral einerseits faktorisiert

$$\int_{-\infty}^\infty dx_1 dx_2 \dots dx_N e^{-x_1^2 - x_2^2 - \dots - x_N^2} = \int_{-\infty}^\infty dx_1 e^{-x_1^2} \int_{-\infty}^\infty dx_2 e^{-x_2^2} \dots \int_{-\infty}^\infty dx_N e^{-x_N^2} = \sqrt{\pi}^N$$

andererseits durch die Oberfläche O_N der N -dimensionalen Einheitskugel ausgedrückt werden kann als $O_N \int_0^\infty dr r^{N-1} e^{-r^2}$.

Das N -dimensionale Gaußintegral ist

$$\sqrt{\pi}^N = O_N \int_0^\infty dr r^{N-1} e^{-r^2} = \frac{1}{2} O_N \int_0^\infty ds s^{\frac{N}{2}-1} e^{-s} = \frac{1}{2} O_N \Gamma\left(\frac{N}{2}\right).$$

Das Volumen der N -dimensionalen Einheitskugel ist demnach

$$V_N = O_N \int_0^1 dr r^{N-1} = \frac{1}{N} O_N = \frac{2}{N} \frac{\sqrt{\pi}^N}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} = \frac{\sqrt{\pi}^N}{\frac{N}{2}!}.$$

4. Mikrokanonische Gesamtheit

V , \mathbf{N} , \mathbf{H} sind fest; \mathbf{H} ist Hamiltonoperator für festes V und N , also $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{V,N}$. Anstelle von (3.1) haben wir als Dichteoperator

$$\rho_m = \frac{1}{Z_m} \delta(E - \mathbf{H}) \quad \text{mit} \quad Z_m = \text{Spur} \delta(E - \mathbf{H}). \quad (4.1)$$

Die Gesamtheit umfaßt alle Mikrozustände gleicher Energie E mit gleicher Wahrscheinlichkeit. ρ_m und Z_m hängen von E , V , N ab

$$\rho_m = \rho_m(E, V, N), \quad Z_m = Z_m(E, V, N), \quad (4.2)$$

denn V und N sind implizit in \mathbf{H} enthalten. Es treten also die 3 extensiven Größen E , V und N als Variable auf.

Bezeichnen wir mit $\Phi(E)$ die Anzahl der stationären Zustände $|n\rangle$ mit Energieeigenwerten $E_n \leq E$, also

$$\Phi(E) = \sum_{\text{Zustände } n} \Theta(E - E_n), \quad \Theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases},$$

oder, mit $\sum_n \Theta(E - E_n) = \sum_n \langle n | \Theta(E - \mathbf{H}) | n \rangle$,

$$\Phi(E) = \text{Spur} \Theta(E - \mathbf{H}), \quad (4.3)$$

so ist die Zustandsdichte $\Omega(E)$ definiert durch

$$\Omega(E) = \lim_{dE \rightarrow 0} \frac{\Phi(E + dE) - \Phi(E)}{dE} = \Phi'(E) = \text{Spur} \delta(E - \mathbf{H}). \quad (4.4)$$

$\Omega(E)dE$ ist die Anzahl von Zuständen mit Energien zwischen E und $E + dE$. Durch Vergleich mit (4.1) erkennen wir

$$\Omega(E) = Z_m(E, V, N).$$

Da \mathbf{H} und \mathbf{N} fest sind, haben wir

$$\langle \mathbf{H} \rangle = E, \quad \langle \mathbf{H}^2 \rangle = E^2, \quad \langle \mathbf{N} \rangle = N, \quad \langle \mathbf{N}^2 \rangle = N^2$$

und damit verschwindende Schwankungen $(\Delta \mathbf{H})^2 = (\Delta \mathbf{N})^2 = 0$.

5. Die Kanonische Gesamtheit

Als eigentliche **kanonische Gesamtheit** bezeichnet man das Ensemble, in dem das System nur bezüglich \mathbf{H} offen ist. V und N haben feste Werte, damit hat auch die Teilchendichte $n := \frac{N}{V}$ einen festen endlichen, nichtverschwindenden Wert. Wieder enthält der Hamiltonoperator \mathbf{H} die Variablen V und N . Der **kanonische Dichteoperator** ist

$$\rho_k = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta \mathbf{H}} = \rho_k(\beta, V, N) \quad (5.1)$$

(von (3.9) ausgehend setzt man $\lambda_H = -\beta$). Die **kanonische Zustandssumme** ist

$$Z_k(\beta, V, N) = \text{Spur } e^{-\beta \mathbf{H}}. \quad (5.2)$$

Die kanonische Gesamtheit hat also 2 extensive Variable, nämlich V und N . Anstelle von E tritt das intensive Feld β . Die kanonische Gesamtheit gestattet einen Energieaustausch des Systems mit der Umgebung, dh es treten auch Energieschwankungen auf.

Die mittlere Energie ist

$$\langle \mathbf{H} \rangle = E = E(\beta, V, N) = \frac{1}{Z_k} \text{Spur } \mathbf{H} e^{-\beta \mathbf{H}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k. \quad (5.3)$$

β legt also die mittlere Energie fest. Umgekehrt kann man β als durch E festgelegt auffassen, dh

$$\beta = \beta(E, V, N) \quad (5.4)$$

durch Umkehrung von (5.3). Das ist möglich, weil die Energie mit wachsendem β monoton abnimmt

$$\frac{dE}{d\beta} = -\frac{1}{Z_k} \text{Spur } \mathbf{H}^2 e^{-\beta \mathbf{H}} - \frac{\partial Z_k}{\partial \beta} \frac{1}{Z_k^2} \text{Spur } e^{-\beta \mathbf{H}} \mathbf{H} = -\langle \mathbf{H}^2 \rangle + \langle \mathbf{H} \rangle^2 = -(\Delta \mathbf{H})^2 < 0. \quad (5.5)$$

Definition:

$$\text{Temperatur } T = \frac{1}{k_B \beta}, \quad k_B = 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{°K}} \quad (5.6)$$

Über (5.4) ist die Temperatur rein mechanisch definiert: $T = T(E, V, N)$. k_B tritt nur aus historischen Gründen auf, da man T in °K (Gasthermometer) vor der Statistischen Physik eingeführt hatte. An sich ist k_B völlig überflüssig, da man T in erg bzw Joule – Einheiten messen könnte. k_B ist daher keine Fundamentalkonstante wie c oder \hbar .

Die **Energieverteilung** in der kanonischen Gesamtheit ist

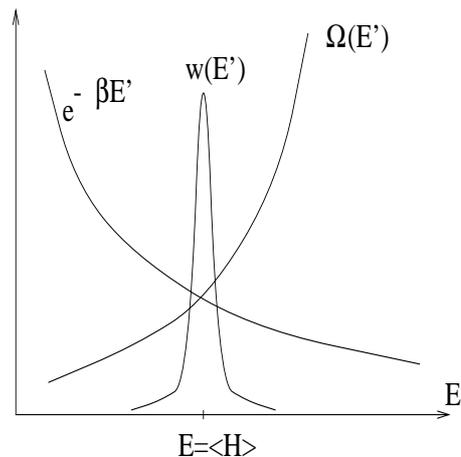
$$\begin{aligned}
 w_H(E) &= \langle \delta(E - \mathbf{H}) \rangle_{\text{kanonisch}} = \frac{1}{Z_k} \text{Spur } e^{-\beta \mathbf{H}} \delta(E - \mathbf{H}) \\
 &= \frac{1}{Z_k} e^{-\beta E} \text{Spur } \delta(E - \mathbf{H}) \stackrel{4.4}{=} \frac{1}{Z_k} e^{-\beta E} \Omega(E)
 \end{aligned}$$

Damit: $E = \langle \mathbf{H} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dE' E' w_H(E')$.

Nun gilt: E ist extensiv, $E \sim O(N) \leftrightarrow \frac{dE}{d\beta} \sim O(N)$, ist also ebenfalls extensiv.

Wegen (5.5) ist $(\Delta \mathbf{H})^2 \sim O(N) \leftrightarrow \frac{\Delta \mathbf{H}}{\langle \mathbf{H} \rangle} = O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \rightarrow 0$ für große N .

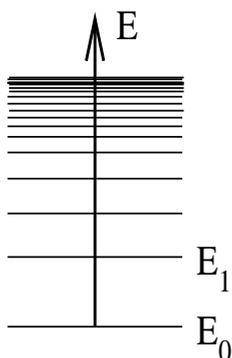
Das bedeutet, daß zwar die Energie schwankt, daß aber die Verteilung $w_H(E)$ für große Systeme ein sehr scharfes Maximum haben muß mit einer relativen Breite, die für $N \rightarrow \infty$ verschwindet. Der Grund dafür ist, daß die Zustandsdichte $\Omega(E)$ ungeheuer schnell anwächst mit E . Dann kann der Mittelwert $E = \langle \mathbf{H} \rangle$ durch den wahrscheinlichsten Wert E_m (Maximalstelle von $w(E)$) ersetzt werden.



Da Z_k unabhängig von E ist, folgt aus $0 = \frac{dw}{dE}$

$$\beta = \beta(E) = \frac{\Omega'(E)}{\Omega(E)} = \frac{d}{dE} \ln \Omega(E). \tag{5.6}$$

β bzw die Temperatur T ist damit auf die Zustandsdichte zurückgeführt.



Typisches Energiespektrum für realistische große Systeme:

- a) das Spektrum ist nach unten beschränkt, dh es existiert ein kleinster Eigenwert $E_0 = \text{Grundzustandsenergie}$.
- b) das Spektrum ist nach oben (für $E \rightarrow \infty$) unbeschränkt, wobei die Zustandsdichte stark zunimmt.

Da β intensiv ist, muß wegen (5.6) $\ln \Omega(E) \sim O(N)$, dh extensiv sein. Daher

$$\Omega(E, V, N) = [\omega(e, n)]^N. \tag{5.7}$$

Hier ist ω eine Funktion der intensiven Variablen $e := \frac{E}{N}$ und $n := \frac{V}{N}$ und damit selbst intensiv.

Ω wächst also mit der Systemgröße ($N \rightarrow \infty$) ungeheuer stark (exponentiell) an.

Damit $Z_k = \text{Spur } e^{-\beta \mathbf{H}} = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}}$ existiert, muß

$$\beta > 0, \quad \text{dh } T \geq 0 \quad \text{sein.} \quad (5.8)$$

Die Temperatur ist also eine positive Größe.

Allerdings gibt es Systeme (zB Spinsysteme, ohne kinetische Energie), deren Energiespektrum auch nach oben beschränkt ist. Für diese ist auch $\beta < 0$, also $T < 0$, möglich, dh negative Temperaturen (siehe Aufgabe 5.3).

In der Praxis ist die mathematische Handhabung des kanonischen Dichteoperators $\frac{1}{Z_k} e^{-\beta \mathbf{H}}$ einfacher als die des mikrokanonischen $\frac{1}{Z_m} \delta(E - \mathbf{H})$. Deshalb benutzt man vorzugsweise die kanonische Gesamtheit, insbesondere bei klassischen Systemen.

5.1 Zustandsdichte und kanonische Zustandssumme

Der Zusammenhang $Z_k = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E)$ zwischen Zustandsdichte $\Omega(E)$ und kanonischer Zustandssumme Z_k ist – mathematisch gesehen – eine Laplacetransformation.

- a) Welche üblichen physikalischen Voraussetzungen garantieren analytisches Verhalten der Funktion $Z_k = Z_k(\beta)$ in der Halbebene $\Re\beta > 0$? Unter welchen Umständen wären (i) negative Temperaturen ($\beta < 0$), (ii) eine maximal erreichbare Temperatur denkbar?

Das Zustandsintegral $Z_k = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E)$ konvergiert höchstens für $\beta > 0$, es sei denn, das Spektrum des Hamiltonoperators wäre nach oben beschränkt (dh $\Omega(E) = 0$ für $E > E_0$). Dies kann vorkommen, wenn es keine kinetische Energie gibt, wie etwa in Spinsystemen. Für große E ist die Konvergenz des Zustandsintegrals gesichert, da in der Regel gilt $\Omega(E, V, N) \sim [\omega(\frac{E}{N}, \frac{N}{V})]^N$, dh $\Omega(E)$ wächst wie eine (allerdings sehr hohe) Potenz von E . Bei exponentiellem Wachstum, $\Omega(E) \sim e^{\kappa E}$, wäre durch die Forderung $\beta > \kappa$ eine Maximaltemperatur gegeben.

- b) Die Umkehrung der Laplace-Transformation ist mit $\beta = \beta' + i\beta''$

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} Z(\beta) e^{\beta E} d\beta = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} Z(\beta' + i\beta'') e^{(\beta' + i\beta'')E} d\beta'' \quad (\beta' > 0),$$

wobei der Integrationsweg in der rechten Halbebene ($\beta' > 0$) parallel zur imaginären Achse verläuft. Der Integrand $e^{\beta E + \ln Z_k(\beta)}$ hat einen Sattelpunkt bei dem durch $-E = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k(\beta)$ definierten Wert $\beta' = \beta'(E)$. Die Entwicklung

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[\beta' E + \ln Z_k(\beta') - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_k(\beta) \Big|_{\beta'} \beta''^2 + \dots \right] d\beta''$$

zeigt, daß in der imaginären Richtung ein Maximum bei $\beta'' = 0$ vorliegt, das wegen $\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_k(\beta) = (\Delta E)^2 \sim O(N)$ sehr scharf ist. Zeige mit Hilfe der Sattelpunktsintegration

$$\Omega(E) \approx e^{\beta' E + \ln Z_k(\beta')} \left[2\pi \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_k(\beta) \Big|_{\beta'} \right]^{-\frac{1}{2}}.$$

In der Regel interessieren nur die extensiven Terme in $\ln \Omega$, dh der Faktor hinter der e -Funktion kann ignoriert bzw das ganze Integral über β'' durch den Maximalwert des Integranden ersetzt werden mit dem Ergebnis

$$\beta E + \ln Z_k(\beta) = \ln \Omega(E) \quad \text{mit } \beta = \beta(E) = \text{Lösung von } -E = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k(\beta)$$

Es ist

$$\begin{aligned} \Omega(E) &\approx e^{\beta' E + \ln Z_k(\beta')} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_k(\beta) \Big|_{\beta'} \beta''^2 \right] d\beta'' \\ &= e^{\beta' E + \ln Z_k(\beta')} \left[2\pi \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_k(\beta) \Big|_{\beta'} \right]^{-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Im letzten Ausdruck ist der Faktor neben der e -Funktion $\propto \frac{1}{\sqrt{N}}$, der Logarithmus davon also subextensiv und damit vernachlässigbar.

5.2 Harmonischer Oszillator

Ein thermodynamisches System bestehe aus N nichtwechselwirkenden linearen harmonischen Oszillatoren der Frequenz ω . Die Eigenwerte sind

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{N}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

- a) Wie groß ist der Entartungsgrad g_n von E_n , also die Anzahl von Möglichkeiten, n Energiequanten der Größe $\hbar\omega$ auf die N Oszillator'töpfe' zu verteilen?

Hinweis: Bei der Berechnung dieses kombinatorischen Faktors hilft die Vorstellung, daß man längs einer Geraden n rote Kugeln (Quanten) und $N - 1$ weiße Kugeln (Topfwände) in allen denkbaren Aufeinanderfolgen aufreihet.

Der Entartungsgrad ist gleich der Anzahl $(n + N - 1)!$ von Permutationen aller Kugeln, dividiert durch die Anzahl $n!(N - 1)!$ von Permutationen der roten und der weißen Kugeln untereinander, also $g_n = \frac{(n+N-1)!}{n!(N-1)!} = \binom{n+N-1}{n}$.

- b) Berechne mittels a) die kanonische Zustandssumme $Z_k = Z_k(\beta, N)$ (*Hinweis:* benutze die Identität $\binom{N+n-1}{n} = (-1)^n \binom{-N}{n}$). Wegen der Unabhängigkeit der Oszillatoren sollte gelten: $Z_k(\beta, N) = [Z_k(\beta, 1)]^N$. Ist dies der Fall?

Mit $x := \frac{1}{2}\beta\hbar\omega$ ist $\beta E_n = x(N + 2n)$ und

$$\begin{aligned} Z_k &= \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-\beta E_n} = e^{-N x} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n+N-1}{n} e^{-2x n} = e^{-N x} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{-N}{n} (-e^{-2x})^n \\ &= e^{-N x} (1 - e^{-2x})^{-N} = (e^x - e^{-x})^{-N} = \left(\frac{1}{2 \sinh x}\right)^N \end{aligned}$$

Offensichtlich ist $Z_k(\beta, N) = [Z_k(\beta, 1)]^N$.

- c) Zeige, daß der Mittelwert E der Energie in der kanonischen Gesamtheit gegeben ist durch $\epsilon := \frac{E}{\frac{1}{2}N\hbar\omega} = \coth x|_{x=\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}$. Welche physikalische Bedeutung haben die Variablen ϵ und x ? Berechne ferner die Wärmekapazität $C = \frac{dE}{dT}$.

Mit $E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k = \frac{1}{2}N\hbar\omega \frac{d}{dx} \ln \sinh x$ folgt

$$\epsilon := \frac{E}{\frac{1}{2}N\hbar\omega} = \coth x \geq 1 \quad \text{und} \quad C = N \frac{\hbar\omega}{2} \frac{dx}{dT} \frac{d\epsilon}{dx} = N k_B \left(\frac{x}{\sinh x}\right)^2 \quad \text{mit } x = \frac{1}{2}\beta\hbar\omega.$$

ϵ ist die mittlere Energie in Vielfachen der Grundzustandsenergie; $\epsilon \gg 1$ bzw $x \ll 1$ ist der klassische Grenzfall. Mit $S = -k_B \text{Spur}(\rho \ln \rho)$, $\rho = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta H}$ folgt noch für die Entropie $S = k_B(\beta E + \ln Z_k) = N k_B [x \coth x - \ln(2 \sinh x)] = k_B \ln \Omega$ (siehe d)).

- d) Berechne die Zustandsdichte $\Omega(E)$ und vergleiche mit der Formel aus a) für den Entartungsgrad. Verwende das Ergebnis von Aufgabe 5.1b.

Nach Aufgabe 5.1b ist bis auf subextensive Terme

$$\begin{aligned}\ln \Omega(E) &= \beta E + \ln Z_k = N[x\epsilon - \ln(2 \sinh x)] \\ &= N \left[\frac{1}{2}\epsilon \ln \frac{\epsilon + 1}{\epsilon - 1} + \frac{1}{2} \ln(\epsilon^2 - 1) - \ln 2 \right] \\ &= \frac{1}{2}N [(\epsilon + 1) \ln(\epsilon + 1) - (\epsilon - 1) \ln(\epsilon - 1) - 2 \ln 2]\end{aligned}$$

Entsprechend bilden wir mit $n = \frac{N}{2}(\epsilon - 1)$, $n + N = \frac{N}{2}(\epsilon + 1)$

$$\begin{aligned}\ln g_n &= \ln \binom{n + N - 1}{n} \approx (n + N - 1) \ln(n + N - 1) - n \ln n - (N - 1) \ln(N - 1) \\ &\approx (n + N) \ln(n + N) - n \ln n - N \ln N \\ &= \frac{N}{2}(\epsilon + 1) \ln \frac{N}{2}(\epsilon + 1) - \frac{N}{2}(\epsilon - 1) \ln \frac{N}{2}(\epsilon - 1) - N \ln N,\end{aligned}$$

was mit obigem Ergebnis übereinstimmt.

- e) Zeige, daß die Zahl der Zustände mit Energien $\leq E_n$ gegeben ist durch $\Phi(E_n) \equiv \sum_{E_\nu \leq E_n} g_\nu = \binom{n+N}{n}$. Was besagt dies über den extensiven Anteil von $\ln \Phi$?

Aufgrund einer bekannten Identität für die Binomialkoeffizienten ist

$\Phi(E_n) = \sum_{\nu=0}^n \binom{n+N-1}{\nu} = \binom{n+N}{n}$. Für N Oszillatoren ist also die Anzahl von Zuständen bis zur Energie E_n so groß wie für $N + 1$ Oszillatoren die Anzahl von Zuständen bei der Energie E_n . Für thermodynamische Anwendungen, dh bei Vernachlässigung subextensiver Terme, sind die Zustandsdichte $\Omega(E)$ und die Anzahl der Zustände $\Phi(E) = \int_0^E dE' \Omega(E')$ gleichwertig.

- f) Das klassische Phasenvolumen ist

$$\Gamma(E) = \int_{\mathcal{H} \leq E} dp_1 dp_2 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N, \quad \mathcal{H} = \text{Hamiltonfunktion} = \sum_i^N \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{m\omega^2}{2} q_i^2 \right).$$

N sei 10^{22} . Berechne $\Gamma(E)$ und vergleiche für den Grenzfall $E \gg \frac{N}{2} \hbar \omega$ das Phasenvolumen mit der Zahl der quantenmechanischen Zustände mit Energien $\leq E$. Wie groß muß $\frac{\Delta E}{E}$ gewählt werden, wenn 99,99 % des Phasenvolumens schon zwischen den Hyperflächen $\mathcal{H} = E - \Delta E$ und $\mathcal{H} = E$ liegen soll?

$$\begin{aligned}\Gamma(E) &= \int_{\mathcal{H} \leq E} dp_1 dp_2 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N = (2mE)^{\frac{N}{2}} \left(\frac{2E}{m\omega^2} \right)^{\frac{N}{2}} \int_{\sum_{i=1}^{2N} x_i^2 \leq 1} dx_1 \dots dx_{2N} \\ &= \left(\frac{2E}{\omega} \right)^N \cdot V_{2N} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi E}{\omega} \right)^N \approx \left(\frac{2\pi e E}{\omega N} \right)^N\end{aligned}$$

Die Zahl der Zustände bis E_n ist $\ln \Phi(E_n) \approx N(\ln \frac{\epsilon}{2} + 1) = \ln(\frac{1}{\hbar^N} \Gamma(E))$ für $\epsilon \gg 1$.
 $\frac{\Gamma(E) - \Gamma(E - \Delta E)}{\Gamma(E)} \stackrel{\cdot 99.99}{\doteq} \frac{100}{100} \hookrightarrow \frac{\Gamma(E - \Delta E)}{\Gamma(E)} \doteq 10^{-4} = \left(1 - \frac{\Delta E}{E}\right)^N \approx e^{-N \Delta E/E} \hookrightarrow \frac{\Delta E}{E} = \frac{4 \ln 10}{N} \approx 10^{-21}$

5.3 N -Niveau-System, negative Temperaturen

Die Energieeigenwerte eines Systems seien sämtlich einfach, äquidistant und von endlicher Anzahl f , also

$$E_\nu = (\nu - 1) \cdot \epsilon, \quad \nu = 1, 2, \dots, f, \quad \epsilon > 0.$$

- a) Berechne die kanonische Zustandssumme $Z_k = \sum e^{-\beta E_\nu}$.

Hinweis: Da das Spektrum nach oben beschränkt ist, existiert Z_k für alle reellen Werte von β , also auch für negative Temperaturen $T < 0$. Für die folgenden Rechnungen empfiehlt sich die Benutzung der dimensionslosen Variablen $x \equiv e^{-\beta\epsilon}$ mit $0 < x < \infty$.

$$Z_k = \sum_{\nu=0}^{f-1} e^{-\beta E_\nu} = \sum_{\nu=0}^{f-1} x^\nu = \frac{1 - x^f}{1 - x}$$

- b) Berechne aus der kanonischen Zustandssumme die innere Energie $E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k = \epsilon x \frac{d}{dx} \ln Z_k$. Bei welcher Temperatur ist die Energie minimal, maximal, genau dazwischen?

$$E = \epsilon x \frac{d}{dx} \ln \frac{1 - x^f}{1 - x} = \epsilon \left[\frac{x}{1 - x} - f \frac{x^f}{1 - x^f} \right] = \epsilon \begin{cases} f - 1 & (T = 0^-, x = \infty) \\ \frac{1}{2}(f - 1) & (T = \infty, x = 1) \\ 0 & (T = 0^+, x = 0) \end{cases}$$

- c) Wie lauten die 'Besetzungszahlen' n_ν , mit denen die innere Energie in der Form $E = \sum_{\nu=1}^f n_\nu E_\nu$ dargestellt werden kann? Zeige und interpretiere die Symmetrie $n_\nu(x^{-1}) = n_{f-\nu+1}(x)$ ("Inversion der Besetzungszahlen"). Begründe, weshalb $\beta = -\infty$, also $T = 0^-$, als höchste erreichbare Temperatur aufgefaßt werden muß. Wie groß ist die Besetzung des obersten bzw des untersten Niveaus bei sehr hohen bzw bei sehr tiefen Temperaturen?

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k = \frac{1}{Z_k} \sum_{\nu} x^{\nu-1} E_\nu \doteq \sum_{\nu} n_\nu E_\nu \quad \hookrightarrow \quad n_\nu = \frac{1}{Z_k} x^{\nu-1} = \frac{1-x}{1-x^f} x^{\nu-1}.$$

$n_{\nu+1}/n_\nu = x \quad \hookrightarrow$ für $x < 1$, dh positive Temperaturen sind die oberen Niveaus geringer, für $x > 1$, dh negative Temperaturen sind sie stärker besetzt als die unteren Niveaus.

Der Grundzustand, $\nu = 1$, ist bei $T = 0^+$ voll besetzt, bei $T = 0^-$ leer; der energiereichste Zustand, $\nu = f$, ist bei $T = 0^-$ voll besetzt, bei $T = 0^+$ leer.

- d) Berechne die Entropie $S = -k_B \text{Spur } \rho \ln \rho = k_B (\ln Z_k + \beta E)$ als Funktion von x und finde einen Ausdruck für S , der nur von den Besetzungszahlen abhängt. Berechne ferner die Wärmekapazität $C = \frac{\partial E}{\partial T}$.

$$S = k_B \left(\ln \frac{1 - x^f}{1 - x} + \left(f \frac{x^f}{1 - x^f} - \frac{x}{1 - x} \right) \ln x \right)$$

Die n_ν haben die Eigenschaften statistischer Gewichte, deshalb ist zu erwarten: $S = -k_B \sum_\nu n_\nu \ln n_\nu$, was sich leicht bestätigt:

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= \ln Z_k + \beta E \stackrel{\beta \epsilon = -\ln x}{=} \ln Z_k - \ln x \sum_{\nu=1}^f (\nu - 1) n_\nu \\ &\stackrel{x^{\nu-1} = Z_k n_\nu}{=} \ln Z_k - \sum_{\nu=1}^f n_\nu \ln(Z_k n_\nu) = - \sum_{\nu=1}^f n_\nu \ln n_\nu. \end{aligned}$$

Nebenbei bemerkt: mit $H = \sum_{\nu=1}^f |\nu\rangle\langle\nu|E_\nu$ als Spektraldarstellung des Hamiltonoperators nimmt der kanonische Dichteoperator $\rho = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta H}$ die Form $\rho = \sum_{\nu=1}^f |\nu\rangle\langle\nu|n_\nu$ an und es folgt wiederum $S = -k_B \text{Spur } \rho \ln \rho = - \sum_{\nu=1}^f n_\nu \ln n_\nu$.

Die Wärmekapazität ist

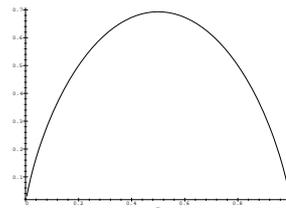
$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = k_B (\ln x)^2 \left[\frac{x}{(1-x)^2} - f^2 \frac{x^f}{(1-x^f)^2} \right].$$

- e) Vereinfache die Formeln für Z_k , E , S , C auf den Fall des 2-Niveau System, $f = 2$, der schon alle wesentlichen Merkmale des allgemeinen Falles zeigt. Skizziere und diskutiere den qualitativen Verlauf von $S(E)$.

$$Z_k = 1 + x, \quad E = \epsilon \frac{x}{1+x}, \quad S = k_B \left(\ln(1+x) - \frac{x}{1+x} \ln x \right),$$

$$C = k_B x \left(\frac{\ln x}{1+x} \right)^2, \quad S(E) = -k_B \left(\ln\left(1 - \frac{E}{\epsilon}\right) - \frac{E}{\epsilon} \ln\left(\frac{\epsilon}{E} - 1\right) \right).$$

Die Entropie verschwindet, wenn ausschließlich der Grundzustand oder ausschließlich der angeregte Zustand besetzt ist, also bei $E/\epsilon = 0$ und bei $E/\epsilon = 1$. Bei $E/\epsilon = 1/2$, entsprechend der Temperatur $T = +\infty$, liegt das Maximum der Entropie.



6. Die Großkanonische Gesamtheit

Bei festem Volumen V ist neben Energie– auch Teilchenaustausch möglich (offenes System). Es sei \mathbf{N} der Teilchenzahloperator mit Eigenwerten N ; $\mathbf{H}_V(\mathbf{N})$ der Hamiltonoperator mit Eigenwerten $E_\alpha(N, V)$. Wir setzen neben $\lambda_H = -\beta$ noch $\lambda_N := \beta\mu$ und bezeichnen das der Teilchenzahl zugeordnete “Feld” μ als **chemisches Potential**. μ ist intensiv.

Anstelle von (3.4) und (3.5) schreiben wir für den **großkanonischen Dichteoperator**

$$\rho_g = \frac{1}{Z_g} e^{-\beta(\mathbf{H}-\mu\mathbf{N})} \quad (6.1)$$

mit

$$Z_g = \text{Spur } e^{-\beta(\mathbf{H}-\mu\mathbf{N})} = \sum_{\alpha, N} e^{-\beta(E_\alpha(N, V) - \mu N)}. \quad (6.2)$$

Folgerung

$$\rho_g = \rho_g(\beta, \mu, V), \quad Z_g = Z_g(\beta, \mu, V), \quad (6.3)$$

dh die großkanonische Gesamtheit hat zwei intensive Variable β und μ und die extensive Variable V . Wie in der kanonischen Gesamtheit gilt: $E = E(\beta) = \langle \mathbf{H} \rangle \longleftrightarrow \beta = \beta(E)$.

Zusätzlich legt in der großkanonischen Gesamtheit μ die mittlere Teilchenzahl N fest,

$$N = N(\mu, \beta, V) = \langle \mathbf{N} \rangle = \frac{1}{Z_g} \text{Spur } e^{-\beta(\mathbf{H}-\mu\mathbf{N})} \mathbf{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_g(\beta, \mu, V) \quad (6.5)$$

und – vgl (5.5) –

$$\frac{dN}{d\mu} = \beta \left[\langle \mathbf{N}^2 \rangle - \langle \mathbf{N} \rangle^2 \right] = \beta (\Delta N)^2 > 0. \quad (6.6)$$

$N = N(\mu)$ ist also umkehrbar zu $\mu = \mu(N)$. Ferner ist, da N extensiv, μ intensiv, $(\Delta N)^2 \sim O(N)$ und daher die relative Teilchenzahlschwankung $\propto \frac{1}{\sqrt{N}}$

$$\frac{(\Delta N)}{\langle \mathbf{N} \rangle} = O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right). \quad (6.7)$$

Zur Definition des Drucks führen wir formal einen “Operator” \mathbf{V} für das Volumen ein mit Eigenwerten V und schreiben

$$Z_g = e^{\beta p V}.$$

Definition: Der intensive Parameter p heißt **Druck** des Systems.

Diese Definition ist zunächst rein formal. (6.1) schreibt sich dann auch als

$$\rho_g = e^{-\beta[\mathbf{H}-\mu\mathbf{N}+p\mathbf{V}]}, \quad (6.8)$$

was manchmal auch als **Druckgesamtheit** bezeichnet wird. Aus (6.2) folgt auch

$$p = \frac{1}{\beta} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Z_g(\beta, \mu, V) = p(\mu, \beta), \quad (6.9)$$

dh der Druck ist eine Funktion von μ und β . Führt man anstelle von $\mu(N)$ durch Umkehrung die Teilchendichte $n = \frac{N}{V} = n(\mu)$ als Variable in (6.9) ein, so erhält man aus der großkanonischen Gesamtheit die **Zustandsgleichung**

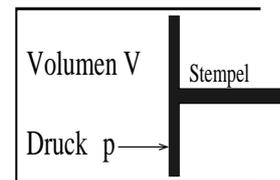
$$p = p(n, T). \quad (6.10)$$

Bemerkung: Die Summe in (6.2) beginnt mit $N = 0$. Dafür gilt $E_\alpha(N = 0, V) = 0$ und daher

$$Z_g = 1 + \sum_{\alpha, N > 0} e^{-\beta(E_\alpha(N, V) - \mu N)} > 1.$$

Es folgt $a < 0$ und damit

$$p > 0, \quad (6.11)$$



wie es sein sollte. (Es gibt allerdings Modelle, bei denen der Druck negativ herauskommt. Dann kollabiert das System in einem Raumpunkt, ist also instabil. Für realistische Systeme ist $p > 0$.)

Eine nützliche Beziehung: (6.8) läßt sich auffassen als $\rho_g = \rho_g(\beta, \mu, p)$ mit drei intensiven Variablen. Wegen $1 = \text{Spur } \rho_g =: g(\beta, \mu, p)$ gilt für das vollständige Differential

$$\begin{aligned} 0 \doteq dg &= \left[d\beta \frac{\partial}{\partial \beta} + d(\beta\mu) \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} + d(\beta p) \frac{\partial}{\partial(\beta p)} \right] \text{Spur } e^{-\beta[\mathbf{H} - \mu\mathbf{N} + p\mathbf{V}]} \\ &= -d\beta \langle \mathbf{H} \rangle + d(\beta\mu) \langle \mathbf{N} \rangle - d(\beta p) \langle \mathbf{V} \rangle \end{aligned}$$

oder

$$0 = -[E - \mu N + pV]d\beta + \beta N d\mu - \beta V dp. \quad (6.12)$$

Dies ist äquivalent zu (6.9).

7. Mittelwerte und Schwankungen

In der mikrokanonischen Gesamtheit haben \mathbf{H} , \mathbf{N} , \mathbf{V} die festen Werte E , N , V ; allgemein haben die Erhaltungsgrößen \mathbf{F}_i die festen Werte F_i . In den kanonischen Gesamtheiten schwanken einige \mathbf{F}_i um den extensiven Mittelwert $F_i = \langle \mathbf{F}_i \rangle \sim O(N)$ um Abweichungen ΔF_i mit

$$\Delta \mathbf{F}_i \sim O(\sqrt{N}). \quad (7.1)$$

Konkret: $\Delta \mathbf{H} \sim O(\sqrt{N})$, $\Delta \mathbf{N} \sim O(\sqrt{N})$. Wir betrachten nun eine beliebige Meßgröße \mathbf{A} und berechnen den Mittelwert in den verschiedenen Gesamtheiten

$$\langle \mathbf{A} \rangle_{m,k,g} := A_{m,k,g} \implies A(E + (\Delta E)_{m,k,g}, N + (\Delta N)_{m,k,g}, V), \quad (7.2)$$

dh wir gehen in jeder Gesamtheit zu den Variablen E , V , N über durch Elimination der Felder λ_i . Unterschiede können dann nur durch die Schwankungen ΔE , ΔN auftreten. Da $E \sim O(N)$, ΔE , $\Delta N \sim O(\sqrt{N})$ folgt sofort, daß für $N \rightarrow \infty$ die ΔE und ΔN in (7.2) neben E und N vernachlässigbar sind:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} A(E + (\Delta E)_{m,k,g}, N + (\Delta N)_{m,k,g}, V) = \lim_{N \rightarrow \infty} A(E, N, V), \quad (7.3)$$

unabhängig von der speziellen Gesamtheit. Also

Alle Gesamtheiten sind äquivalent zur Berechnung von Mittelwerten beliebiger Größen.

Da aber schon Energie- und Teilchenzahlschwankung verschieden ausfallen in den verschiedenen Gesamtheiten, gilt auch

Die Gesamtheiten unterscheiden sich bei der Berechnung von Schwankungen.

7.1 Schwankung von extensiven Größen

Wir gehen davon aus, daß sich extensive Größen in der Form $A = \int d\vec{r} a(\vec{r})$ darstellen lassen mit einer endlichen Dichte $0 < a(\vec{r}) < \infty$. Die Variable A ist damit proportional zum Volumen V bzw zur Teilchenzahl N .

Wir wollen zeigen, daß die relativen Schwankungen $\frac{\Delta A}{\langle A \rangle}$ von der Ordnung $\frac{1}{\sqrt{V}}$ sind. Dazu bilden wir zunächst das Schwankungsquadrat

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \left\langle \left(\int d\vec{r} (a(\vec{r}) - \langle a(\vec{r}) \rangle) \right)^2 \right\rangle.$$

Es sei angenommen, daß Abweichungen der Dichte vom Mittelwert $a(\vec{r}) - \langle a(\vec{r}) \rangle$ nur über eine mikroskopische Distanz $\lambda \ll \sqrt[3]{V}$ korreliert sind, dh die “Korrelationsfunktion”

$$w_{\vec{a}}(\vec{r}, \vec{r}') := \left\langle (a(\vec{r}) - \langle a(\vec{r}) \rangle) \cdot (a(\vec{r}') - \langle a(\vec{r}') \rangle) \right\rangle$$

soll nur vom Abstand $|\vec{r} - \vec{r}'|$ abhängen und verschwinden, sofern dieser den Betrag λ überschreitet.

Das Schwankungsquadrat $(\Delta A)^2$ ist offenbar das Volumenintegral über beide Argumente \vec{r}, \vec{r}' der Korrelationsfunktion. Durch Übergang zu $\vec{s} := \vec{r} - \vec{r}'$ und $\vec{R} := \frac{1}{2}(\vec{r} + \vec{r}')$ als Integrationsvariablen folgt sofort das gewünschte Ergebnis:

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &= \left\langle \left(\int d\vec{r} (a(\vec{r}) - \langle a(\vec{r}) \rangle) \right) \left(\int d\vec{r}' (a(\vec{r}') - \langle a(\vec{r}') \rangle) \right) \right\rangle \\ &= \int d\vec{r} \int d\vec{r}' w_{\vec{a}}(\vec{r}, \vec{r}') = \int d\vec{R} \int d\vec{s} w_{\vec{a}}(|\vec{s}|) \quad \propto V \lambda^3 \\ &\hookrightarrow \frac{\Delta A}{\langle A \rangle} \propto \sqrt{\frac{\lambda^3}{V}} \end{aligned}$$

8. Die Entropie

Die Entropie ist ein zentraler Begriff der Statistischen Physik. Wir definieren für einen beliebigen Dichteoperator ρ die Entropie S als

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \text{Spur } \rho \ln \rho. \quad (8.1)$$

(k_B tritt aus historischen Gründen auf). In der Informationstheorie entspricht:

$$\text{Entropie} = - \text{Informationsmenge}$$

Da für die Eigenwerte ρ_ν gilt $0 \leq \rho_\nu \leq 1$, und da $x \ln x \leq 0$ für $0 \leq x \leq 1$ ist, folgt

$$S = -k_B \sum_{\nu} \rho_{\nu} \ln \rho_{\nu} \geq 0. \quad (8.2)$$

Für einen reinen (quantenmechanischen) Zustand gilt $\rho_1 = 1$, $\rho_{\nu} = 0$ für $\nu > 1$, also

$$S = 0 \quad \text{im reinen Fall;} \quad (8.3)$$

das bedeutet volle Information. Je größer S , desto größer also unsere Unkenntnis vom System, desto größer die "Unordnung". Bei statistischer Unabhängigkeit, $\rho_{1+2} = \rho_1 \cdot \rho_2$, ist S additiv, denn

$$\begin{aligned} S_{1+2} &= -k_B \text{Spur } {}_{1+2} \rho_{1+2} \ln \rho_{1+2} = -k_B \text{Spur } {}_1 \rho_1 \cdot \text{Spur } {}_2 \rho_2 [\ln \rho_1 + \ln \rho_2] \\ &= -k_B \left[\text{Spur } {}_1 \rho_1 \ln \rho_1 + \text{Spur } {}_2 \rho_2 \ln \rho_2 \right] = S_1 + S_2 \end{aligned}$$

S ist also streng additiv bei statistischer Unabhängigkeit, dh wenn die Wechselwirkung W_{12} zwischen Untersystemen 1 und 2 verschwindet. Aber so wie bei der Energie \mathbf{H} in Abschnitt 5 gilt auch jetzt, daß S immer extensiv ist, also

$$S \sim O(N) \quad \text{für } N \rightarrow \infty. \quad (8.4)$$

Gleichgewichtsentropie: Da S nach (8.1) Mittelwert von $\ln \rho$ ist, folgt zunächst, daß S in allen Gleichgewichtsgesamtheiten den gleichen Wert hat (nach den Überlegungen von Abschnitt 7). Ausgehend von (6.8) läßt sich S sofort berechnen

$$\begin{aligned} S &= -k_B \langle \ln \rho_g \rangle_g = \frac{1}{T} \left[\langle \mathbf{H} \rangle - \mu \langle \mathbf{N} \rangle + p \langle \mathbf{V} \rangle \right] \quad \text{bzw.} \\ TS &= E - \mu N + pV \quad \text{Duhem - Gibbs - Relation} \end{aligned} \quad (8.5)$$

Hieraus erkennt man auch die Extensivität von S (E, N, V extensiv, T, μ, p intensiv). Wir bilden das vollständige Differential

$$d(TS) = SdT + TdS = dE - \mu dN - Nd\mu + pdV + Vdp,$$

was mit (6.12) und (8.5) die beiden Differentialbeziehungen liefert die **differentielle Duhem-Gibbs-Relation**

$$0 = -SdT - Nd\mu + Vdp, \quad (8.6)$$

sowie

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{\mu}{T}dN + \frac{p}{T}dV. \quad (8.7)$$

Wir werden in (8.7) später den 1. Hauptsatz der Thermodynamik (Energiesatz) erkennen.

Aus (8.7) folgt mit (5.6) auch

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V} = \frac{1}{T} = k_B \frac{\Omega'(E)}{\Omega(E)} = k_B \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E, V, N),$$

was nach Integration liefert

$$S = S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N) + \text{const}. \quad (8.8)$$

S verhält sich also wie der Logarithmus der Zustandsdichte.

Extremaleigenschaft der Entropie

Wir beweisen im wesentlichen den 2. Hauptsatz und äquivalente Aussagen dazu (gestützt auf den Erfahrungssatz in Abschnitt 3).

Math. Hilfssatz: Für zwei beliebige Dichteoperatoren ρ und $\bar{\rho}$ gilt:

$$\text{Spur } \bar{\rho}(\ln \rho - \ln \bar{\rho}) \leq 0 \quad (8.9)$$

Beweis: Aus $\ln x \leq x - 1$ für $x \geq 0$ folgt die Operatorungleichung $\ln \mathbf{A} \leq \mathbf{A} - 1$ für jeden nichtnegativen hermiteschen Operator $\mathbf{A} \geq 0$.

Sei $\bar{\rho}|n\rangle = a_n|n\rangle$ Basis zu $\bar{\rho}$ mit $\langle m|n\rangle = \delta_{m,n}$, $0 \leq a_n \leq 1 \iff$

$$\begin{aligned} \text{Spur } \bar{\rho}(\ln \rho - \ln \bar{\rho}) &= \sum_n \langle n | \bar{\rho}(\ln \rho - \ln \bar{\rho}) | n \rangle = \sum_n a_n \langle n | \ln \frac{\rho}{a_n} | n \rangle \\ &\leq \sum_n \langle n | \rho - a_n | n \rangle = \text{Spur } \rho - \text{Spur } \bar{\rho} = 0 \quad \text{qed.} \end{aligned}$$

Wir betrachten jetzt einen Prozeß, der in beliebiger Zeit abläuft. Der Ausgangszustand sei beliebig (also nicht notwendig ein Gleichgewichtszustand), beschrieben durch den Dichteoperator $\bar{\rho} = \bar{\rho}(t)$, wobei die Größen $\mathbf{H}, \mathbf{N}, \mathbf{V}$ und die Entropie S die Werte

$$\bar{E} = \text{Spur } \bar{\rho}H, \quad \bar{N} = \text{Spur } \bar{\rho}N, \quad \bar{V} = \text{Spur } \bar{\rho}V, \quad \bar{S} = -k_B \text{Spur } (\bar{\rho} \ln \bar{\rho})$$

annehmen. Am Ende des Prozesses, bei dem sich Energie, Teilchenzahl und Volumen verändert haben können, sei das System dann im Gleichgewicht, beschrieben durch ein großkanonisches ρ_g (6.8) mit den Parametern T, μ, p und den Mittelwerten

$$E = \text{Spur } \rho_g H, N = \text{Spur } \rho_g \mathbf{N}, V = \text{Spur } \rho_g \mathbf{V}, \text{ sowie } S = -k_B \text{ Spur } (\rho_g \ln \rho_g).$$

Die Änderungen (nicht notwendig infinitesimal klein) seien:

$$\Delta E = E - \bar{E}, \Delta N = N - \bar{N}, \Delta V = V - \bar{V}, \Delta S = S - \bar{S}.$$

Dann gilt

$$T\Delta S \geq \Delta E - \mu\Delta N + p\Delta V \quad (8.10)$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \bar{S} &= -k_B \text{ Spur } \bar{\rho} \ln \bar{\rho} \leq -k_B \text{ Spur } \bar{\rho} \ln \rho_g \stackrel{6.8}{=} \frac{1}{T} \text{ Spur } \bar{\rho} [H - \mu \mathbf{N} + p \mathbf{V}] \\ &= \frac{1}{T} [\bar{E} - \mu \bar{N} + p \bar{V}] = S - \frac{1}{T} [\Delta E - \mu \Delta N + p \Delta V] \quad \text{qed.} \end{aligned}$$

Aus (8.10) folgt insbesondere das

Theorem

Jedes (mehr oder weniger) abgeschlossene System strebt einem Maximum der Entropie zu!

oder auch

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems ist am größten im Gleichgewicht, dh

$$\bar{S} \leq S_{\text{Gleichg}} \quad \text{oder} \quad \Delta S \geq 0. \quad (8.11)$$

denn: bei Abgeschlossenheit bleibt E, N, V erhalten, dh $\Delta E = \Delta N = \Delta V = 0$, und die Erfahrung zeigt, daß ein abgeschlossenes System immer ins Gleichgewicht strebt (siehe Seite 19).

Das ist der zweite Hauptsatz der Thermodynamik.

Aus (8.11) folgt noch

Ein Prozeß im abgeschlossenen System mit $\Delta S > 0$ ist irreversibel.

Das Theorem besagt genau, daß die Entropie eines abgeschlossenen Systems am Ende ein Maximum erreicht, es besagt nicht, daß $S(t)$ monoton wächst: $S(t') > S(t)$ für $t' > t$. Dies müßte in der Statistischen Physik des Nichtgleichgewichts gezeigt werden. Man nimmt aber axiomatisch an, daß $S(t)$ monoton wächst.

8.1 Zur Entropie

Die Entropie ist als Funktional des Dichteoperators definiert:

$$S = -k_B \text{Spur} (\rho \ln \rho) = -k_B \langle \ln \rho \rangle.$$

- a) Beweise mit Hilfe des Ergebnisses von Aufgabe 5.1b den Zusammenhang $S = k_B \ln \Omega$ (8.8) zwischen Entropie und Zustandsdichte.

Mit dem Dichteoperator der kanonischen Gesamtheit $\rho = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta H}$ folgt zunächst $S = k_B (\ln Z_k + \beta E)$. Nach Aufgabe 5.1b gleicht der Ausdruck in der Klammer dem Logarithmus der Zustandsdichte $\ln \Omega$ (bis auf subextensive Terme); dabei ist $\beta = \beta(E)$ durch die Bedingung $E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k = \langle H \rangle$ bestimmt.

- b) Ein Dichteoperator ρ genüge der von Neumann-Gleichung. Zeige, daß die Entropie zeitlich konstant ist.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \text{Spur} (\rho \ln \rho) &= \text{Spur} (\dot{\rho} \ln \rho) + \text{Spur} \dot{\rho} \\ &= \text{Spur} \left(-\frac{i}{\hbar} [H, \rho] \ln \rho \right) = -\frac{i}{\hbar} \text{Spur} (H [\rho, \ln \rho]) = 0 \end{aligned}$$

Mit anderen Worten: Unter der unitären Zeitentwicklung des Dichteoperators, $\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \rho_0 e^{\frac{i}{\hbar} H t}$, bleibt das Entropiefunktional $S = -k_B \text{Spur} \rho(t) \ln \rho(t)$ konstant.

8.2 Entropie und Wahrscheinlichkeitsverteilungen

- a) Wir betrachten ein System, das N verschiedene stationäre Zustände annehmen kann, also durch einen Dichteoperator der Form $\rho = \sum_{i=1}^N w_i |i\rangle \langle i|$ beschrieben wird. Wir fordern Stationarität des Entropiefunktionals $S = -\sum_{i=1}^N w_i \ln w_i$ bei Variation der Gewichte w_i unter folgenden Nebenbedingungen:

$$(i) \sum_{i=1}^N w_i = 1, \quad (ii) \sum_{i=1}^N w_i E_i = E \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^N w_i E_i = E.$$

Im zweiten Fall bezeichnet E_i die Energie im stationären Zustand $|i\rangle$; der Mittelwert E sei fest vorgegeben.

Löse das Variationsproblem mit der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren und zeige, daß die mikrokanonische bzw die kanonische Verteilung für die w_i folgt.

$$(i) 0 \doteq \delta \left(-\sum w_i \ln w_i + a \sum w_i \right) = \sum_i \delta w_i \left(-(\ln w_i + 1) + a \right) \hookrightarrow \ln w_i = a - 1 = \text{unabhängig von } i. \quad \text{Normierung: } \hookrightarrow w_i = \frac{1}{N}.$$

$$(ii) 0 \doteq \delta \left(-\sum w_i \ln w_i + a \sum w_i + b \sum w_i E_i \right) = \sum_i \delta w_i \left(-(\ln w_i + 1) + a + b E_i \right) \hookrightarrow \ln w_i = a + \frac{b}{k_B} E_i - 1 \hookrightarrow w_i \propto e^{-B E_i}.$$

$$\text{Normierung } \hookrightarrow w_i = \frac{1}{Z} e^{-B E_i}, \quad Z = \sum e^{-B E_i}.$$

$$E \doteq \sum E_i w_i = -\frac{\partial}{\partial B} \ln Z \quad \hookrightarrow \quad B \equiv \beta, \quad w_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}.$$

- b) Für eine kontinuierliche Verteilung $w(x)$ mit $\int dx w(x) = 1$ bilden wir das Entropiefunktional

$$S = - \int_{-\infty}^{\infty} w(x) \ln w(x) dx.$$

Zeige, daß bei vorgegebenem Mittelwert $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} w(x)x dx \doteq 0$ und vorgegebener Schwankung $\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx w(x)(x - \langle x \rangle)^2 \doteq \sigma^2$ die Entropie S extremal wird, wenn $w(x)$ eine Gaußverteilung der Breite σ darstellt.

$$\begin{aligned} 0 \doteq \delta \left(- \int dx w(x) \ln w(x) - a \int dx w(x) - b \int dx x^2 w(x) \right) \\ = \int dx \delta w(x) [-(1 + \ln w(x)) - a - bx^2] \end{aligned}$$

$$\hookrightarrow -(1 + \ln w(x)) - a - bx^2 = 0 \quad \hookrightarrow w(x) \propto e^{-bx^2}.$$

$$\text{Schwankung} \doteq \sigma^2 \quad \hookrightarrow b = \frac{1}{2\sigma^2}. \quad \text{Normierung} \quad \hookrightarrow w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}.$$

8.3 Boltzmann-Gas

Für ein freies Teilchen der Masse m in einem Kasten vom Volumen $V = L^3$ sind die quantenmechanischen Energieeigenwerte

$$\epsilon_{\vec{n}} = \frac{\pi}{4} \epsilon_0 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{mit} \quad \epsilon_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{mL^2}, \quad n_{x,y,z} = 1, 2, \dots$$

$\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$ ist ein Gittervektor mit nichtnegativen, ganzzahligen Komponenten; die zur Abkürzung eingeführte Energie ϵ_0 ist von der Größenordnung der Einteilchen-Grundzustandsenergie. Wir ordnen – was quantenmechanisch nicht korrekt ist – jedem der Teilchen einen bestimmten \vec{n} -Vektor zu und erhalten für die Energie des N -Teilchenzustands $E = \frac{\pi}{4} \epsilon_0 \sum_{\nu=1}^{3N} n_{\nu}^2$.

- a) Berechne die Anzahl $\Phi_N(E)$ von N -Teilchenzuständen ($N \gg 1$) mit Energien $\leq E$ durch Abzählen der ganzzahligen Gitterpunkte \vec{n} innerhalb des “positiven Oktanten” einer $3N$ -dimensionalen Kugel vom Radius $R = \sqrt{\frac{4}{\pi} \frac{E}{\epsilon_0}}$.

Da zu jedem \vec{n} eine Gitterzelle vom Volumen 1 gehört und nur nichtnegative ganze Zahlen für die Komponenten von \vec{n} infrage kommen, ist $\Phi_N(E)$ näherungsweise gleich dem Volumen $\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N!}{2}} R^{3N}$ der Kugel dividiert durch die Anzahl 2^{3N} der Oktanten

$$\Phi_N(E) = \frac{1}{2^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N!}{2}} \left(\frac{4E}{\pi\epsilon_0} \right)^{\frac{3N}{2}} = \frac{1}{\frac{3N!}{2}} \left(\frac{E}{\epsilon_0} \right)^{\frac{3N}{2}} \approx \left(\frac{2eE}{3N\epsilon_0} \right)^{\frac{3N}{2}}.$$

Bei der letzten Umformung wird die Stirlingformel $n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n$ verwendet.

- b) Die Ununterscheidbarkeit der Teilchen soll wenigstens dadurch berücksichtigt werden, daß Zustände, die sich nur durch eine Permutation der N Teilchen unterscheiden, nur einmal gezählt werden. Dies führt offenbar zu einem Korrekturfaktor $\frac{1}{N!}$ an dem in a) gefundenen Ausdruck für $\Phi_N(E)$. Berechne die Zustandsdichte $\Omega_N(E) = \Phi'_N(E)$ und zeige, daß der Korrekturfaktor die Entropie $S = k_B \ln \Omega_N(E)$ zu einer extensiven Größe macht.

Hinweis: Schreibe die Entropie in der Form $S = Ns\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right)$ und lasse additive Konstanten weg (um die Formeln übersichtlich zu gestalten, nehmen wir die Unschönheit in Kauf, daß Logarithmen von dimensionsbehafteten Größen gebildet werden).

Beachte: $V = L^3 \propto \epsilon_0^{-\frac{3}{2}}$.

Mit dem Korrekturfaktor wird

$$\Phi_N(E) = \frac{1}{N!} \frac{1}{\frac{3N!}{2}} \left(\frac{E}{\epsilon_0}\right)^{\frac{3N}{2}} \approx \left(\left(\frac{e}{N}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{2eE}{3N\epsilon_0}\right)^{\frac{3N}{2}} \propto \left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{V}{N}\right)^N$$

und die Zustandsdichte ist $\Omega_N(E) = \Phi'_N(E) = \frac{3N}{2E} \Phi_N(E)$. Es folgt die Entropie

$$\frac{S}{Nk_B} = \frac{1}{N} \ln \Omega_N \approx \frac{1}{N} \ln \Phi_N \approx \ln \left[\frac{Ve}{N} \left(\frac{meE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{\frac{3}{2}} \right] = \left(\frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N}\right) + \text{const.}$$

c) Zeige, daß die kanonische Zustandssumme $Z_k = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega_N(E)$ die Form

$$Z_k = Z_k(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \quad \text{mit} \quad \lambda = \hbar \sqrt{\frac{2\pi\beta}{m}}$$

annimmt. Berechne ferner die Zustandssumme $Z_g(\beta, V, \mu) = \sum_{N=0}^\infty e^{\beta\mu N} Z_k(\beta, V, N)$ der großkanonischen Gesamtheit.

$$\begin{aligned} Z_k &= Z_k(\beta, V, N) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Phi'_N(E) = \int_0^\infty d(\beta E) e^{-\beta E} \Phi_N(E) \\ &= \frac{1}{N!} \frac{1}{\frac{3N!}{2}} \int_0^\infty d(\beta E) e^{-\beta E} \left(\frac{E}{\epsilon_0}\right)^{\frac{3N}{2}} = \frac{1}{N!} (\beta\epsilon_0)^{-\frac{3N}{2}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \approx \left(\frac{eV}{N\lambda^3}\right)^N \\ Z_g &= Z_g(\beta, V, \mu) = \sum_{N=0}^\infty e^{\beta\mu N} Z_k(N) = \sum_{N=0}^\infty \frac{1}{N!} \left(\frac{Ve^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^N = \exp\left(\frac{Ve^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right) \end{aligned}$$

II. Thermodynamik des Gleichgewichts

Mit den Dichteoperatoren der verschiedenen Gesamtheiten sind alle Hilfsmittel bereitgestellt, mit denen sich die thermodynamischen Eigenschaften eines großen Systems, ausgehend vom Hamiltonoperator \mathbf{H} , berechnen lassen. Das wird später (Kapitel III) geschehen. Es bestehen jedoch viele allgemeine, dh für beliebige makroskopische Systeme gültige Beziehungen zwischen den bereits definierten und weiteren thermodynamischen Größen, die in diesem Kapitel behandelt werden sollen.

9. Thermodynamische Prozesse

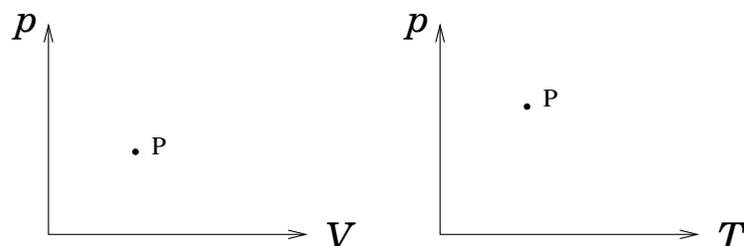
Ein makroskopisches System im Gleichgewicht heißt **thermodynamisches System**. Es wird durch wenige **Makrovariable** beschrieben, wie

$$E, S, V, N \text{ (extensive Größen), } p, T, \mu \text{ (intensive Größen).}$$

Je 3 dieser Größen sind unabhängig und definieren einen **thermodynamischen Zustand**. Die restlichen Größen sind dann festgelegt und durch irgendwelche Funktionen der drei ausgewählten Größen gegeben (dies gilt für ein homogenes einkomponentiges System, also eine Substanz in einer Phase). Eine solche Beziehung ist zB die Zustandsgleichung

$$p = p(T, N, V) = p(T, n), \quad n = \frac{N}{V} \quad (9.1)$$

($p = nk_B T$ für das Boltzmannngas!). Häufig verwendet man als unabhängige Variable solche, die direkt meßbar sind: V , N , p , T . Meistens hält man auch N fest und hat dann nur noch 2 unabhängige Variable, die den Zustand in einem zweidimensionalen Zustandsdiagramm festlegen.



Wir bezeichnen einen Zustand durch einen Punkt P , oder nennen Zustände (1) bzw (2) ... **Prozesse** sind Änderungen von einem (Anfangs-) Zustand (1) in einen anderen (End-)Zustand (2) durch Veränderung der äußeren Bedingungen.

Beispiel: Expansion eines Gases: $V_1 \rightarrow V_2$ mit $\Delta V := V_2 - V_1 > 0$.

Für Zustandsgrößen wie E, S, V, N etc gilt dann

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \int_{(1)}^{(2)} dE \text{ unabhängig vom Weg zwischen (1) und (2)}$$

dh dE ist ein vollständiges Differential. Zur Unterscheidung verwendet man δ -Differenziale bei infinitesimalen Größen δu , wenn dazu keine Zustandsgröße u existiert.

Beispiel:

$$f = f(x, y) \hookrightarrow df = \underbrace{\frac{\partial f}{\partial x} \Big|_y dx}_{\delta u} + \underbrace{\frac{\partial f}{\partial y} \Big|_x dy}_{\delta v};$$

hier ist $\Delta u = u_2 - u_1 = \int_1^2 \delta u$ wegababhängig.

Die Energiebilanz liefert jetzt den 1. Hauptsatz der Thermodynamik: für einen infinitesimalen Prozeß von $E - dE \rightarrow E$ gilt

$$dE = \delta Q + \delta A + \delta_N E, \quad (9.2)$$

dh Änderungen der Energie erfolgen durch

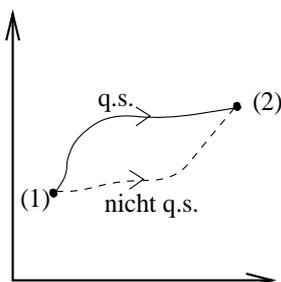
$\delta_N E =$ Energieänderung bei Hinzufügen von Teilchen: $\delta_N E = 0$, wenn $dN = 0$.

$\delta A =$ Arbeitsleistung bei Änderung des Volumens durch äußere Kräfte (mechanischer Druck, elektrische und magnetische Felder, die aber bisher weggelassen wurden); $\delta A = 0$, wenn $dV = 0$.

$\delta Q =$ Wärmezufuhr bei Wärmekontakt.

Bemerkung: In der axiomatischen Thermodynamik wird durch den 1. Hauptsatz die Zustandsgröße E (innere Energie) axiomatisch eingeführt. Hier ergibt sich (9.2) "lediglich" als Bilanzgleichung.

Als **quasistatischen Prozeß** (q.s.) definieren wir Prozesse, bei denen nur Gleichgewichtszustände durchlaufen werden. Dies ist realisiert, wenn der Prozeß langsam (quasistatisch) gegenüber den Gleichgewichtseinstellzeiten abläuft.



Ein q.s. Prozeß läßt sich als Weg in einem Zustandsdiagramm von Zustand (1) bis Zustand (2) eintragen. Hingegen durchlaufen nicht q.s. Prozesse Nichtgleichgewichtszustände, denen keine Punkte des Phasendiagramms entsprechen (deshalb die gestrichelte Linie).

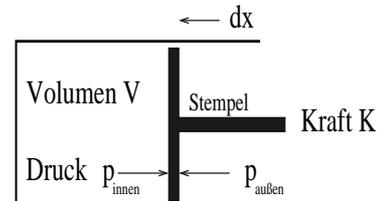
Im Gleichgewicht haben wir die Duhem–Gibbs–Relation (8.5) bzw (8.7)

$$E = TS + \mu N - pV, \quad (9.3)$$

$$dE = TdS + \mu dN - pdV. \quad (9.4)$$

Dies ist der Energiesatz für q.s. Prozesse und wir identifizieren

$$\begin{aligned} TdS &= (\delta Q)_{\text{qs}} \\ \mu dN &= (\delta_N E)_{\text{qs}} \cdot \\ -pdV &= (\delta A)_{\text{qs}} \end{aligned} \quad (9.5)$$



$$\delta A = Kdx = p_a dV = -pdV$$

Durch Vergleich mit (8.10) in differentieller Form

$$TdS \geq dE - \mu dN + pdV \quad (9.6)$$

sehen wir, daß für q.s. Prozesse in (9.6) das Gleichheitszeichen steht.

Reversibilität: Ein Prozeß, für den in (8.10) bzw in (9.6) das $>$ -Zeichen steht, ist **irreversibel**. Zur Begründung denken wir uns das System abgeschlossen, dadurch, daß wir die Umgebung (gestrichene Größen) hinzunehmen. Am Ende sind System und Umgebung im Gleichgewicht, dh $T = T'$, $\mu = \mu'$, $p = p'$ (siehe später) und wegen $dE + dE' = dN + dN' = dV + dV' = 0$ und $TdS' \geq dE' - \mu dN' + pdV'$ gilt bei Addition, mit $T > 0$, $dS_{\text{ges}} = dS + dS' > 0$, was wegen (8.11) **Irreversibilität** bedeutet (der umgekehrt ablaufende Prozeß ist thermodynamisch verboten).

Also ist ein Prozeß dann und nur dann reversibel, wenn sowohl für das System, als auch für die Umgebung, mit der Kontakt besteht, in (9.6) jeweils das Gleichheitszeichen steht.

Folgerung:

Ein q.s. Prozeß, für den wegen (9.4) in (9.6) das Gleichheitszeichen steht, ist reversibel, wenn auch für die Umgebung der Prozeß q.s. abläuft. (Ein reversibler Prozeß ist natürlich immer quasistatisch.)

Bemerkung: In der axiomatischen Thermodynamik wird der 2. Hauptsatz so formuliert

Es gibt eine Zustandsgröße S , so daß bei reversibel geführtem

Prozeß gilt: $dS = \frac{1}{T}(\delta Q)_{\text{rev}}$.

Weiter definieren wir

a) Ein q.s. Prozeß mit $\delta Q = 0$ heißt **adiabatisch**.

Offenbar gilt für q.s. Prozesse $dS = 0 \iff \delta Q = 0$, dh adiabatisch \equiv **isentrop**.

(Adiabatisch heißt eigentlich "wärmeundurchlässig"; in leicht verwandter Bedeutung benutzt man adiabatisch allgemein für Vorgänge, die q.s., dh langsam gegenüber den internen Relaxationszeiten ablaufen.)

b) $dT = 0 \iff$ **isotherm**

c) $dV = 0 \iff$ **isochor**

d) $dp = 0 \iff$ **isobar**

9.1 Wärmeaustausch

Ein thermodynamisches System S ist im Gleichgewicht bei der Temperatur T_s . Es wird in Wärmekontakt gebracht mit einer Umgebung U , die für sich genommen, den Gleichgewichtszustand bei der Temperatur $T_u \neq T_s$ erreicht hat. Das Gesamtsystem $S + U$ ist zunächst offenbar nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Der Wärmekontakt ermöglicht einen Energieaustausch bei festen Werten der Teilvolumina und Teilchenzahlen von System und Umgebung.

Finde aus dem Prinzip des Anwachsens der Gesamtentropie, $\delta S_{s+u} > 0$, ob Energie (=Wärme) vom System S in die Umgebung U oder in umgekehrte Richtung fließt. Berücksichtige dabei auch negative Temperaturen von System und Umgebung.

Betrachten wir System und Umgebung zusammen als abgeschlossen, so ist $\delta E_s = -\delta E_u$ und

$$0 < \delta S = \left(\frac{\delta S_s}{\delta E_s} + \frac{\delta S_u}{\delta E_s} \right) \delta E_s = \left(\frac{\delta S_s}{\delta E_s} - \frac{\delta S_u}{\delta E_u} \right) \delta E_s = \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_u} \right) \delta E_s.$$

Offenbar ist $\delta E_s < 0$ (dh das System gibt Wärmeenergie an die Umgebung ab), falls $0 < T_u < T_s$ ist (wie bekannt), aber auch, falls $T_s < 0 < T_u$ oder falls $T_u < T_s < 0$ ist. In diesem Sinne sind Systeme mit $T < 0$ "heißer" als solche mit positiver Temperatur, und die "maximale Temperatur" liegt bei $T = 0^-$.

10. Thermodynamische Größen

a) Intensive Parameter (Felder): p, T, μ

Aus (9.6) folgt

$$T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{N,V} \quad \text{bzw} \quad \frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V} \quad (10.1)$$

bzw unsere frühere Beziehung $\beta = \frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\Omega'(E)}{\Omega(E)} \right)_{N,V}$. Die Indizierung kennzeichnet die festgehaltenen Größen. Weiter

$$\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} \quad (10.2) \quad \text{oder} \quad \frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V}; \quad (10.2a)$$

das chemische Potential ist also diejenige Energie, die ein Teilchen mitbringen muß, um das Gleichgewicht bei festem S, V nicht zu stören.

Weiter

$$p = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} \quad (10.3) \quad \text{oder} \quad \frac{p}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N}. \quad (10.3a)$$

Wir wissen schon: $p > 0, T > 0$ für realistische Systeme.

Gleichgewichtsbedingungen: Die Entropie eines abgeschlossenen Systems ist im Gleichgewicht maximal.

| | |
|---|---|
| 1 | 2 |
|---|---|

Bei Aufteilung des Systems in zwei Untersysteme 1 und 2 ist

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

S ist stationär unter Variation von E_1, V_1, N_1 bei festgehaltenen Werten von $E = E_1 + E_2, V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2$. Mit $\delta E_2 = -\delta E_1$ und (10.1) folgt

$$0 \doteq \frac{\delta S}{\delta E_1} = \frac{\delta S_1}{\delta E_1} + \frac{\delta S_2}{\delta E_1} = \frac{\delta S_1}{\delta E_1} - \frac{\delta S_2}{\delta E_2} \quad \Leftrightarrow \quad \left. \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} = \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} \quad \Leftrightarrow \quad T_1 = T_2, \quad (10.4a)$$

also Gleichheit der Temperatur in beiden Untersystemen. Analog folgt mit (10.2) und (10.2a) durch Variation von V_1 bzw N_1

$$p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (10.4b, c)$$

Folgerung Im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts sind die intensiven Größen T, p und μ (allgemein: Felder) gleich in allen Teilsystemen eines großen Systems, insbesondere also in jedem Teilvolumen.

b) Thermodynamische Potentiale

In der mikrokanonischen Gesamtheit ist ein System durch die 3 extensiven Größen E , V , N festgelegt. Es folgt $S = S(E, V, N)$ oder – nach E aufgelöst –

$$E = E(S, V, N) \quad (10.5)$$

mit dem Differential gemäß der differentiellen Duhem–Gibbs–Relation (8.7)

$$dE = TdS - pdV + \mu dN. \quad (10.5a)$$

Da sich das totale Differential dE durch die Differentiale dS , dV , dN ausdrückt, bezeichnet man S , V , N als die **natürlichen Variablen**, von denen die innere Energie E abhängt. (10.5a) ist der Energiesatz für (infinitesimale) quasistatische Prozesse und die Felder T , p , μ ergeben sich als partielle Ableitungen von E . Andererseits haben wir die integrale Duhem–Gibbs–Relation (8.5)

$$E = TS - pV + \mu N. \quad (10.6)$$

Die Energie E in der Form (10.5) bezeichnet man auch als **thermodynamisches Potential**. Als weitere thermodynamische Potentiale bezeichnet man die Größen, die man aus (10.6) gewinnt, indem man jeweils einen bzw zwei bzw alle drei der Terme TS , pV , μN auf die linke Seite schafft. Das ergibt acht Möglichkeiten; die Transformationen heißen *Legendre–Transformationen*. In der Praxis betrachtet man neben E vier weitere thermodynamische Potentiale:

$$\text{Freie Energie} \quad F := E - TS = F(T, V, N) \quad (10.7)$$

mit

$$dF = dE - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN \quad (10.7a)$$

und

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

Die natürlichen Variablen sind also T , V und N . Dies sind auch die Variablen der kanonischen Gesamtheit und es gilt

$$F = -k_B T \ln Z_k, \quad \rho_k = e^{\beta(F - \mathbf{H})}. \quad (10.8)$$

Physikalische Bedeutung: das Differential der freien Energie $(dF)_{T, N} = -pdV$ ist die Arbeit, die ein System bei isothermen, quasistatischen Zustandsänderungen mit konstanter Teilchenzahl aufnimmt.

$$\text{Enthalpie} \quad \mathcal{H} := E + pV = \mathcal{H}(S, p, N) \quad (10.9)$$

mit

$$d\mathcal{H} = TdS + Vdp + \mu dN \quad (10.9a)$$

und

$$T = \left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S} \right|_{p,N}, \quad V = \left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \right|_{p,N}, \quad \mu = \left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial N} \right|_{S,p}$$

Die natürlichen Variablen sind also S , p und N .

$$\text{Freie Enthalpie} \quad G := E - TS + pV = G(T, p, N) \quad (10.10)$$

mit

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (10.10a)$$

und

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

Die natürlichen Variablen sind T , p und N . Wegen (10.6) ist

$$G(T, p, N) = N\mu(T, p) \quad (10.11)$$

$$\text{Großkanonisches Potential} \quad \Phi := E - TS - \mu N = \Phi(T, V, \mu) \quad (10.12)$$

mit

$$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (10.12a)$$

und

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

Wegen (10.6) ist:

$$\Phi = -pV \quad (10.13)$$

Die natürlichen Variablen von Φ sind T , V und μ wie in der großkanonischen Gesamtheit und durch Vergleich folgt

$$\Phi = -k_B T \ln Z_g, \quad \rho_g = e^{\beta(\Phi - \mathbf{H} + \mu \mathbf{N})}. \quad (10.14)$$

Alle Potentiale sind extensiv, deshalb gilt

$$E = E(S, V, N) = N \cdot e\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right)$$

$$F = F(T, V, N) = N \cdot f\left(T, \frac{V}{N}\right)$$

$$G = G(T, p, N) = N \cdot g(T, p) \stackrel{10.11}{\hookrightarrow} \mu \equiv g(T, p)$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(S, p, N) = N \cdot h\left(\frac{S}{N}, p\right)$$

$$\Phi = \Phi(T, V, \mu) = -Vp(T, \mu)$$

die kleinen Buchstaben e, f, g, h kennzeichnen die jeweils auf das Teilchen bezogene Potentialdichte.

Abgeleitete Größen

Man interessiert sich zB dafür, wieviel Wärme nötig ist, um bei einem quasistationären Prozeß die Temperatur zu ändern und definiert als Wärmekapazität die extensive Größe

$$C = \frac{(\delta Q)_{\text{qs}}}{dT} = T \frac{\partial S}{\partial T}. \quad (10.15)$$

Beim Differenzieren von S kann man p oder V festhalten (N ist üblicherweise sowieso fest) und erhält

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (10.16)$$

$$C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p,N} = \left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right|_{p,N} \quad (10.17)$$

Allgemein ist die Kompressibilität definiert als intensive Größe

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}.$$

Bei festem N kann man T oder S festhalten und erhält die isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T,N} \quad (10.18)$$

und die adiabatische Kompressibilität

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{S,N}. \quad (10.19)$$

Ferner wird als intensive Größe der thermische Ausdehnungskoeffizient definiert

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,N}. \quad (10.20)$$

Die fünf abgeleiteten Größen $C_V, C_p, \kappa_T, \kappa_S, \alpha$ sind die gebräuchlichsten, da direkt meßbar und experimentell wichtig.

Behauptung:

$$C_{V,N} \geq 0 \quad (10.21)$$

Beweis: Ausgehend von (5.5) (kanonische Gesamtheit) haben wir

$$0 \leq (\Delta H)^2 = -\left. \frac{\partial E}{\partial \beta} \right|_{V,N} = k_B T^2 \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} = k_B T^2 C_{V,N}.$$

Die Wärmekapazität mißt die Energieschwankung.

Behauptung:

$$\kappa_{T,N} \geq 0 \quad (10.22)$$

Beweis: Ausgehend von (6.6) (großkanonische Gesamtheit) haben wir zunächst

$$0 \leq \beta(\Delta N)^2 = \left. \frac{\partial N}{\partial \mu} \right|_{T,V}.$$

Wegen $0 = -SdT - Nd\mu + Vdp$ (8.6) gilt für $T = \text{const}$ die Beziehung $Nd\mu_T = Vdp_T$.
Ferner folgt aus $p = p(T, \frac{V}{N})$, daß $\left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{T,V} = -\frac{V}{N} \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T,N}$ gilt. Damit

$$0 \leq \left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_{T,V} = \frac{V}{N} \left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{T,V} = -\frac{V^2}{N^2} \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T,N} = \frac{V}{N^2} \frac{1}{\kappa_{T,N}} \Leftrightarrow \kappa_{T,N} \geq 0.$$

10.1 Thermodynamische Potentiale des Boltzmannngases

In Aufgabe 8.3 haben wir die Entropie des Boltzmannngases in Abhängigkeit von ihren natürlichen Variablen, $S = S(E, V, N)$, berechnet; ferner die kanonische und die großkanonische Zustandssumme (Z_k und Z_g).

Berechne die zu Z_k und Z_g gehörenden thermodynamischen Potentiale sowie die freie Enthalpie G in Abhängigkeit von ihren natürlichen Variablen (ggfs unter Verwendung von β und λ anstelle von T). Prüfe, ob die aus der kanonischen Gesamtheit berechnete Entropie mit der in 8.3b angegebenen übereinstimmt.

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z_k = N k_B T \ln \frac{N \lambda^3}{eV}$$

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_g = -k_B T \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta \mu}$$

$$G(T, p, N) = F + pV \text{ mit } V \text{ aus } p = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = \frac{N k_B T}{V} \hookrightarrow G = N k_B T \ln(\lambda^3 \beta p)$$

Mit $\lambda^3 \propto T^{-\frac{3}{2}}$ folgt für die Entropie unter Weglassung von Konstanten

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} = -\left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_{V, N} N k_B T \ln \frac{N \lambda^3}{eV} = N k_B \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T \right].$$

Der Zusammenhang zwischen Energie und Temperatur ist durch

$$E = -\left. \frac{\partial}{\partial \beta} \right|_{V, N} \ln Z_k = 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \lambda = \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T \hookrightarrow \ln \frac{E}{N} = \ln T$$

gegeben, so daß die Entropie als Funktion der natürlichen Variablen E , V , N der in Aufgabe 8.3b berechneten gleicht.

10.2 Das Potential der Druckgesamtheit

Eines der acht möglichen thermodynamischen Potentiale hängt nur von den intensiven Variablen ab: $K = K(T, p, \mu)$. Wie läßt sich K von $E = E(S, V, N)$ ausgehend durch Legendre-Transformationen bilden? Warum muß K als Funktion seiner Variablen identisch verschwinden, $K = K(T, p, \mu) \equiv 0$?

Die drei Variablen von E , also S , V und N , ersetzen wir durch eine dreifache Legendre-Transformationen durch die Felder T , p und μ und erhalten (vgl (6.8)) das

$$\text{Potential der Druckgesamtheit} \quad K = K(T, p, \mu) = E - TS + pV - \mu N \stackrel{10.6}{=} 0$$

mit

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

Dieses Potential ist extensiv, hängt aber nur von intensiven Variablen ab. Deshalb ist es identisch gleich Null, in Übereinstimmung mit der Duhem-Gibbs-Relation.

11. Thermodynamische Relationen

Zwischen den verschiedenen thermodynamischen Größen und ihren Ableitungen bestehen viele allgemein gültige Relationen. In diesem Kapitel 11 sei N fest, ohne daß dies besonders hervorgehoben wird. Die Größen, die wir betrachten, sind damit Funktionen zweier Veränderlicher,

$$f = f(x, y) \quad \text{wobei } x, y = \text{zwei der Größen } T, S, p, V, E, \dots$$

a) Integrabilitätsbedingungen

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

Daraus folgt eine Fülle von Relationen. Die wichtigsten

$$dF = -SdT - pdV \hookrightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V, \quad (11.1)$$

$$\text{mit } dE = TdS - pdV \text{ folgt weiter } \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - p = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p \quad (11.2)$$

$$\text{und } \left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_T = T \left(\left. \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \right)_T = T \left(\left. \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \right)_V = T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_V \quad (11.3)$$

$$dG = -SdT + Vdp \hookrightarrow -\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \equiv V\alpha \quad (11.4)$$

$$\text{und } \left. \frac{\partial C_p}{\partial p} \right|_T = T \left(\left. \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p \right)_T = T \left(\left. \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \right)_p = -T \left. \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right|_p \quad (11.5)$$

und andere.

b) Index-Wechsel

Man interessiert sich für Relationen, die sich ergeben, wenn beim Differenzieren eine festgehaltene Größe gegen eine andere ausgetauscht wird, zB $\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V + ?$ Hierzu benutzt man die **Jacobi-Determinante**, für $f = f(x, y)$, $g = g(x, y)$ definiert durch

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} := \begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{vmatrix} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial g}{\partial x}. \quad (11.6)$$

Für $f = f(u, v)$, $g = g(u, v)$; $u = u(x, y)$, $v = v(x, y)$ hat man

$$\text{die Kettenregel } \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}. \quad (11.7)$$

Speziell ist

$$\frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(y, f)}{\partial(y, x)} = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_y.$$

Anwendungen:

$$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(T, V)} = - \frac{\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p}{\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (11.8)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_S = \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = \frac{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p}{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V} \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T$$

oder $\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$ (11.9)

$$\begin{aligned} C_V &= T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} \\ &= T \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T \left[\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T - \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right] = C_p + T \frac{1}{-V \kappa_T} (V \alpha)^2 \end{aligned}$$

oder

$$C_p - C_V = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \geq 0 \quad (11.10)$$

Durch Kombination

$$\kappa_T - \kappa_S = \kappa_T \left(1 - \frac{C_V}{C_p} \right) = TV \frac{\alpha^2}{C_p} \quad (11.11)$$

Es gelten offenbar die Ungleichungen

$$C_p \geq C_V \geq 0 \quad (11.12) \quad \text{und} \quad \kappa_T \geq \kappa_S \geq 0. \quad (11.13)$$

c) Stabilität

Die Entropie $S = S(E, V)$ muß sich gegenüber Fluktuationen von E und V in Untersystemen, dh mit $E = E_1 + E_2 = \text{const}$, $V = V_1 + V_2 = \text{const}$ nicht nur stationär (extremal) verhalten (siehe 10.4), sondern darüber hinaus ein lokales Maximum annehmen. Für beliebige Variationen δE_1 , δV_1 muß also gelten

$$\frac{1}{2} \left(\delta E_1 \frac{\partial}{\partial E_1} + \delta V_1 \frac{\partial}{\partial V_1} \right)^2 S = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial E_1^2} (\delta E_1)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial V_1^2} (\delta V_1)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial E_1 \partial V_1} \delta E_1 \delta V_1 < 0.$$

Es folgt (nochmals) $C_V \geq 0$ und $\kappa_T \geq 0$.

11.1 Thermodynamische Relationen

Zeige (für feste Teilchenzahl N)

$$(i) \quad \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = \frac{1}{C_V} \left(p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right), \quad (ii) \quad \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T = V \kappa_T \left(p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right),$$

$$(iii) \quad \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = 1, \quad (iv) \quad \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_S = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_p, \quad (v) \quad \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_S = \frac{C_p}{\alpha V T}.$$

Diskutiere Prozesse, bei denen diese Relationen anwendbar sind. Was besagt (iii) geometrisch über die beiden Darstellungen eines Kreisprozesses im p, V - bzw im T, S -Diagramm?

$$(i) \quad \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = \frac{\partial(T, E)}{\partial(V, E)} = - \frac{\partial(E, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(E, V)} = - \frac{1}{C_V} \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T \stackrel{11.2}{=} \frac{1}{C_V} \left(p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right)$$

$$(ii) \quad \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T = \frac{\partial(E, T)}{\partial(p, T)} = \frac{\partial(E, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} = -V \kappa_T \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T \stackrel{11.2}{=} V \kappa_T \left(p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right)$$

$$(iii) \quad dG = -SdT + Vdp \hookrightarrow - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \alpha V \hookrightarrow \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = - \frac{\partial(S, T)}{\partial(p, T)} / \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)} = 1$$

$$(iv) \quad \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_S = \frac{\partial(p, S)}{\partial(T, S)} = \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, V)} \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, S)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_p$$

$$(v) \quad \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_S = \frac{\partial(p, S)}{\partial(T, S)} = - \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} = - \frac{C_p}{T} / \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \stackrel{(iii)}{=} \frac{C_p}{\alpha V T}$$

(i) gibt die Temperaturänderung beim *Gay-Lussac* Versuch an, bei dem ein Gas ohne Arbeits- oder Wärmezufuhr, also bei konstanter innerer Energie, durch "Sturz ins Vakuum" expandiert. Beim Boltzmanngas ist (für festes Volumen) $p \propto T$, folglich die rechte Seite gleich Null, dh die Temperatur bleibt bei der Expansion konstant. Ansonsten sind beide Vorzeichen der Temperaturänderung möglich.

(ii) gibt – ähnlich wie (11.2) – die Änderung der inneren Energie bei isothermer Expansion oder Kompression an. Beim Boltzmanngas sind zugeführte Wärme und geleistete Arbeit gleich und die innere Energie bleibt konstant.

(iii) drückt die Flächengleichheit von Kreisprozessen im p, V und im T, S -Diagramm aus.

(iv) und (v) besagen, daß bei isobarer Expansion die Entropie anwächst, sofern $\alpha > 0$ ist. Dies ist bei Gasen immer zu erwarten; bei Flüssigkeiten und Festkörpern gibt es etliche Ausnahmen (zB H_2O).

An einer Substanz bei Zimmertemperatur und 1 atm Druck habe man folgendes beobachtet:

(i) bei Erwärmung um 1°C bei konstantem Druck nimmt das Volumen um 0.5% zu, während

(ii) bei Erwärmung um 1°C bei konstantem Volumen der Druck um 1% zunimmt.

Frage: Wie ändert sich der Druck, wenn die Substanz um 1°C abgekühlt und das Volumen um 1% reduziert wird?

Lösung in Worten:

Kühle bei konstantem Druck um 2°C ab! (i) \leftrightarrow das Volumen nimmt um 1% ab.
Erwärme bei konstantem Volumen um 1°C ! (ii) \leftrightarrow der Druck nimmt um 1% zu.

Formal:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v \stackrel{\text{(ii)}}{=} \frac{p/100}{1^\circ\text{C}}, \quad dp = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T dV \stackrel{\text{(i)}}{=} 0 = \frac{p/100}{1^\circ\text{C}} 1^\circ\text{C} + \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \frac{V}{200}$$

$$\leftrightarrow dp = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T dV = \frac{p/100}{1^\circ\text{C}} (-1^\circ\text{C}) - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \frac{V}{100} = - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \frac{V}{200} = \frac{p}{100}.$$

11.2 Charakterisierung der klassischen idealen Gase

Wir betrachten eine Substanz, deren thermodynamischer Zustand durch T , V und N vollständig beschrieben sei, und halten N im folgenden fest. Zeige mittels der bekannten thermodynamischen Relationen:

- a) (i) Hängt das Volumen pro Teilchen, $v := \frac{V}{N}$, nur von $\frac{p}{T}$ ab (und hängt damit auch $\frac{p}{T}$ nur von v ab), so ist die innere Energie pro Teilchen, $e := \frac{E}{N}$, eine Funktion von T allein und umgekehrt.

$$v = v\left(\frac{p}{T}\right) \Leftrightarrow p = T \cdot f(v) \Leftrightarrow \left. \frac{\partial e}{\partial v} \right|_T \stackrel{11.2}{=} T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v - p = 0 \quad (*)$$

- (ii) Hängt der Druck p nur von $\frac{v}{T}$ ab, so ist die Enthalpie pro Teilchen, $h := \frac{H}{N}$, eine Funktion von T allein und umgekehrt.

$$p = p\left(\frac{v}{T}\right) \Leftrightarrow v = T \cdot f(p) \Leftrightarrow \left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T \stackrel{12.11}{=} v - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p = 0$$

- b) Zeige: im Fall (i) hängt die Wärmekapazität $c_v := \frac{C_V}{N}$ (pro Teilchen) nur von T ab, im Fall (ii) gilt das entsprechende für c_p .

$$\left. \frac{\partial c_v}{\partial v} \right|_T = \left. \frac{\partial}{\partial v} \right|_T \left. \frac{\partial e}{\partial T} \right|_v = \left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_v \left. \frac{\partial e}{\partial v} \right|_T = 0, \quad \left. \frac{\partial c_p}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T = 0$$

- c) Im folgenden soll sowohl (i) als auch (ii) gelten. Zeige, daß gilt: $c_p - c_v = \frac{pv}{T} = \text{const.}$

Als Funktion von p und v aufgefaßt, ist T nach (i) $\propto p$, nach (ii) $\propto v$, folglich $T \propto pv$.
Alternativ: mit $\varphi := pv = h(T) - e(T) = \varphi(T)$ folgt aus (*) durch Multiplikation mit v

$$Tv \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v - pv = 0 \Leftrightarrow T \frac{d\varphi}{dT} = \varphi \Leftrightarrow \varphi = pv \propto T$$

Ferner:

$$\alpha = \left. \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \stackrel{(ii)}{=} \frac{1}{T}, \quad \frac{1}{\kappa_T} \stackrel{11.8}{=} \alpha^{-1} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v \stackrel{(i)}{=} T \frac{p}{T} = p \quad \hookrightarrow \quad c_p - c_v \stackrel{11.10}{=} \frac{T v \alpha^2}{\kappa_T} = \frac{p v}{T} = \text{const}$$

11.3 Zur Thermodynamik der idealen Quantengase

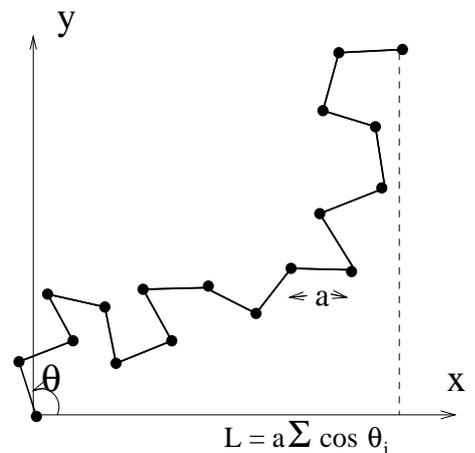
Thermodynamisch läßt sich ein ideales Quantengas beschreiben als ein System, das der Relation $pV = gE$ mit einer Konstanten g genügt. Zeige, daß für ein solches Gas das 'Grüneisen-Verhältnis' $\Gamma = \frac{\alpha V}{\kappa_T C_V}$ den konstanten Wert g annimmt. (Bei der expliziten Behandlung der idealen Quantengase werden wir sehen, daß Γ den Wert $\frac{\nu}{d}$ hat, wobei $d = 3$ die Raumdimension und ν der Exponent in der Einteilchen-Energie-Impuls Beziehung $\epsilon(\vec{p}) \propto p^\nu$ ist. ZB ist für das Photonengas $\nu = 1$ und $\Gamma = \frac{1}{3}$.)

$$\Gamma = \frac{\alpha V}{\kappa_T C_V} \stackrel{11.8}{=} V \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V / \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V = g.$$

11.4 Kettenmolekül

Ein Molekül bestehe aus $N \gg 1$ identischen Abschnitten der Länge a , die in beliebigen Orientierungen aneinander gekettet ein dreidimensionales Gebilde ergeben. Wir beschreiben eine Konfiguration durch $2N$ Polar- und Azimutalwinkel $(\theta_i, \varphi_i) \equiv \vec{\omega}_i$, $i = 1, 2, \dots, N$ bzgl einer festen Richtung (zB der x -Achse, siehe Skizze). Damit ist $L = a \sum_i \cos \theta_i$ ein Maß für die Länge des Moleküls.

Wir nehmen an, daß die Kettenglieder um ihre Endpunkte frei drehbar sind und daß allen Konfigurationen die gleiche Energie $E = 0$ zukommt. Die kanonische Zustandssumme ist dann



$$Z_k = Z_k(\beta, L, N) = \int_{\sum_i \cos \theta_i = L/a} \prod_i d\vec{\omega}_i = (2\pi)^N \int_{-1}^1 \prod_i d(\cos \theta_i) \delta\left(\sum_i \cos \theta_i - L/a\right).$$

Die etwas unangenehme Einschränkung des Integrationsbereichs fällt beim Übergang zur Druckgesamtheit weg:

$$Z = Z(\beta, \sigma, N) = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} dL e^{\beta \sigma L} Z_k = \left(2\pi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) e^{\beta \sigma a \cos \theta}\right)^N.$$

Die zu L konjugierte intensive Variable σ wird hier formal als negativer Druck $-\rho$ eingeführt und hat damit die Bedeutung einer Zugspannung: $dE = TdS + \sigma dL$. Wie L kann auch σ positive und negative Werte annehmen; es genügt jedoch, den Fall $L, \sigma \geq 0$ zu diskutieren.

- a) Berechne Z explizit. Bilde das zugehörige thermodynamische Potential. Wie lautet die thermische Zustandsgleichung $L = L(T, \sigma, N)$?

$$Z = Z(\beta, \sigma, N) = \left(2\pi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) e^{\beta \sigma a \cos \theta} \right)^N = \left(4\pi \frac{\sinh x}{x} \right)^N = e^{N\varphi(x)}.$$

Es ist

$$\varphi(x) = \ln \left(4\pi \frac{\sinh x}{x} \right) \geq 0, \quad \varphi'(x) = \coth x - \frac{1}{x}, \quad \varphi''(x) = -\frac{1}{\sinh^2 x} + \frac{1}{x^2} \geq 0.$$

Die Freie Enthalpie ist $G = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -Nk_B T \varphi(x)$ und es folgt die thermische Zustandsgleichung

$$L = -\left. \frac{\partial G}{\partial \sigma} \right|_T = Na\varphi'(x) = L(x).$$

- b) Definiere und berechne die Größen, die den üblichen Größen α , C_p , C_V , κ_T , κ_S , sowie $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T$ und $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$ entsprechen. Alle Größen sollen durch die dimensionslose Funktion $\varphi(x) := \ln(4\pi \sinh x/x)$ und ihre Ableitungen mit $x := \beta\sigma a$, sowie einen aus N , a , k_B und $\beta = 1/k_B T$ zusammengesetzten Dimensionsfaktor dargestellt werden. Was läßt sich über die Vorzeichen sagen? Wie lautet die Duhem–Gibbs–Relation?

Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist negativ

$$\alpha = \left. \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} \right|_\sigma = -k_B \beta \frac{x\varphi''(x)}{\varphi'(x)} \leq 0.$$

Die Entropie

$$S = -\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_\sigma = Nk_B (\varphi(x) - x\varphi'(x))$$

hängt - wie auch L - nur von $x = \beta\sigma a$, nicht von T und σ einzeln ab. Es folgt

$$C_\sigma := T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_\sigma = T \left. \frac{\partial x}{\partial T} \right|_\sigma \frac{dS}{dx} = Nk_B x^2 \varphi''(x) \geq 0, \quad C_L := T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_L = T \left. \frac{\partial x}{\partial T} \right|_L \frac{dS}{dx} = 0,$$

letzteres wegen $x = x(L)$. Die Kompressibilitäten sind

$$\kappa_T = \left. \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial \sigma} \right|_T = a\beta \frac{\varphi''(x)}{\varphi'(x)} \geq 0, \quad \text{sowie} \quad \kappa_S = \left. \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial \sigma} \right|_S = 0 \quad \text{wegen} \quad S = S(x).$$

Die Entropie nimmt mit wachsendem $|L|$ ab

$$\left. \frac{\partial S}{\partial L} \right|_T = -\left. \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right|_L = -\frac{\sigma}{T} = -\frac{k_B}{a} x \hookrightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial L^2} \right|_T = \frac{1}{2L} \left. \frac{\partial S}{\partial L} \right|_T = -\frac{k_B}{2Na^2} \frac{x}{\varphi'(x)} \leq 0.$$

Die Duhem–Gibbs–Relation lautet $E = F + TS = G + TS + \sigma L = 0$.

- c) Aus der freien Energie $F = -TS$ läßt sich auch die kanonische Zustandssumme bilden. Zeige, daß im Grenzfall $\frac{L}{Na} \rightarrow 0$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die (Horizontal)Koordinate des Kettenendes gegeben ist durch

$$Z_k = e^{-\beta F} \approx \exp\left[-\frac{3}{2N} \frac{L^2}{a^2}\right] \propto w_N\left(\frac{L}{a}\right).$$

$w_N(\ell)d\ell$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein vom Ursprung $\vec{r} = 0$ ausgehender 'random walk' von N Schritten der Länge 1 in beliebigen, rein zufälligen Richtungen im X -Intervall zwischen ℓ und $\ell + d\ell$ endet. Läßt sich dies einfach begründen? Was ist die anschauliche Bedeutung des Limes $\frac{L}{Na} \rightarrow 0$?

Die Taylorentwicklung von $\varphi'(x)$ um $x = 0$ beginnt mit $\varphi'(x) = \frac{x}{3} + O(x^3)$, deshalb ist mit $\frac{L}{Na}$ auch x klein. Der Limes beschreibt offenbar die stark verknäulte Kette (erreichbar zB durch $\sigma = 0$ oder $T \rightarrow \infty$). Der Logarithmus der kanonischen Zustandssumme ist $\ln Z_k = -\beta F = N(\varphi' - x\varphi) \approx -\frac{1}{6}Nx^2 \approx -\frac{3}{2} \frac{L^2}{Na^2}$, also

$$Z_k \approx e^{-\frac{3}{2N} \frac{L^2}{a^2}},$$

wie behauptet. $Z_k = \int \sum_i \cos \theta_i = L/a \prod_i d\vec{\omega}_i$ ist ein Maß für die Anzahl von Konfigurationen mit Endkoordinate um L und ist damit proportional zu der genannten Wahrscheinlichkeit. Das quadratische Mittel der Endkoordinate (in X -Richtung) ist

$$\langle L^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dL L^2 \exp\left[-\frac{3}{2N} \left(\frac{L}{a}\right)^2\right]}{\int_{-\infty}^{\infty} dL \exp\left[-\frac{3}{2N} \left(\frac{L}{a}\right)^2\right]} = \frac{1}{3} Na^2.$$

Aus Symmetriegründen ergeben sich dieselben Werte für die Y - und Z -Richtung, so daß als mittlere quadratische Entfernung vom Ursprung folgt $\langle R^2 \rangle = Na^2$. Dies folgt auch aus einer ganz elementaren Betrachtung des random walk. Nach N Schritten der Länge 1 ist die mittlere quadratische Entfernung wegen $\overline{\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j} = \overline{\cos \Theta_{ij}} = 0$ für $i \neq j$

$$\overline{(\vec{e}_1 + \vec{e}_2 + \dots + \vec{e}_N)^2} = \overline{\vec{e}_1^2 + \vec{e}_2^2 + \dots + \vec{e}_N^2} = N\overline{\vec{e}^2} = N.$$

Für den eindimensionalen random walk ist dieses Ergebnis bereits aus Aufgabe 2.3 bekannt.

11.5 Polarisierung eines dielektrischen Mediums

Wir betrachten ein System aus N elektrischen Dipolmomenten (nicht Impulsen!) \vec{p}_i , $i = 1, 2, \dots, N$, die in einem äußeren elektrischen Feld $\vec{\mathcal{E}}$ eine Einstellenergie

$$H = - \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \vec{\mathcal{E}} = -p\mathcal{E} \sum_{i=1}^N \cos \vartheta_i$$

mit $p := |\vec{p}_i|$ haben. Von einer translatorischen Bewegung der Dipole sehen wir ab.

a) Berechne das Zustandsintegral

$$Z = (2\pi)^N \int \prod_{i=1}^N d(\cos \vartheta_i) e^{\beta p \mathcal{E} \sum_{i=1}^N \cos \vartheta_i}$$

und das zugehörige thermodynamische Potential $-k_B T \ln Z$. Welches wäre der passende Name für das Potential?

Hinweis: Verwende $x := \beta p \mathcal{E}$ und die Funktion $\varphi(x) := \ln \left(4\pi \frac{\sinh x}{x} \right) \geq 0$.

$$Z = \left(2\pi \int_{-1}^1 d(\cos \vartheta) e^{x \cos \vartheta} \right)^N = \left(4\pi \frac{\sinh x}{x} \right)^N \hookrightarrow G = -k_B T \ln Z = -N k_B T \varphi(x)$$

Die Variable \mathcal{E} ist intensiv und entspricht dem Druck p , das Potential sollte man also als freie Enthalpie bezeichnen.

b) Berechne die elektrische Polarisation $P := \langle p \sum_{i=1}^N \cos \vartheta_i \rangle$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

$$P = \frac{\partial}{\partial(\beta \mathcal{E})} \ln Z = N p \frac{d}{dx} \varphi(x) = - \left. \frac{\partial G}{\partial \mathcal{E}} \right|_T.$$

12. Thermodynamische Maschinen, (Kreis-) Prozesse

Für viele technische Anwendungen läßt man ein System (“Arbeitssubstanz”) einen Prozeß durchlaufen, bei dem Arbeit geleistet werden soll. Nun gilt allgemein

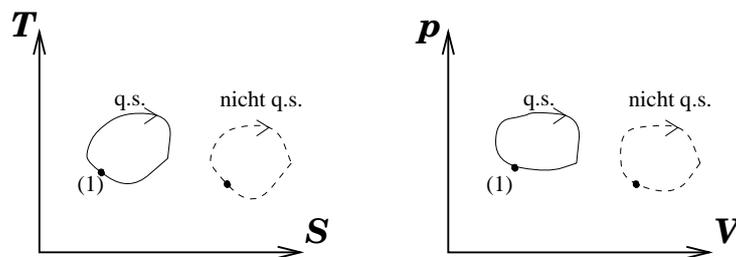
$$\delta A + pdV \geq 0, \quad (12.1)$$

denn bei Kräftegleichgewicht haben wir $\delta A = -pdV$. Eine Volumenverkleinerung, $dV < 0$, erfordert immer zugeführte Arbeit, so daß $\delta A = -pdV > 0$. Andererseits kann $dV > 0$ bei einem Prozeß sein, ohne daß Arbeit geleistet wird: $\delta A = 0$ mit $pdV > 0$, zB bei der freien Expansion eines Gases. Bei konstanter Teilchenzahl, $dN = 0 \leftrightarrow \delta_N E = 0$, ergibt (9.2) und (9.6) mit (12.1)

$$TdS \geq \delta Q + (\delta A + pdV) \geq \delta Q. \quad (12.2)$$

Bei Reversibilität ist $TdS = (\delta Q)_{\text{rev}}$, also $(\delta A)_{\text{rev}} = -pdV$. Umgekehrt, wenn kein Kräftegleichgewicht herrscht, ist $\delta A + pdV > 0$ und damit $TdS > \delta Q$, der Prozeß also irreversibel.

Periodisch arbeitende Maschinen (Motoren, Dampfmaschinen, Wärmepumpen etc) durchlaufen **Kreisprozesse**. Bei konstantem N betrachten wir solche Prozesse im p, V - bzw T, S -Diagramm.



Zu unterscheiden sind

- Quasistatische Kreisprozesse, entsprechen einem geschlossenen Weg in der p, V bzw T, S -Ebene,
- Irreversible Kreisprozesse, Teile des Weges liegen außerhalb der p, V bzw T, S -Ebene.

Für die quasistatischen Kreisprozesse ist die eingeschlossene Fläche im T, S -Diagramm

$$\oint TdS = \oint \delta Q = Q \quad (12.3)$$

gleich der bei einem Umlauf aufgenommenen Wärmemenge. Die entsprechende Fläche im p, V -Diagramm

$$\oint p dV = \oint (-\delta A) = -A := W$$

ist die vom System geleistete Arbeit ($A = -W$ ist die dem System zugeführte Arbeit).

$$\text{Wegen } dE = \delta Q + \delta A \quad \text{und} \quad \oint dE = 0 \quad \text{ist} \quad Q = W,$$

was formal auch aus $\frac{\partial(p,V)}{\partial(T,S)} = 1$ folgt. Je nach dem Durchlaufsinne der Wegintegrale spricht man von einem **Rechtsprozeß** mit $Q = W > 0$ oder einem **Linksprozeß** mit $Q = W < 0$. In einem Rechtsprozeß leistet das System Arbeit an der Umgebung, dh es handelt sich um eine **Arbeitsmaschine**. Beim Linksprozeß führt das System Wärme an die Umgebung ab, Beispiele sind Wärmepumpen, Kühlmaschinen usw.

Kreisprozesse enthalten meistens isotherme, adiabatische, isobare oder isochore Teilprozesse. Zur Definition des **Wirkungsgrades** teilen wir die gesamte vom System aufgenommene Wärme in die positiven und die negativen Anteile auf:

$$Q = \oint \delta Q = \oint_{\delta Q > 0} \delta Q + \oint_{\delta Q < 0} \delta Q := Q_1 - Q_2 \quad \text{mit} \quad Q_{1,2} > 0.$$

Die gesamte aufgenommene Wärme Q ist also die Differenz aus zugeführter Wärme Q_1 und abgegebener Wärme Q_2 . Bei der Arbeitsmaschine, also für den Rechtsprozeß, ist diese Größe positiv, $Q_1 - Q_2 = W > 0$ und der Wirkungsgrad ist definiert durch

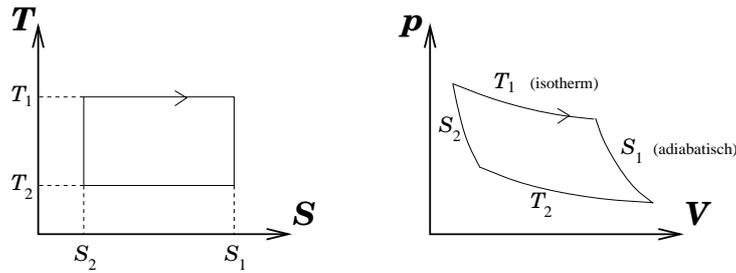
$$\eta_{\text{Arbeit}} := \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{zugeführte Wärme}} = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \geq 0. \quad (12.4)$$

Für die Wärmemaschine, also den Linksprozeß, ist $Q_2 - Q_1 = A \geq 0$ und wir definieren die **Heizeffektivität** als

$$\eta_{\text{Wärme}} := \frac{\text{abgegebene Wärme}}{\text{aufgenommene Arbeit}} = \frac{Q_2}{A} = \left(1 - \frac{Q_1}{Q_2}\right)^{-1} \geq 1. \quad (12.5)$$

Arbeitsmaschinen sollten möglichst einen Wirkungsgrad η_A in der Nähe von 1, Wärmemaschinen eine möglichst große Heizeffektivität η_W haben. Einfache Umwandlung von Energie in Wärme beim üblichen Heizen mit $Q_1 = 0$ bedingt $\eta_W = 1$, ist also uneffektiv.

Historisch besonders wichtig für die Entwicklung der Thermodynamik ist der **Carnot-Prozeß**, der aus zwei isothermen und zwei adiabatischen Teilprozessen besteht:



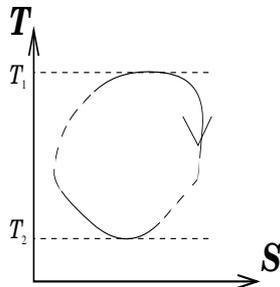
Mit $TdS = (\delta Q)_{q.s.}$ ist die bei der höheren Temperatur T_1 aufgenommene Wärme $Q_1 = \int_{\delta Q > 0} \delta Q = T_1(S_1 - S_2)$ und die bei der tieferen Temperatur T_2 abgegebene Wärme $Q_2 = -\int_{\delta Q < 0} \delta Q = T_2(S_1 - S_2)$, damit also der Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1 \quad \text{für } T_2 > 0. \quad (12.6)$$

Der Wirkungsgrad wäre ideal ($\eta_{\text{Carnot}} = 1$), wenn man mit $T_2 = 0$ arbeiten könnte. $T = 0$ ist jedoch nicht erreichbar (siehe nächstes Kapitel).

Wir beweisen den folgenden Satz über die “maximale Arbeitsleistung”:

Der Carnot-Wirkungsgrad $\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ ist größer als der Wirkungsgrad jedes anderen Kreisprozesses, der zwischen der höchsten Temperatur T_1 und der niedrigsten Temperatur T_2 verläuft.



Wie angedeutet, kann der Vergleichsprozess auch irreversible (nicht quasistatische) Anteile enthalten. Das System ändert seine Entropie beim Umlauf dann nicht, aber in der Umgebung ist $(\Delta S)_{\text{Umg.}} > 0$.

Beweis:

$$dS \stackrel{(12.2)}{\geq} \frac{\delta Q}{T} \leftrightarrow 0 = \oint dS \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{\delta Q > 0} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\delta Q < 0} \frac{\delta Q}{T}$$

Mit den Abschätzungen

$$\int_{\delta Q > 0} \frac{\delta Q}{T} \geq \int_{\delta Q > 0} \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}, \quad \int_{\delta Q < 0} \frac{|\delta Q|}{T} \leq \int_{\delta Q < 0} \frac{|\delta Q|}{T_2} = \frac{Q_2}{T_2}$$

folgt

$$\frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q_2}{T_2} \leftrightarrow \frac{T_2}{T_1} \leq \frac{Q_2}{Q_1},$$

also

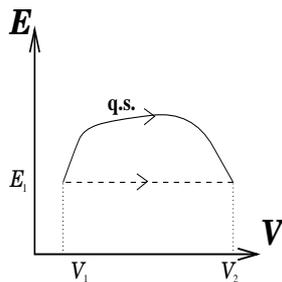
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{Carnot}}. \quad (12.7)$$

Das Gleichheitszeichen gilt dann und nur dann, wenn

- a) $TdS = \delta Q$, dh der Prozeß reversibel bzw quasistatisch verläuft,
- b) Wärme immer nur bei konstanter Temperatur zugeführt bzw abgeführt wird.

Zur Ergänzung und als Beispiele berechnen wir noch zwei Prozesse.

Expansion ins Vakuum:



Durch plötzliches Entfernen einer Trennwand expandiert ein Gas frei in ein größeres Volumen: $V_1 \rightarrow V_2 > V_1$. Es wird keine Arbeit geleistet oder Wärme ausgetauscht, also bleibt die innere Energie unverändert: $\delta Q = \delta A = 0 \leftrightarrow dE = 0$ oder $E_1 = E_2$. Der Prozeß ist irreversibel bzw nicht quasistatisch; er wird im E, V -Diagramm durch die punktierte Linie dargestellt.

Zur Berechnung des Entropiezuwachses bemerken wir zunächst, daß die Änderung von Zustandsgrößen (wie S) wegunabhängig ist, also nur von Anfangs- und Endzustand abhängt. Wir können deshalb ΔS längs eines quasistatischen Vergleichsweges vom Anfangszustand (E_1, V_1) zum Endzustand $(E_2 = E_1, V_2)$ berechnen:

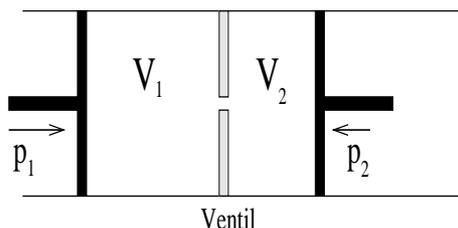
$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T}dV \leftrightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E dV = \int_1^2 \frac{p}{T} dV > 0. \quad (12.8)$$

Die Temperaturänderung ist $\Delta T = T_2 - T_1 = \int_1^2 \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E dV$ mit

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = \frac{\partial(T, E)}{\partial(V, E)} = \frac{\partial(T, E)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, E)} = -\frac{1}{C_V} \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = \frac{1}{C_V} \left[p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right]. \quad (12.9)$$

Für die explizite Berechnung brauchen wir die Zustandsgleichung. ZB gilt für das Boltzmannngas $p = \frac{N}{V} k_B T \leftrightarrow \Delta S = N k_B \int_1^2 \frac{dV}{V} = N k_B \ln \frac{V_2}{V_1}$, $\Delta T = 0$ wg $p = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$.

Joule-Thomson-Prozeß:



Ein Gas wird über ein Drosselventil vom Anfangsdruck p_1 auf den Enddruck p_2 entspannt. Der Prozeß wird stationär betrieben, dh durch Verschieben zweier Kolben wird auf beiden Seiten des Ventils der Druck konstant gehalten.

Der Prozeß verläuft irreversibel (Reibungsverluste im Ventil). Das Ganze ist thermisch isoliert. Wegen $\delta Q = 0$ ist $dE = \delta A$, also $E_2 - E_1 = \int_1^2 dE = \int_1^2 \delta A = A_1 + A_2$, die Änderung der inneren Energie also gleich der dem System zugeführten Arbeit. Diese besteht aus den Anteilen $A_1 = \int_{V_1}^0 (-p_1 dV) = p_1 V_1$ und $A_2 = \int_0^{V_2} (-p_2 dV) = -p_2 V_2$. Damit ist

$$E_2 + p_2 V_2 = E_1 + p_1 V_1 \quad \text{oder} \quad \mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_2, \quad (12.10)$$

dh beim Joule-Thomson-Prozeß ist die Enthalpie konstant.

Die Entropieerhöhung folgt mit $d\mathcal{H} = TdS + Vdp \leftrightarrow dS = \frac{d\mathcal{H}}{T} - \frac{V}{T}dp$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{\mathcal{H}} dp = - \int_1^2 \frac{V}{T} dp > 0 \quad \text{da} \quad \frac{V}{T} > 0 \quad \text{und} \quad dp < 0.$$

Auf dem Weg von 1 \rightarrow 2 ist $dp < 0$, also wächst die Entropie, der Vorgang ist irreversibel (vgl Aufgabe 12.4).

Die Temperaturänderung ist $T_2 - T_1 = \int_1^2 dT = \int_1^2 \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\mathcal{H}} dp$ mit

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\mathcal{H}} = \frac{\partial(T, \mathcal{H})}{\partial(p, \mathcal{H})} = \frac{\partial(T, \mathcal{H})}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, \mathcal{H})} = - \left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \right|_T / \left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right|_p = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1), \quad (12.11)$$

denn: $\left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right|_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = C_p$, $\left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T + V = V - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = V(1 - \alpha T)$.

Da $dp < 0$ und $\frac{C_p}{V} > 0$ ist, führt der Joule-Thomson-Prozeß zur

$$\begin{aligned} & \text{Temperaturerhöhung, wenn} \quad \alpha < \frac{1}{T}, \\ & \text{zur Temperaturerniedrigung, wenn} \quad \alpha > \frac{1}{T} \quad \text{ist.} \end{aligned}$$

Bei Gasen (und Flüssigkeiten) ist für tiefe Temperaturen $\alpha > \frac{1}{T}$. Daher dient der Joule-Thomson-Prozeß (evtl kaskadenförmig wiederholt) zur Verflüssigung. Beim Boltzmann-Gas ist $\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{Nk_B}{pV} = \frac{1}{T}$, also $T_1 = T_2$, ebenso $E_1 = E_2$, da $p_1 V_1 = p_2 V_2$.

12.1 Reversibler Temperaturlausgleich

Ein Körper der Temperatur T_1 wird in eine kältere Umgebung der Temperatur T_0 ($T_0 < T_1$) gebracht. Wieviel Arbeit kann durch Abkühlen des Körpers auf die Temperatur T_0 maximal gewonnen werden? Die Wärmekapazität C des Körpers soll dabei als konstant angesehen werden.

Hinweis: Bekanntlich besitzt der Carnotprozess den höchsten Wirkungsgrad für die Umwandlung von Wärme in Arbeit. Die Sache wird nur dadurch etwas kompliziert, daß die obere Temperatur (die des Körpers) nicht konstant bleibt. Die optimale Umwandlung der verfügbaren Wärme in Arbeit wird durch eine Folge infinitesimaler Carnotprozesse zwischen variablen oberen Temperaturen T , $T_1 > T > T_0$, und der festen unteren Temperatur T_0 erreicht (praktisch allerdings nicht ganz einfach zu realisieren ...).

Entziehen wir dem Körper bei der Temperatur T eine Wärmemenge $dQ = CdT$ und führen sie durch einen infinitesimalen Carnotprozeß bei der Temperatur T_0 ab, so erhalten wir die Arbeit

$$dA = \eta dQ = \eta C dT = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C dT \quad \text{oder aufintegriert}$$

$$A = C \int_{T_0}^{T_1} dT \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) = C \left[(T_1 - T_0) - T_0 \ln \frac{T_1}{T_0} \right].$$

12.2 Thermodynamische Ungleichungen

Nenne die wichtigsten Ungleichungen aus Thermodynamik und Statistischer Physik. Worauf beruhen diese Ungleichungen, wie werden sie hergeleitet? Welche Ungleichungen sind in der Praxis oft erfüllt, aber nicht aus allgemeinen Prinzipien herleitbar?

$T \geq 0$ für unbeschränkte Hamiltonoperatoren, $\frac{S}{k_B} = -\text{Spur } \varrho \ln \varrho \geq 0$, trivial: $V \geq 0$.
Ferner: $p \geq 0$ wegen $pV = -\Phi = k_B T \ln Z_{\text{gk}}$, $Z_{\text{gk}} = 1 + e^{-\beta \epsilon} + \dots \geq 1$.

Mit der zugeführten Wärme dQ ist nach dem Satz von Clausius $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$.

$\Delta S \geq 0$, $-\Delta F = T\Delta S - \Delta E \geq p\Delta V$ = abgegebene Arbeit bei isothermem Prozeß,
 $\eta \leq \eta_{\text{Carnot}} < 1$, $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E = \frac{p}{T} \geq 0$, $\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{\mathcal{H}} = -\frac{V}{T} < 0$, $C_p \geq C_V \geq 0$, $\kappa_T \geq \kappa_S \geq 0$.

Meistens: $\alpha > 0$, $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{\alpha}{\kappa_T} > 0$, $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{T\Delta V} > 0$ an Phasengrenzen.

12.3 Expansion eines Gases

Diskutiere die Expansion eines Gases von einem Volumen V auf das Volumen $V + \Delta V$ unter verschiedenen Prozeßführungen ((ii) bis (iv) quasistatisch):

- (i) "Sturz ins Vakuum", dh die Expansion in das ursprünglich leere Volumen ΔV erfolgt nach Herausziehen einer Trennwand ohne Arbeits- oder Wärmezufuhr,
- (ii) isotherm; das Gefäß mit dem Gas befindet sich in einem Wärmebad der Temperatur T
- (iii) adiabatisch; das Gefäß ist thermisch isoliert
- (iv) isobar, durch Erwärmung des Gases.

Was läßt sich jeweils über die Änderung der inneren Energie und der Entropie sagen? Welche Wärme wird dem Gas zugeführt, welche Arbeit wird vom Gas geleistet? Welche Änderungen von T und p treten ein? Was läßt sich überdies sagen, wenn das Gas einer Zustandsgleichung der Form $p = T f(\frac{V}{N})$ oder aber $pV = \Gamma E$ (siehe Aufgabe 11.3) genügt?

Zunächst gibt es in den Spezialfällen folgende Vereinfachungen

$$\frac{\alpha}{\kappa_T} \stackrel{11.8}{=} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \begin{cases} \frac{p}{T} & \text{falls } p = T f(\frac{V}{N}) \\ \frac{\Gamma}{V} \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V = \frac{\Gamma}{V} C_V & \text{falls } pV = \Gamma E \end{cases}$$

Beim Quantengas (also für $pV = \Gamma E$) läßt sich C_p durch α und E ausdrücken:

$$C_p = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \Big|_p = \frac{\partial}{\partial T} \Big|_p (E + pV) = (1 + \frac{1}{\Gamma}) \frac{\partial}{\partial T} \Big|_p (pV) = (1 + \frac{1}{\Gamma}) \alpha pV = (\Gamma + 1) \alpha E$$

und damit wird κ_S trivial: $\kappa_S = \frac{C_V}{C_p} \kappa_T = \frac{\alpha V}{C_p \Gamma} = \frac{1}{\Gamma+1} \frac{1}{p}$.

$$(i) \quad \Delta Q = \Delta A = 0 \quad \hookrightarrow \quad \Delta E = 0, \quad \Delta S \Big|_{\Delta E=0} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_E \Delta V \stackrel{dE=TdS-pdV}{=} \frac{p}{T} \Delta V > 0$$

Ferner ist nach Aufgabe 11.1(i)

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_E \Delta V = \frac{\Delta V}{C_V} \left(\frac{p}{T} - \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \right) = \begin{cases} 0 & \text{falls } p = T f(\frac{V}{N}) \\ \frac{\Delta V}{V} \Gamma \left(\frac{E}{C_V T} - 1 \right) & \text{falls } pV = \Gamma E \end{cases}$$

Zur Berechnung der Druckänderung bilden wir zunächst

$$\frac{\partial S}{\partial p} \Big|_V = \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(p, V)} \stackrel{11.8}{=} \frac{C_V \kappa_T}{\alpha T} \quad \text{und} \quad \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)} = \frac{C_p}{\alpha V T}$$

und erhalten

$$\frac{p}{T} \Delta V = \Delta S = \frac{C_p}{\alpha V T} \Delta V + \frac{C_V \kappa_T}{\alpha T} \Delta p \quad \hookrightarrow \quad \frac{\Delta p}{p} = - \left(\frac{C_p}{\alpha p V} - 1 \right) \Gamma \frac{\Delta V}{V}$$

mit der Grüneisen-Konstanten $\Gamma = \frac{\alpha V}{\kappa_T C_V}$ (siehe Aufgabe 11.3).

Sofern $pV = \Gamma E$ gilt, kommt für $E = \text{const}$ natürlich $\frac{\Delta p}{p} = -\frac{\Delta V}{V}$ heraus (mit C_p siehe oben).

$$(ii) \quad \Delta T = 0 \quad \hookrightarrow \quad \Delta S = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T \Delta V \stackrel{dF=-SdT-pdV}{=} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \Delta V = \begin{cases} \frac{p}{T} \Delta V & \text{falls } p = T f(\frac{V}{N}) \\ \frac{\Gamma}{V} C_V \Delta V & \text{falls } pV = \Gamma E \end{cases}$$

Die Energieänderung ist

$$\Delta E = T \Delta S - p \Delta V = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V - p \right) \Delta V, \quad = 0, \quad \text{falls } p = T f(\frac{V}{N})$$

Die zugeführte Wärme ist $\Delta Q = T\Delta S = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v \Delta V$, die geleistete Arbeit $p\Delta V$. Die Druckänderung ist $\Delta p = \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \Delta V = -\frac{1}{\kappa_T V} \Delta V$.

$$(iii) \quad \Delta Q = T\Delta S = 0 \Leftrightarrow \Delta E = -p\Delta V < 0,$$

$$0 = \Delta S = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_v \Delta T + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v \Delta V \Leftrightarrow \frac{\Delta T}{T} = -\Gamma \frac{\Delta V}{V}$$

Die Druckänderung ist $\Delta p = \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_s \Delta V = -\frac{1}{\kappa_s V} \Delta V$ ($= -(1 + \Gamma)p \frac{\Delta V}{V}$ falls $pV = \Gamma E$).

$$(iv) \quad \Delta S = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_p \Delta V \stackrel{(i)}{=} \frac{C_p}{\alpha p V} \Delta V, \quad = (1 + \frac{1}{\Gamma}) \frac{p}{T} \Delta V \text{ falls } pV = \Gamma E$$

Mit

$$\Delta S = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_v \Delta T + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \Delta V \stackrel{dF = -SdT - pdV}{=} \frac{C_V}{T} \Delta T + \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v \Delta V$$

folgt

$$\Delta E = T\Delta S - p\Delta V = pV \left(\frac{C_p}{\alpha p V} - 1 \right) \frac{\Delta V}{V}, \quad = E \frac{\Delta V}{V} \text{ falls } pV = \Gamma E$$

$$C_V \frac{\Delta T}{T} = \Delta S - \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v \Delta V = \left(\frac{C_p}{\alpha p V} - \frac{T}{p} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v \right) \frac{p}{T} \Delta V$$

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta V}{V} \cdot \begin{cases} \left(\frac{C_p}{\alpha p V} - 1 \right) \frac{pV}{C_V T} & \text{falls } p = T f\left(\frac{V}{N}\right) \\ (\Gamma + 1) \frac{E}{C_V T} - \Gamma & \text{falls } pV = \Gamma E \end{cases}$$

12.4 Zur Irreversibilität des Joule–Thomson–Prozesses

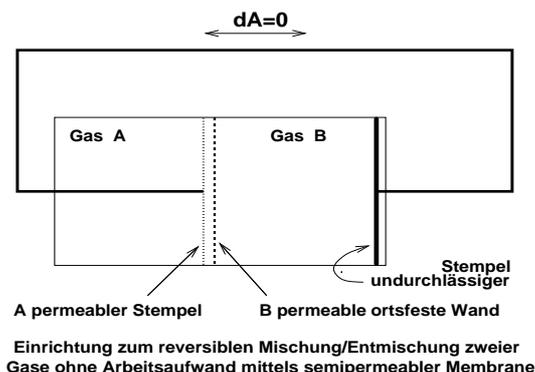
Der Joule–Thomson–Prozeß kann bei geeigneter Dimensionierung des Drosselventils beliebig langsam ablaufen. Wird er damit quasistatisch?

Nein! Ein quasistatischer Prozeß durchläuft nur Gleichgewichtszustände. Nach (10.4b) ist das System jedoch nicht im Gleichgewicht, wenn auf beiden Seiten des Drosselventils unterschiedliche Drücke $p_1 \neq p_2$ herrschen. Das Drosselventil bewirkt eine künstliche Verlängerung der normalerweise sehr kurzen Relaxationszeit, während derer das System den Gleichgewichtszustand erreicht.

12.5 Durchmischung zweier Gase

Zwei verschiedene ideale klassische Gase befinden sich bei gleichem Druck und gleicher Temperatur getrennt in zwei Hälften eines Kastens vom Volumen $2V$. Die Trennwand zwischen beiden Teilvolumina wird herausgezogen, und die Gase diffundieren ineinander. Um wieviel hat die Entropie bei vollständiger Durchmischung zugenommen?

Eine Methode, dieses Problem zu lösen, besteht darin, eine reversible Zustandsänderung zu betrachten, die zum gleichen Endzustand führt wie die Diffusion und die dabei auftretende Entropieänderung zu berechnen. Diese Zustandsänderung besteht darin, beide Gase zunächst getrennt isotherm auf das doppelte Volumen zu expandieren und dann mit Hilfe von semipermeablen Wänden ohne Arbeitsaufwand und reversibel "ineinanderzuschieben" (siehe Skizze).



Semipermeable Wände, die jeweils eine Teilchensorte durchlassen und alle anderen zurückhalten, gibt es für manche Gase wirklich (zB ist glühendes Palladium allein für Wasserstoff durchlässig). Die Annahme der Existenz solcher Wände für Gedankenexperimente führt jedenfalls nicht zu Widersprüchen in der Thermodynamik. Wir denken uns zunächst beide Gase isotherm (unter Wärmezufuhr) auf das doppelte Volumen expandiert. Dabei vergrößert sich die Entropie jeweils um

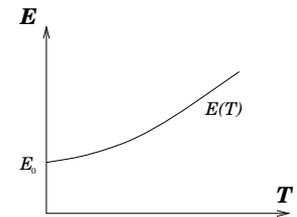
$$\Delta S = \int \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV = \int \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV = \int \frac{p}{T} dV = \int_V^{2V} \frac{Nk_B}{V} dV = Nk_B \ln 2.$$

Da sich beim reversiblen Ineinanderschieben die Entropie nicht ändert, ist die gesamte Entropiezunahme $Nk_B \cdot 2 \ln 2$.

Alternativ läßt sich das Problem mit den Ergebnissen der Aufgabe 8.3b lösen. In jedem der beiden Teilvolumina V seien N Moleküle enthalten. Beim Herausziehen der Trennwand wird weder Wärme noch Arbeit zugeführt, die innerere Energie bleibt somit konstant. Nach Aufgabe 8.3b hängt die Entropie des Boltzmannngases in der Form $S = Nk_B \ln \frac{V}{N}$ vom Volumen ab, ist also im doppelten Volumen um $Nk_B \ln 2$ größer. Da beide Gase im Volumen $2V$ 'nichts voneinander merken', addieren sich beide Entropieunterschiede zu $Nk_B \cdot 2 \ln 2$.

13. Tieftemperaturverhalten: Nernst'sches Theorem (3. Hauptsatz)

Wegen $C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V \geq 0$ ist die innere Energie E eine monoton steigende Funktion der Temperatur T (bei konstantem V). Am absoluten Nullpunkt $T = 0$ befindet sich das System in einem Zustand kleinstmöglicher Energie $E = E_0 =$ Grundzustandsenergie.



Evtl liegt eine Entartung vor, dh es gibt $g \geq 1$ Zustände zur Energie E_0 . Es sei \mathbf{P}_0 der Projektor auf diesen Zustandsraum mit $\mathbf{P}_0^2 = \mathbf{P}_0$, $\text{Spur } \mathbf{P}_0 = g$. Dann ist der Dichteoperator mit maximaler Entropie

$$\rho(T=0) = \frac{1}{g} \mathbf{P}_0 := \rho_0.$$

Für die Entropie folgt $S(T=0) = -k_B \text{Spur } \rho_0 \ln \rho_0 = k_B \ln g$ (da $\text{Spur } \mathbf{P}_0 \ln \mathbf{P}_0 = 0$). Im allgemeinen ist $g = 1$, dh der Grundzustand eindeutig, damit also

$$S = 0 \quad \text{für } T = 0 \text{ bei beliebigem } V, N. \quad (13.1)$$

Wenn $g > 1$ ist, dann ist bei realen Systemen höchstens $g = O(N)$, also $S(T=0) = O(\ln N) =$ subextensiv, und damit die Entropie S als extensive Größe gleich Null. Es gilt also das **Nernst'sche Theorem**

Die Entropie jedes realistischen Systems verschwindet bei $T = 0$ für beliebige V, N .

In der axiomatischen Thermodynamik wird diese Aussage als Erfahrungssatz (3. Hauptsatz) eingeführt.

Folgerungen:

1. Verschwinden des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{\alpha}{\kappa_T} = 0 \quad \text{bei } T = 0, \quad (13.2)$$

denn

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T, \quad \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \quad \text{mit} \quad S(T=0, p) \equiv 0 \text{ unabh. von } p, V, N.$$

2. Verschwinden der Wärmekapazität

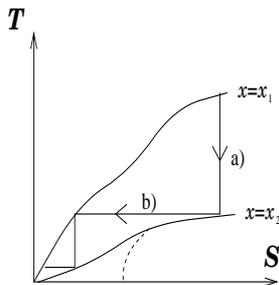
$$\text{Mit } x = p, V \text{ gilt} \quad C_x = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_x = \left. \frac{\partial S}{\partial \ln T} \right|_x \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} \text{ integrabel bei } T = 0 \Leftrightarrow C_x(T = 0) = 0 \quad (13.3)$$

Üblich ist $C_x \propto T^\epsilon$ mit $\epsilon > 0$ für $T \rightarrow 0$.

3. Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts

Wähle Zustandsvariable x ; durch Variation von x (zB Volumen, Druck) innerhalb endlicher, fester Grenzen $x_1 \leq x \leq x_2$ soll $T = 0$ erreicht werden.



Im T, S -Diagramm verlaufen diese Prozesse zwischen zwei Kurven $x = x_1 = \text{const}$ und $x = x_2 = \text{const}$, die wegen des 3. Hauptsatzes gemeinsam bei $(S = 0, T = 0)$ einmünden.

Man kann das System in einem ersten Teilprozess a) durch adiabatische Zustandsänderung von x_1 nach x_2 abkühlen. Vor dem nächsten derartigen Schritt muß man wieder auf x_1 zurückgehen, was in Abwesenheit eines kälteren Bades bestenfalls bei konstanter Temperatur T erfolgen kann (Teilprozess b). Um $T = 0$ zu erreichen, müßte man diesen Vorgang unendlich oft wiederholen, dh $T = 0$ ist unerreichbar. Dies wäre nicht der Fall, wenn – im Widerspruch zum Nernst'schen Theorem – eine $S(T, x = x_2)$ -Kurve vom gestrichelten Verlauf existieren würde.

13.1 Spezifische Wärme zu einer Modell-Zustandsdichte

Wir betrachten die Modell-Zustandsdichte

$$\Omega(E) = \delta(E) + N\delta(E - \Delta) + \Theta(E - \Delta) \frac{1}{\Delta} \left(\frac{E}{N\Delta} \right)^N \quad \text{mit } \Theta(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ 1 & (x > 0) \end{cases}, \quad \delta(x) = \frac{d\Theta}{dx}$$

und einer positiven Konstanten Δ . Das Spektrum besteht also aus einem einfachen Grundzustand bei $E = 0$, einem N -fach entarteten angeregten Zustand bei $E = \Delta$ und einem anschließenden Kontinuum, das für $E > N\Delta$ den dominierenden Term der Zustandssumme liefert. Da die Zustandsdichte sowohl bei niedriger, als auch bei hoher Energie "realistisch" ist, sollte auch die Wärmekapazität ein vernünftiges Tief- und Hochtemperaturverhalten zeigen.

- a) Bilde unter Benutzung der "unvollständigen Gammafunktion" $\Gamma(n, x) := \int_x^\infty dt e^{-t} t^{n-1}$ (vgl mit Aufgabe 3.2) die kanonische Zustandssumme Z_k in Abhängigkeit von $x := \beta\Delta$.

$$\begin{aligned} Z_k &= \int dE e^{-\beta E} \Omega(E) = 1 + Ne^{-x} + \int_\Delta^\infty \frac{dE}{\Delta} e^{-\beta E} \left(\frac{E}{N\Delta}\right)^N \\ &= 1 + Ne^{-x} + \frac{1}{x(xN)^N} \Gamma(N+1, x) \end{aligned}$$

- b) Berechne – für endliches N – in den Grenzfällen

(i) hoher Temperatur ($T \rightarrow \infty$), niedriger Temperatur ($T \rightarrow 0$)

die innere Energie $E = -\Delta \frac{d}{dx} \ln Z_k$ und die Wärmekapazität $C = \frac{dE}{dT} = k_B x^2 \frac{d^2}{dx^2} \ln Z_k$.
Welcher Teil des Spektrums ist jeweils relevant?

Hinweis: Die unvollständige Gammafunktion $\Gamma(n, x)$ hat für $x \gg 1$ die asymptotische Entwicklung

$$\Gamma(n, x) = x^{n-1} e^{-x} \left[1 + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(n-1)(n-2)\dots(n-\nu)}{x^\nu} \right],$$

während für $x \ll 1$ gilt

$$\Gamma(n, x) = \Gamma(n) - x^n e^{-x} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{x^\nu}{n(n+1)\dots(n+\nu)}.$$

Für hohe Temperaturen ist $x \ll 1$ und

$$\begin{aligned} Z_k &= 1 + Ne^{-x} + \frac{1}{x(xN)^N} \left[N! - \frac{e^{-x} x^{N+1}}{N+1} + \dots \right] \approx \frac{N!}{x(xN)^N} \hookrightarrow \\ E &\approx \Delta \frac{d}{dx} \ln x^{N+1} = (N+1)k_B T \hookrightarrow C \approx (N+1)k_B \end{aligned}$$

Für tiefe Temperaturen ist $x \gg 1$ und

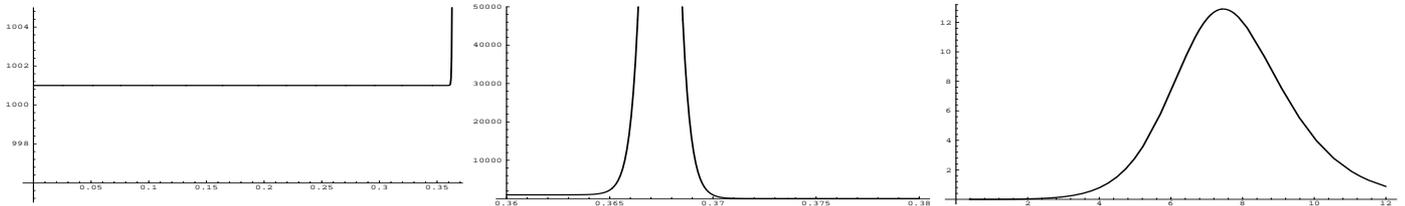
$$\begin{aligned} Z_k &= 1 + Ne^{-x} + \frac{e^{-x}}{xN^N} \left[1 + \frac{N}{x} + \dots \right] = 1 + Ne^{-x} \left(1 + \frac{1}{xN^{N+1}} + \dots \right) \hookrightarrow \\ E &\approx -\Delta \frac{d}{dx} \ln(1 + Ne^{-x}) \approx N\Delta e^{-x} = N\Delta e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \\ C &\approx k_B x^2 \frac{d^2}{dx^2} \ln Z_k \approx Nk_B x^2 e^{-x} = Nk_B \left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)^2 e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \end{aligned}$$

Bei tiefen Temperaturen wirkt sich also nur der diskrete Zustand bei $E = \Delta$ aus, bei hohen Temperaturen nur das Kontinuum.

Mathematica liefert nach den Eingaben

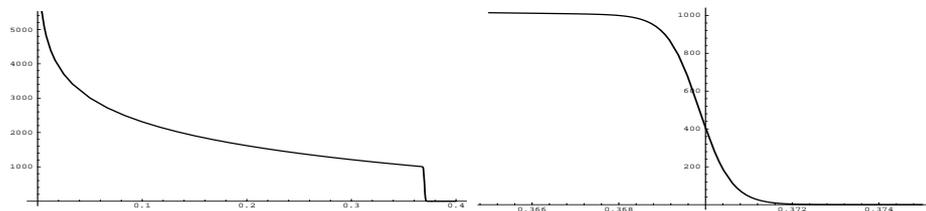
```
In[1] := z=1+n*Exp[-x]+Gamma[n+1,x]/n^n/x^(n+1) ;
In[2] := c=x^2*D[Log[z],{x,2}] ;
In[3] := c1000 = c /. n->1000 ;
In[4] := Plot["c1000a",{x,0,.363},PlotRange->{995,1005}] ;
In[5] := Plot["c1000b",{x,.36,.38},PlotRange->{0,50000}] ;
In[6] := Plot["c1000c",{x,.38,12}] ;
```

die Wärmekapazität $\frac{C}{k_B}$ für $N = 1000$ als Funktion von $x \equiv \beta\Delta$ mit folgendem Verlauf



$$0 < x < .363, k_B T > 2.72\Delta \quad .36 < x < .38, k_B T \approx 2.72\Delta \quad .38 < x < 12, k_B T \approx 0.134\Delta$$

Die mit *Mathematica* erzeugten Plots zeigen, daß die Wärmekapazität für Temperaturen oberhalb von $k_B T \approx 2.72\Delta$ praktisch konstant den Hochtemperaturgrenzwert $C = 1001k_B$ annimmt. An der Stelle $k_B T \approx 2.72\Delta$ weist C ein sehr scharfes Maximum auf. Bei tieferer Temperatur ($k_B T \approx .134\Delta$) liegt ein zweites, viel flacheres Maximum. Für $T \rightarrow 0$ geht C (exponentiell) gegen Null, im Einklang mit dem dritten Hauptsatz. Das ausgeprägte Maximum von C bei $x \approx .37$ spiegelt sich auch im Verhalten der Entropie wider, hier $\frac{S}{k_B} = \ln Z_k - x \frac{d}{dx} \ln Z_k$ für $0 < x < 12$ (links) und in der Umgebung von $x \approx .37$ (rechts):



13.2 Wärmekapazitäten am absoluten Nullpunkt

Man habe festgestellt, daß die Wärmekapazitäten C_p und C_V eines Systems für alle Werte von p , V bei $T = 0$ einzeln wie T^n verschwinden. Begründe, daß unter diesen Umständen die Differenz $C_p - C_V$ wie T^{2n+1} verschwindet.

Bei beliebigem Volumen V ist

$$S = S(T, V) = \int_0^T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT = \int_0^T \frac{dT}{T} C_V(T) \propto \int_0^T T^{n-1} dT \propto T^n ;$$

analog ist $S(T, p_0) \propto T^n$. Damit ist bei $T = 0$

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{\kappa_T} &= \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \propto T^n, & \alpha V &= \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \propto T^n \\ & \hookrightarrow C_p - C_V = T \alpha V \frac{\alpha}{\kappa_T} \propto T^{2n+1}. \end{aligned}$$

14. Phasengleichgewicht

Erfahrungsgemäß legen die Werte der intensiven thermodynamischen Variablen (p und T) zusammen mit der Teilchenzahl N den thermodynamischen Zustand in manchen Situationen nicht eindeutig fest. Beispielsweise können 10^{23} H_2O -Moleküle bei $T = 373^\circ\text{K}$ und $p = 1\text{atm}$ sowohl im Zustand "Wasser", als auch im Zustand "Dampf" existieren, mit verschiedenen Werten der Dichte, der Kompressibilität usw.

Allgemein kann ein und dieselbe Substanz bei geeigneten Werten der intensiven Variablen in zwei (oder mehr) verschiedenen **Phasen** vorliegen. Die wichtigsten Phasen sind

fest , flüssig , gasförmig

mit weiteren Unterteilungen der festen und flüssigen Phase:

verschiedene Kristallstrukturen , ferromagnetisch – paramagnetisch

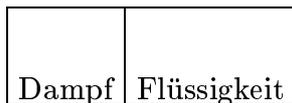
supraleitend – normaleitend , suprafluid – normalflüssig etc

Es gibt zwei Fragenkreise

1. Wie werden verschiedene Phasen im Formalismus der phänomenologischen Thermodynamik beschrieben? Was folgt aus den Hauptsätzen? Welches sind die Bedingungen für räumliche Koexistenz und für Übergänge zwischen den Phasen?
2. Kann die Existenz verschiedener Phasen aus der mikroskopischen Theorie (dh aus dem Hamiltonoperator und den Dichteoperatoren der verschiedenen Gesamtheiten) begründet werden?

Antwort zur zweiten Frage: grundsätzlich ja, jedoch sehr schwierig, Gegenstand aktueller Forschung. Hier soll nur der erste Fragenkreis behandelt werden.

Im einfachsten Fall hat man ein einkomponentiges System (eine Substanz), die in zwei Phasen auftritt. Beide können im thermischen Gleichgewicht nebeneinander koexistieren, zB ein Eisberg im Wasser.



Betrachte ein inhomogenes System, bestehend aus zwei homogenen Untersystemen, den einzelnen Phasen.

Im Gleichgewichtszustand ist die Entropie

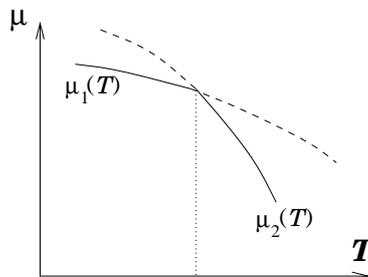
$$S = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$$

mit $E_1 + E_2 = E = \text{const}$, $V_1 + V_2 = V = \text{const}$, $N_1 + N_2 = N = \text{const}$. Aus der Extremalität von S folgt wie in (10.4a-c) $T_1 = T_2 = T$, $p_1 = p_2 = p$ und

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \tag{14.1}$$

Was unterscheidet beide Phasen? Die beiden chemischen Potentiale $\mu_1(p, T)$ und $\mu_2(p, T)$ hängen in verschiedener Weise von den intensiven Variablen p und T ab!

Die Skizze zeigt das chemische Potential bei festem Druck p für beide Phasen. Bei $T = T(p)$ erfolgt der Übergang zwischen beiden Phasen; die gestrichelten Teile der Kurven $\mu_{1,2}(T)$ sind unphysikalisch.



Mit verschiedenen Funktionen $\mu_1(p, T)$ und $\mu_2(p, T)$ ist die Gleichgewichtsbedingung (14.1) im allgemeinen nur längs einer Linie

$$p = p(T) \tag{14.2}$$

erfüllt und man unterscheidet speziell für das Gleichgewicht

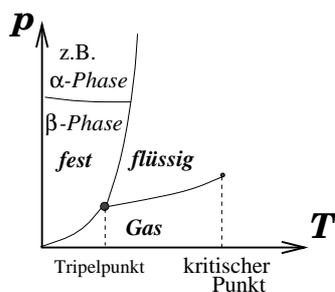
- flüssig – gasförmig : Dampfdruckkurve,
- flüssig – fest : Schmelzkurve,
- fest – gasförmig : Sublimationskurve.

Für das Gleichgewicht aller drei Phasen gilt die Koexistenzbedingung

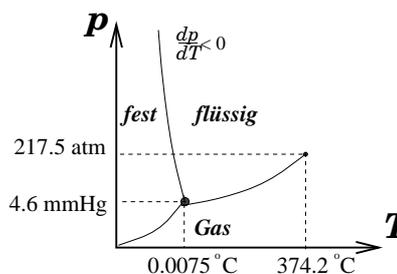
$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) = \mu_3(p, T), \tag{14.3}$$

die nur an einem Punkt der p, T -Ebene, dem Tripelpunkt, erfüllt ist. Für vier und mehr Phasen einer Substanz gibt es kein Gleichgewicht, $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4$ ist (in der Regel) nicht erfüllbar.

Die Koexistenzlinien der Phasen stellt man im Phasen- bzw Zustandsdiagramm dar.



Phasendiagramm einer typischen Substanz



Phasendiagramm von Wasser

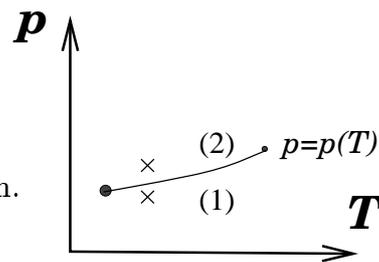
Auf der Kurve $p = p(T)$ koexistieren 2 Phasen, im Tripelpunkt 3 Phasen. Im kritischen Punkt haben sich Gas und Flüssigkeit in allen Eigenschaften (zB Dichte, Entropie etc) angeglichen, bei höheren Temperaturen oder Drucken lassen sich Gas und Flüssigkeit nicht mehr unterscheiden.

Latente Wärme: Bei der reversiblen Umwandlung einer Phase in eine andere muß man im allgemeinen eine Wärmemenge Q zuführen bzw abführen (Sublimationswärme, Schmelzwärme, Verdampfungswärme). Sie beträgt

$$Q = \int_1^2 (\delta Q)_{qs} = \int_1^2 T dS = T(S_1 - S_2);$$

mit $S_1 = N s_1(p, T)$, $S_2 = N s_2(p, T)$ ist

$$q = \frac{Q}{N} = T(s_1 - s_2) \text{ die latente Wärme pro Teilchen.}$$



Es gilt allgemein (8.6) $0 = -SdT + Vdp - Nd\mu$ jeweils für $S = S_{1,2}$, $V = V_{1,2}$, $\mu = \mu_{1,2}$, folglich

$$\left. \frac{\partial \mu_{1,2}}{\partial T} \right|_p = -\frac{S_{1,2}}{N} = -s_{1,2}, \quad \left. \frac{\partial \mu_{1,2}}{\partial p} \right|_T = \frac{V_{1,2}}{N} = v_{1,2}$$

mit den spezifischen Volumina $v_{1,2} = \frac{V_{1,2}}{N}$ der beiden Phasen. Im Gleichgewicht ist $p = p(T)$ und $\mu_1(T, p(T)) = \mu_2(T, p(T))$, also folgt

$$\frac{d\mu_1}{dT} = \frac{d\mu_2}{dT} \quad \hookrightarrow \quad \left. \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right|_T \frac{dp}{dT} = \left. \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right|_T \frac{dp}{dT}$$

und damit die **Clausius-Clapeyron-Relation**

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{\left. \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right|_p - \left. \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right|_p}{\left. \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right|_T - \left. \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right|_T} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{q(T)}{(v_2 - v_1)T}. \quad (14.4)$$

Der Anstieg der $p(T)$ -Kurve bestimmt sich also aus der latenten Wärme, der Temperatur und der Differenz der spezifischen Volumina.

Es gilt: Verdampfungswärme ≥ 0 , Sublimationswärme ≥ 0 und Schmelzwärme ≥ 0 (wichtige Ausnahme: He^4)

$$v_2 \geq v_1 \quad \hookrightarrow \quad \text{positiver Anstieg von } p(T)$$

$$v_2 \leq v_1 \quad \hookrightarrow \quad \text{negativer Anstieg von } p(T)$$

Die Gasphase hat immer ein größeres spezifisches Volumen als die flüssige oder feste Phase, dh beim Verdampfen und Sublimieren ist $v_2 \geq v_1$. Beim Schmelzen ist im allgemeinen $v_2 \geq v_1$, außer beim Wasser (und wenigen anderen Substanzen). Daher verläuft die Schmelzkurve von Wasser im p, T -Diagramm monoton fallend (siehe Skizze auf Seite 93).

Für den Übergang der flüssigen (oder festen) Phase (1) in die gasförmige Phase (2) gilt im allgemeinen $v_2 \gg v_1$. Betrachtet man überdies den Dampf als ideales Gas mit der Zustandsgleichung $pv = k_B T$, so folgt aus (14.4) die Beziehung $\frac{dp}{dT} \approx \frac{q}{T v_2} \approx \frac{q p}{k_B T^2}$. Setzt man hier näherungsweise die Übergangswärme q als temperaturunabhängig an, so folgt

$$p(T) = p_0 e^{-\frac{q}{k_B T}}$$

als Lösung der Clausius–Clapeyron–Gleichung.

14.1 Gleichgewicht im äußeren Feld

Zur Beschreibung eines Gases im Schwerfeld fügen wir dem chemischen Potential ein ortsabhängiges Einteilchenpotential $u(x)$ hinzu, so daß gilt:

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

Die Gleichgewichtsbedingung für benachbarte Höhenschichten, $\mu + u(x) = \text{const.}$ führt zu einer Abhängigkeit des chemischen Potentials μ von der Höhe x . Leite aus der Formel für die Fugazität $z = e^{\beta\mu} = n\lambda^3$ des Boltzmannngases die barometrische Höhenformel für die isotherme Atmosphäre her.

Aus der Extremalität der Entropie leitet man wie üblich $\mu + u = \text{const.}$ für benachbarte Teilsysteme her. In der isothermen Atmosphäre ist also auch $e^{\beta(\mu+u(x))}$ konstant. Die potentielle Energie eines Teilchens in der Höhe x ist $u(x) = mgx$. Damit ist

$$e^{\beta(\mu+u(x))} = ze^{\beta mgx} = n \cdot \lambda^3 e^{\beta mgx} = e^{\beta(\mu+u(0))} = z_0 = n_0 \cdot \lambda^3 \quad \hookrightarrow \quad n = n_0 e^{-\beta mgx}.$$

14.2 Dampfdruckkurve

- a) Am Tripelpunkt ist die Steigung der Dampfdruckkurve der festen Phase größer als die der flüssigen Phase. Gib eine thermodynamische Begründung dafür.

Bezeichnen wir mit den Indizes g die Gasphase, l die Flüssigkeit und s die feste Substanz, so sind

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{s-g} = \frac{S_g - S_s}{V_g - V_s} \quad \text{und} \quad \left. \frac{dp}{dT} \right|_{l-g} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l}$$

die Steigungen der Dampfdruckkurve zwischen fester Phase und Gasphase, bzw zwischen flüssiger Phase und Gasphase.

Meistens ist $V_g \gg V_l, V_s$ und $S_g > S_l > S_s$, damit also

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{s-g} \approx \frac{S_g - S_s}{V_g} > \left. \frac{dp}{dT} \right|_{l-g} \approx \frac{S_g - S_l}{V_g}.$$

- b) Die Größen C_p , κ_T und α divergieren auf der Dampfdruckkurve. Weshalb?

Auf der Dampfdruckkurve ist $p = p(T)$, dh in $C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$ ist mit p auch T konstant.

Die Wärmemenge $T\Delta S$ wird bei $\Delta T = 0$ nicht zur Temperaturerhöhung, sondern zur Phasenumwandlung "verbraucht" (jedoch gibt es C_p für die einzelnen Phasen, siehe c). Entsprechend gibt es eine Volumenänderung bei konstanter Temperatur bzw Druck, also $\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \infty$ bzw $\kappa_T = -\left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = \infty$.

- c) Zeige, daß für die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme Q_L längs der Dampfdruckkurve $p(T)$ gilt:

$$\frac{dQ_L}{dT} \equiv \left(\left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_p + \frac{dp}{dT} \left. \frac{\partial}{\partial p} \right|_T \right) Q_L = \Delta C_p + \frac{Q_L}{T} - Q_L \frac{\Delta(\alpha V)}{\Delta V},$$

wobei $\Delta(\dots)$ den Sprung der betreffenden Größe an der Dampfdruckkurve bezeichnet.

Wie vereinfacht sich $\frac{dQ_L}{dT}$, wenn die Gasphase durch ein Boltzmannngas approximiert werden kann und das spezifische Volumen der Flüssigkeit gegenüber dem des Gases vernachlässigt werden kann?

Mit $Q_L = T\Delta S$ ist

$$\begin{aligned}\frac{dQ_L}{dT} &= \Delta S + T \frac{d}{dT} \Delta S = \Delta S + T \left(\left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_p + \frac{dp}{dT} \left. \frac{\partial}{\partial p} \right|_T \right) \Delta S \\ &= \Delta S + \Delta C_p + T \left. \frac{dp}{dT} \frac{\partial}{\partial p} \right|_T \Delta S = \frac{Q_L}{T} + \Delta C_p + \frac{Q_L}{\Delta V} \left. \frac{\partial}{\partial p} \right|_T \Delta S.\end{aligned}$$

Wegen $\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = -\alpha V$ läßt sich der letzte Summand schreiben als $-Q_L \frac{\Delta(\alpha V)}{\Delta V}$.

Vernachlässigt man das Volumen der flüssigen Phase gegenüber dem der Gasphase und setzt für letztere $\alpha = \frac{1}{T}$, so wird daraus $-\frac{Q_L}{T}$, also

$$\frac{dQ_L}{dT} \approx \Delta C_p.$$

15. Mehrkomponentige Systeme

Wir verallgemeinern unsere bisherigen Betrachtungen auf den Fall mehrerer Teilchensorten: physikalisch homogene Gemische, wie zB Luft = O_2, N_2, \dots ! Man habe $i = 1, 2, \dots, k$ Sorten, nicht ineinander umwandelbar. Jeder Teilchenzahloperator

$$\mathbf{N}_i \quad \text{mit} \quad \mathbf{N} = \sum_{i=1}^k \mathbf{N}_i \quad \text{ist Erhaltungsgröße.}$$

Jede Komponente hat dann ein eigenes chemisches Potential μ_i . Im Dichteoperator haben wir zu ersetzen

$$\mu \mathbf{N} \longrightarrow \sum_{i=1}^k \mu_i \mathbf{N}_i \quad (15.1)$$

bzw $\mu N \longrightarrow \sum_{i=1}^k \mu_i N_i$ mit $N = \langle \mathbf{N} \rangle, N_i = \langle \mathbf{N}_i \rangle$.

a) Thermodynamische Beschreibung: Die Potentiale sind jetzt Funktionen der N_i bzw μ_i

$$\text{Energiesatz(q.s.) :} \quad dE = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (15.2)$$

$$\begin{aligned} \text{Duhem - Gibbs :} \quad 0 &= -SdT + Vdp - \sum_i N_i d\mu_i \\ E &= TS - pV + \sum_i \mu_i N_i \end{aligned} \quad (15.3)$$

$$\text{Freie Enthalpie :} \quad G = G(p, T, N_i) \longrightarrow G(p, T, N_i) \quad \text{mit} \quad \mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{p, T, N_j (\neq N_i)} \quad (15.4)$$

Wir definieren die Konzentrationen als $c_i := \frac{N_i}{N}$. Wegen $\sum_i N_i = N$ sind die c_i $k-1$ unabhängige Variable mit $\sum_i c_i = 1$ und die freie Enthalpie hat die Form

$$G = Ng(p, T, c_i);$$

die Variablen von g sind also p, T und die $k-1$ Konzentrationen c_i . Da $G = E - TS + pV$, folgt aus (15.3)

$$G(p, T, N_i) = \sum_i \mu_i N_i = \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{N_i} \quad (15.5)$$

mit $\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|$. Früher (dh für das einkomponentige System) galt $\mu(p, T) \equiv g(p, T)$. Dies gilt jetzt nicht mehr, sondern (15.5).

Das großkanonische Potential ist

$$\Phi = \Phi(T, V, \mu_i) = E - TS - \sum_i \mu_i N_i = -pV$$

mit $\beta\Phi = -\ln Z_g$, $Z_g = \text{Spur } e^{-\beta(\mathbf{H} - \sum_i \mu_i \mathbf{N}_i)}$.

b) Phasengleichgewicht: Betrachte wieder zwei Untersysteme mit

$$S(E, V, N_i) = S(E_1, V_1, N_{i1}) + S(E_2, V_2, N_{i2}).$$

Natürlich gilt $T_1 = T_2 = T$, $p_1 = p_2 = p$. Wegen der Konstanz von N_i für jede Komponente gilt jetzt auch

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N_{i1}} \right| = \left. \frac{\partial S}{\partial N_{i2}} \right| \quad \hookrightarrow \quad \mu_{i1} = \mu_{i2}. \quad (15.6)$$

Jedes chemische Potential ist gleich in allen Teilbereichen. Aber: $\mu_i \neq \mu_j$ für $i \neq j$, da unabhängig voneinander.

Betrachte jetzt k Substanzen und r Phasen. Im allgemeinen sind in jeder Phase $1, 2, \dots, r$ alle k Substanzen vorhanden.

Phasengleichgewicht bedingt: T konstant, p konstant und

$$\begin{aligned} \text{Sorte 1: } & \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(r)} \\ \text{Sorte 2: } & \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(r)} \\ & \vdots \\ \text{Sorte k: } & \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(r)} \end{aligned} \quad (15.7)$$

Jedes μ : $\mu_i^{(s)} = \mu_i^{(s)}(p, T, c_i^{(s)})$, $s = 1, 2, \dots, r$.

Wir haben $k(r-1)$ Bedingungsgleichungen (15.7) für $2 + r(k-1)$ Variable.

Variable: T, p , für jede Phase $s = 1, 2, \dots, r$ $k-1$ Konzentrationen $c_i^{(s)}$, da $\sum_i c_i^{(s)} = 1$.

Lösbarkeit: $k(r-1) \leq 2 + r(k-1)$ oder

$$0 \leq 2 + k - r \equiv f = \text{Freiheitsgrade}. \quad (15.8)$$

Dies ist die **Gibbs'sche Phasenregel**. f ist die Variablenzahl, die man vorgeben kann.

Speziell:

1 Komponente $k = 1$: $f = 3 - r \hookrightarrow$ 1 Phase $r = 1, f = 2$, zB p, T

2 Phasen $r = 2, f = 1$, zB $p = p(T)$

3 Phasen $r = 3, f = 0$, Tripelpunkt.

2 Komponenten $k = 2$: $f = 4 - r$ zB $\text{O}_2 - \text{N}_2$ Gemisch

$r = 1, 2, 3, 4$ koexistierende Phasen möglich.

c) Anwendung auf verdünnte Lösungen

Ein Stoff sei in geringer Menge in zwei Phasen eines Lösungsmittels vorhanden: **verdünnte Lösung** (zB Salz in Wasser bzw Eis).

Reine Substanz: $\mu = \mu(p, T)$, Lösung: $\bar{\mu}(p, T, c)$, es sei $c \ll 1$! Später zeigen wir

$$\bar{\mu}(p, T, c) = \mu(p, T) - k_B T c, \quad c \rightarrow 0. \quad (15.9)$$

Es seien 1,2 zwei Phasen, die miteinander koexistieren..

$$\text{Rein : } \mu_1(p, T) = \mu_2(p, T), \quad p = p(T)$$

$$\text{Lösung : } \bar{\mu}_1(p + \Delta p, T + \Delta T, c_1) = \bar{\mu}_2(p + \Delta p, T + \Delta T, c_2)$$

Für $c_{1,2} \ll 1$ unterscheiden sich p und T um kleine Größen Δp , ΔT !

Wegen $0 = -SdT + Vdp - Nd\mu$ ist $\left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_p = -\frac{S}{N} = -s$, $\left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_T = \frac{V}{N} = v$.

Entwicklung nach Δp , ΔT , $c_{1,2}$ liefert

$$(v_1 - v_2)\Delta p - (s_1 - s_2)\Delta T = k_B T \Delta c, \quad \Delta c = c_1 - c_2.$$

Folgerung: Verschiebung der Übergangstemperatur bei $\Delta p = 0$

$$\frac{\Delta T}{\Delta c} = -\frac{k_B T}{s_1 - s_2} = -\frac{k_B T^2}{q} \quad \text{mit} \quad q = T(s_1 - s_2) = \text{latente Wärme} \quad (15.10)$$

Schmelzen: 1=Flüssigkeit, 2=Festzustand. Es ist $q \geq 0$, $c_1 \equiv c$, $c_2 = 0$, wenn Stoff im festen Zustand nicht lösbar (zB ist Salz in Wasser löslich, aber nicht in Eis). Es folgt

$$\Delta T = -\frac{ck_B T^2}{q} \leq 0 \quad \text{Gefrierpunktserniedrigung}$$

Deshalb streut man im Winter Salz.

Verdampfen: 1=Gas, 2=Flüssigkeit, $q > 0$, $c_2 \equiv c$, $c_1 = 0$, wenn Stoff nicht flüchtig, \hookrightarrow

$$\Delta T = \frac{ck_B T^2}{q} \leq 0 \quad \text{Siedepunktserhöhung}$$

Mit

$$\Delta T = 0 : \quad \text{gilt} \quad \frac{\Delta p}{\Delta c} = \frac{k_B T}{v_1 - v_2} \quad (15.11)$$

Verdampfen: 1=Gas, 2=Flüssigkeit, $c_2 \equiv c$, $c_1 = 0$, wenn Stoff nicht flüchtig, \hookrightarrow

$$\Delta p = -\frac{ck_B T}{v_1 - v_2} \leq 0 \quad \text{Dampfdruckerniedrigung}$$

Speziell: Idealgasverhalten und $v_1 \gg v_2 \hookrightarrow \frac{k_B T}{v_1 - v_2} \approx \frac{k_B T}{v_1} \approx p \hookrightarrow$

$$\frac{\Delta p}{p} = -c \quad \text{Raoult'sches Gesetz} \quad (15.12)$$

III. Gleichgewichtseigenschaften makroskopischer Systeme

Aufgabe der Statistischen Physik ist die Berechnung der Zustandssumme für konkrete makroskopische Systeme. Aus der Zustandssumme folgen dann alle thermodynamischen Eigenschaften. Die mikroskopische Dynamik wird beschrieben durch den Hamiltonoperator, für ein einkomponentiges System wechselwirkender Teilchen etwa

$$\mathbf{H} = \sum_{n=1}^{3N} \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + \mathbf{V}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{3N}),$$

woraus die kanonische bzw großkanonische Zustandssumme

$$Z_{k,N} = \text{Spur}_N e^{-\beta \mathbf{H}_N}; \quad Z_g = \text{Spur} e^{-\beta(\mathbf{H} - \mu \mathbf{N})} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_{k,N} e^{\beta \mu N}$$

zu berechnen wäre. Obwohl \mathbf{H} oft explizit angegeben werden kann, bereitet es große mathematische Schwierigkeiten, die Spurbildung über die N -Teilchenzustände (kanonisch) bzw über Zustände mit allen Teilchenzahlen (großkanonisch) bei vielen Freiheitsgraden exakt auszuführen. Im allgemeinen gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Studium von vereinfachten Modellen
2. Näherungsverfahren, die in Grenzfällen anwendbar sind.

Beispiele:

klassische Näherung, $\hbar \rightarrow 0$, anwendbar bei $T \rightarrow \infty$

Virialentwicklung, Dichte $n = \frac{N}{V} \rightarrow 0$, anwendbar bei verdünnten Gasen

Hochtemperatur-Näherung, $\frac{1}{T} \rightarrow 0$, anwendbar auf Spinsysteme bei $T \rightarrow \infty$

Quasiteilchen-Näherung, $T \rightarrow 0$, anwendbar in der Tieftemperaturphysik

Wechselwirkung klein \longrightarrow Ideale Gase

Wir diskutieren zuerst die klassische Näherung, dann die idealen Gase.

16. Die klassische Näherung

Im Prinzip sollte jedes reale System quantenmechanisch beschrieben werden. Häufig jedoch spielen Quanteneffekte keine Rolle, so daß die Dynamik der klassischen Mechanik ausreichend ist. Der formale Übergang erfolgt durch $\hbar \rightarrow 0$.

Quantenmechanik eines Teilchens: Observable $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{p}, \mathbf{x})$ mit $[\mathbf{p}, \mathbf{x}] = \frac{\hbar}{i}$.

Zustände:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}|x\rangle &= x|x\rangle, & \int dx|x\rangle\langle x| &= 1, & \langle x'|x\rangle &= \delta(x-x') \\ \mathbf{p}|p\rangle &= p|p\rangle, & \int \frac{dp}{2\pi\hbar}|p\rangle\langle p| &= 1, & \langle p'|p\rangle &= 2\pi\hbar\delta(p-p') \end{aligned} \quad (16.1)$$

mit $\langle x|p\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}px}$.

Jedem in diesem Zustandsraum wirkenden Operator $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{p}, \mathbf{x})$ ordnen wir nach E. Wigner eine Funktion $A(p, x)$ zu gemäß

$$\mathbf{A} \longrightarrow A(p, x) := \langle p|\mathbf{A}|x\rangle\langle x|p\rangle. \quad (16.2)$$

Speziell gilt für Operatoren der Form $\mathbf{B} = f_1(\mathbf{p}) \cdot f_2(\mathbf{x})$

$$B(p, x) = \langle p|f_1(\mathbf{p}) \cdot f_2(\mathbf{x})|x\rangle\langle x|p\rangle = f_1(p) \cdot f_2(x)|\langle x|p\rangle|^2 = f_1(p) \cdot f_2(x)$$

und daher

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \mathbf{V}(\mathbf{x}) \longrightarrow H = \frac{p^2}{2m} + V(x),$$

also Hamiltonoperator \longrightarrow Hamiltonfunktion.

Durch explizites Nachrechnen zeigt man, daß dem Kommutator zweier Operatoren $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{p}, \mathbf{x})$, $\mathbf{B} = \mathbf{B}(\mathbf{p}, \mathbf{x})$ eine Funktion zugeordnet ist, die in führender Ordnung in \hbar durch die Poisson-Klammer $\{A, B\} = \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial B}{\partial p}$ gegeben ist

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}] \longrightarrow \langle p|[\mathbf{A}, \mathbf{B}]|x\rangle\langle x|p\rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial(A, B)}{\partial(p, x)} + O(\hbar^2) \equiv \frac{\hbar}{i} \{A, B\} + O(\hbar^2). \quad (16.3)$$

Im klassischen Limes $\hbar \rightarrow 0$ können wir also die Kommutatoren weglassen, dh die Nichtvertauschbarkeit ignorieren. Damit gilt für obiges \mathbf{H} auch die Zuordnung

$$e^{-\beta\mathbf{H}} = e^{-\beta(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \mathbf{V}(\mathbf{x}))} = e^{-\beta\frac{\mathbf{p}^2}{2m}} e^{-\beta\mathbf{V}(\mathbf{x})} - \frac{\beta^2}{4m} \{\mathbf{p}^2, \mathbf{V}(\mathbf{x})\} + \dots \longrightarrow e^{-\beta H(p, x)} + O(\hbar).$$

Im klassischen Grenzfall ist die kanonische Zustandssumme für ein Teilchen

$$Z = \text{Spur } e^{-\beta\mathbf{H}} = \int \frac{dpdx}{2\pi\hbar} \langle p|e^{-\beta\mathbf{H}}|x\rangle\langle x|p\rangle = \int \frac{dpdx}{2\pi\hbar} e^{-\beta H(p, x)} [1 + O(\hbar)].$$

Dem kanonischen Dichteoperator ist damit die klassische Verteilungsfunktion zugeordnet

$$\rho(p, x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \langle p|\rho|x\rangle\langle x|p\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{Z_{\text{kl}}} e^{-\beta H(p, x)} \quad (16.4)$$

mit

$$Z_{\text{kl}} = \int \frac{dpdx}{2\pi\hbar} e^{-\beta H(p,x)} \quad (16.5)$$

so daß

$$\int dpdx \rho(p,x) = 1.$$

Im klassischen Grenzfall verbleibt also in der Zustandssumme ein Faktor $\frac{1}{h}$, im wesentlichen von der Normierung herrührend. Bei der Berechnung von Mittelwerten kürzt sich dieser Faktor jedoch weg

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{A} \rangle &= \text{Spur } \rho \mathbf{A} = \frac{1}{Z_{\text{kl}}} \int \frac{dpdx}{2\pi\hbar} A(p,x) e^{-\beta H(p,x)} = \frac{\int dpdx A(p,x) e^{-\beta H(p,x)}}{\int dpdx e^{-\beta H(p,x)}} \\ &= \int dpdx A(p,x) \rho(p,x) = \langle A \rangle_{\text{klassisch}} \end{aligned}$$

Die bisherigen Unterschiede zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik stammen her von der Nichtvertauschbarkeit der Operatoren. Eine zweite Quelle von Quantenkorrekturen sind Symmetriekorrelationen bei identischen Teilchen. Für N wechselwirkende Teilchen setzen wir $x = (x_1, \dots, x_{3N})$, $p = (p_1, \dots, p_{3N})$ und Zustände $|p\rangle = |p\rangle_1 |p\rangle_2 \dots |p\rangle_{3N}$, $|x\rangle = |x\rangle_1 |x\rangle_2 \dots |x\rangle_{3N}$.

Physikalische Zustände: Nur solche Zustände sind verwirklicht, die bei Teilchenvertauschung entweder total symmetrisch (Bosestatistik) oder total antisymmetrisch (Fermi-statistik) sind:

$$|p\rangle_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^{\mathcal{P}} \mathcal{P} |p\rangle \quad (16.6)$$

\mathcal{P} ist eine Permutation der Teilchen $1, 2, \dots, N$; zB $2, 1, 3, \dots, N$. Definitionsgemäß ist $1^{\mathcal{P}} := 1$ für alle Permutationen, und

$$(-1)^{\mathcal{P}} := \begin{cases} 1 & \text{für gerade} \\ -1 & \text{für ungerade} \end{cases}$$

Permutationen (Fermi-statistik). Die Summe in (16.6) läuft über alle $N!$ möglichen Permutationen.

Für zwei Bose- (Fermi-) Teilchen in einer Dimension ist zB

$$|p\rangle_S = |p_1 p_2\rangle_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|p_1\rangle_1 |p_2\rangle_2 \pm |p_2\rangle_1 |p_1\rangle_2 \right].$$

Die Normierung der physikalischen Zustände ist gerade so, daß für einen Operator \mathbf{A} gilt:

$$\text{Spur } \mathbf{A} = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} {}_S \langle p | \mathbf{A} | p \rangle_S.$$

Schieben wir nichtsymmetrische $|x\rangle$ ein mit $1 = \int d^{3N}x |x\rangle\langle x|$, so erhalten wir ($\hbar \rightarrow 0$)

$$\text{Spur } \mathbf{A} = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p d^{3N}x}{(2\pi\hbar)^{3N}} {}_S\langle p | \mathbf{A} | x \rangle \langle x | p \rangle_S \Rightarrow \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p d^{3N}x}{(2\pi\hbar)^{3N}} A(p, x) \quad (16.7)$$

wenn $A(p)$ symmetrisch in den p_1, \dots, p_{3N} ist. Denn es gilt

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} |\langle x | p \rangle_S|^2 = 1$$

in dem Integral in (16.7). Die klassische kanonische Zustandssumme

$$Z_k = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p d^{3N}x}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta H(p, x)} \quad \text{mit} \quad (16.8)$$

$$H(p, x) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(x_1, \dots, x_{3N})$$

enthält zwei Überbleibsel der Quantenmechanik: $\frac{dpdx}{2\pi\hbar}$ für jeden Freiheitsgrad und einen Faktor $\frac{1}{N!}$. Beide rühren her vom richtigen Abzählen. Dem Volumenelement $2\pi\hbar \equiv h$ im Phasenraum entspricht ein Zustand, der Faktor $\frac{1}{N!}$ sorgt dafür, daß Zustände, die durch Teilchenvertauschung auseinander hervorgehen, nur einmal gezählt werden.

Impulsintegration: $\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{p^2}{\alpha}} = \sqrt{\pi\alpha}$. Damit reduziert sich die klassische kanonische Zustandssumme auf

$$Z_{kl}(T, V, N) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int dx_1 \dots dx_{3N} e^{-\beta V(x_1 \dots x_{3N})} \quad (16.9)$$

mit der potentiellen Energie $V(x_1 \dots x_{3N})$ für N Teilchen und der **thermischen de-Broglie Wellenlänge**

$$\lambda := \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (16.10)$$

Kriterium für die klassische Näherung ($\hbar \rightarrow 0$):

$$\lambda \ll \text{jede andere Länge des Systems,} \\ \text{zB mittlerer Teilchenabstand, Reichweite des Potentials etc}$$

Offensichtlich ist dies für genügend hohe Temperatur immer erfüllt. Die klassische Beschreibung (16.9) reduziert sich auf die Berechnung des Konfigurationsintegrals $\int d^{3N}x e^{-\beta V(\vec{x})}$; im allgemeinen schwierig!

Die großkanonische Zustandssumme ist

$$Z_{g,kl} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_{k,kl}(T, V, N) = e^{\beta pV} \equiv e^{-\beta\Phi} \quad \text{mit } z := e^{\beta\mu} \text{ Fugazität.} \quad (16.11)$$

Gleichverteilungssatz: Sei y eine der Orts- oder Impulsvariablen. Wegen $-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} e^{-\beta H} = \frac{\partial H}{\partial y} e^{-\beta H}$ folgt

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

durch partielle Integration mit verschwindenden Randbeiträgen.

Speziell:

$$\begin{aligned} y = p_i &\hookrightarrow \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \\ y = x_i &\hookrightarrow \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = k_B T \end{aligned} \quad (16.12)$$

Also: auf jeden Impulsfreiheitsgrad entfällt die mittlere kinetische Energie $\frac{1}{2} k_B T$, ebenso auf jeden Ortsfreiheitsgrad, der quadratisch in H eingeht.

Virialsatz: Mit $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i}$ ist

$$-\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^{3N} \dot{p}_i x_i \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^{3N} x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{3N}{2} k_B T = \sum_{i=1}^{3N} \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \langle H_{\text{kin}} \rangle \quad (16.13)$$

Anwendungsbeispiel: für Oszillatoren ist $\sum_{i=1}^{3N} x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} = 2V$, also $\langle V \rangle = \langle H \rangle_{\text{kin}}$.

Zusammenbruch der klassischen Näherung bei tiefen Temperaturen:

$$E = E(N, V, T) = \langle H_{\text{kin}} + V \rangle = \frac{3N}{2} k_B T + \langle V \rangle \hookrightarrow C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N, V} = \frac{3N}{2} k_B + \frac{(\Delta V)^2}{k_B T^2} \geq \frac{3N}{2} k_B,$$

dh das Nernst-Theorem ist nicht erfüllt. Es ist aber klar, daß die klassische Näherung zusammenbrechen muß, da λ mit $T \rightarrow 0$ wegen (16.10) beliebig anwächst, zB größer wird als der mittlere Teilchenabstand $\ell = \sqrt[3]{\frac{V}{N}}$. Nehmen wir $\lambda \ll \ell$ als Kriterium, so folgt für die Temperatur T

$$T [^\circ\text{K}] \gg \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B \ell^2} \approx 5 \cdot 10^5 \frac{m_e}{m} \frac{1}{\ell [\text{\AA}]^2} \equiv T_0 \quad (16.14)$$

mit der Elektronenmasse m_e und ℓ in \AA .

Für Elektronen im Festkörper ist $\ell \sim 1 \text{\AA} \hookrightarrow T_{0, \text{Elektron}} = 5 \cdot 10^5 \text{ } ^\circ\text{K}$, die klassische Näherung also immer verboten.

Für ein Gas aus Atomen mit $m = A \cdot m_{\text{Proton}}$ und $\ell \sim 10 \text{\AA} \hookrightarrow T_0 \sim \frac{3}{A} \text{ } ^\circ\text{K}$, dh es gibt einen großen Bereich realistischer Temperaturen, in dem die klassische Näherung ausreicht.

16.1 Orts- und Impulsbasis

Begründe die Formeln (16.1).

Mit Hilfe der fundamentalen Vertauschungsrelation $[\mathbf{p}, \mathbf{x}] = \frac{\hbar}{i}$ beweist man * für den "Translations-Operator" $\mathbf{T}_{\bar{x}} := e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\bar{x}}$ die Relation $\{\mathbf{x}, \mathbf{T}_{\bar{x}}\} = \bar{x}\mathbf{T}_{\bar{x}}$. Damit erzeugt $\mathbf{T}_{\bar{x}}$ aus einem Eigenzustand $|x\rangle$ des Ortsoperators zum Eigenwert x einen solchen zum Eigenwert $x + \bar{x}$, also $\mathbf{T}_{\bar{x}}|x\rangle = |x + \bar{x}\rangle$, denn $\mathbf{x}\mathbf{T}_{\bar{x}}|x\rangle = (\mathbf{T}_{\bar{x}}\mathbf{x} + \bar{x}\mathbf{T}_{\bar{x}})|x\rangle = (x + \bar{x})\mathbf{T}_{\bar{x}}|x\rangle$. Da der Parameter \bar{x} beliebig ist, muß das Spektrum von \mathbf{x} kontinuierlich von $-\infty$ bis ∞ reichen. Deshalb kommt für die Zustände nur die Delta-Funktions Normierung infrage: $\langle x'|x\rangle = \delta(x - x')$ mit einem willkürlich gleich Eins gesetztem Vorfaktor. Die Vollständigkeitsrelation $\int dx|x\rangle\langle x| = 1$ enthält dann keinen weiteren Faktor mehr, denn es muß gelten $\delta(x - x') = \langle x'|\mathbf{1}|x\rangle = \int dx''\langle x'|x''\rangle\langle x''|x\rangle = \int dx''\delta(x' - x'')\delta(x'' - x)$. Da Ort und Impuls (bis auf ein Vorzeichen) völlig symmetrisch in die fundamentale Vertauschungsrelation eingehen, ist auch das Spektrum von \mathbf{p} kontinuierlich im Intervall $-\infty < p < \infty$. In die Normierung und die Vollständigkeitsrelation wurde der Faktor $2\pi\hbar$ aufgenommen, um in $\langle x|p\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}px}$ keinen weiteren Vorfaktor mehr zu haben. Zur Berechnung von $f(x) := \langle x|p\rangle$ bilde die Funktion (es ist $\mathbf{T}_{\bar{x}} = \mathbf{T}_{-\bar{x}}^\dagger$) $\langle x|\mathbf{T}_{\bar{x}}|p\rangle = \langle x|e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\bar{x}}|p\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}p\bar{x}}\langle x|p\rangle = \langle x|\mathbf{T}_{-\bar{x}}^\dagger|p\rangle = \langle x - \bar{x}|p\rangle \hookrightarrow f(x - \bar{x}) = e^{-\frac{i}{\hbar}p\bar{x}}f(x)$. Da letztere Beziehung für beliebiges x, \bar{x} (etwa $x = 0$) gilt, muß $f(x) \propto e^{\frac{i}{\hbar}px}$ sein. Der Vorfaktor muß gleich Eins sein, damit gilt $\delta(x - x') = \langle x'|\mathbf{1}|x\rangle = \int \frac{dp}{2\pi\hbar}\langle x'|p\rangle\langle p|x\rangle = \int \frac{dp}{2\pi\hbar}e^{\frac{i}{\hbar}px'}e^{-\frac{i}{\hbar}px} = \int \frac{dk}{2\pi}e^{ik(x' - x)}$ (Fouriertransformation der δ -Funktion).

16.2 Kommutator und Poissonklammer

Beweise (16.3).

Dem Produkt \mathbf{AB} ist die Funktion

$$\begin{aligned} \langle p|\mathbf{AB}|x\rangle\langle x|p\rangle &= \int \frac{dp'dx'}{2\pi\hbar}\langle p|\mathbf{A}|x'\rangle\langle x'|p'\rangle\langle p'|\mathbf{B}|x\rangle\langle x|p\rangle \\ &= \int \frac{dp'dx'}{2\pi\hbar}\langle p|\mathbf{A}|x'\rangle\langle x'|p\rangle\langle p'|\mathbf{B}|x\rangle\langle x|p'\rangle\langle x'|p'\rangle\langle x|p\rangle\langle p|x'\rangle\langle p'|x\rangle \\ &= \int \frac{dp'dx'}{2\pi\hbar}A(p, x')B(p', x)\langle x'|p'\rangle\langle x|p\rangle\langle p|x'\rangle\langle p'|x\rangle \\ &= \int \frac{dp'dx'}{2\pi\hbar}A(p, x')B(p', x)e^{\frac{i}{\hbar}(p' - p)(x' - x)} \end{aligned}$$

* zB durch Taylorentwicklung der e -Funktion und $\{\mathbf{p}^n, \mathbf{x}\} = n\frac{\hbar}{i}\mathbf{p}^{n-1}$

zugeordnet. Durch Umbenennung von A und B erhält man den anderen Term des Kommutators und Taylorentwicklung nach $\tilde{p} := p' - p$, $\tilde{x} := x' - x$ liefert

$$\begin{aligned} \langle p | [\mathbf{A}, \mathbf{B}] | x \rangle \langle x | p \rangle &= \int \frac{dp' dx'}{2\pi\hbar} \left(A(p, x') B(p', x) - B(p, x') A(p', x) \right) e^{\frac{i}{\hbar}(p'-p)(x'-x)} \\ &= \sum_{\mu, \nu=1}^{\infty} \frac{1}{\mu! \nu!} \left(\frac{\partial^\mu A}{\partial x^\mu} \frac{\partial^\nu B}{\partial p^\nu} - \frac{\partial^\mu B}{\partial x^\mu} \frac{\partial^\nu A}{\partial p^\nu} \right) \int \frac{dp' dx'}{2\pi\hbar} (x' - x)^\mu (p' - p)^\nu e^{\frac{i}{\hbar}(p'-p)(x'-x)} \\ &= \sum_{\mu, \nu=1}^{\infty} \frac{1}{\mu! \nu!} \left(\frac{\partial^\mu A}{\partial x^\mu} \frac{\partial^\nu B}{\partial p^\nu} - \frac{\partial^\mu B}{\partial x^\mu} \frac{\partial^\nu A}{\partial p^\nu} \right) \int \frac{d\tilde{p} d\tilde{x}}{2\pi\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{p}\tilde{x}} \tilde{x}^\mu \tilde{p}^\nu \end{aligned}$$

Das Integral formen wir wie folgt um

$$\int \frac{d\tilde{p}}{2\pi\hbar} p^\nu \int d\tilde{x} e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{p}\tilde{x}} \tilde{x}^\mu = \int \frac{d\tilde{p}}{2\pi\hbar} p^\nu \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \tilde{p}} \right)^\mu \int d\tilde{x} e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{p}\tilde{x}} = \int d\tilde{p} \tilde{p}^\nu \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \tilde{p}} \right)^\mu \delta(\tilde{p}) = \left(-\frac{\hbar}{i} \right)^\mu \mu! \delta_{\mu\nu}$$

und erhalten als Ergebnis die gesuchte Entwicklung nach Potenzen von \hbar

$$\langle p | [\mathbf{A}, \mathbf{B}] | x \rangle \langle x | p \rangle = \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{1}{\mu!} \left(-\frac{\hbar}{i} \right)^\mu \left(\frac{\partial^\mu A}{\partial x^\mu} \frac{\partial^\mu B}{\partial p^\mu} - \frac{\partial^\mu B}{\partial x^\mu} \frac{\partial^\mu A}{\partial p^\mu} \right) = \frac{\hbar}{i} \{A, B\} + O(\hbar^2).$$

16.3 Symmetriekorrelationen im einfachsten Fall

Zwei identische $\begin{matrix} \text{Fermionen} \\ \text{Bosonen} \end{matrix}$ bewegen sich frei

- mit Impulsen p_1 und p_2 entlang der x -Achse
- in einem eindimensionalen Kasten mit undurchdringlichen Wänden bei $\pm \frac{L}{2}$. Die Teilchen sollen die beiden energieärmsten Einteilchen-Zustände besetzen (Grundzustand und erster angeregter Zustand).

Berechne in beiden Fällen die total antisymmetrische bzw total symmetrische 2-Teilchen Wellenfunktion. Skizziere und diskutiere die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die 2 Teilchen im Potentialkasten.

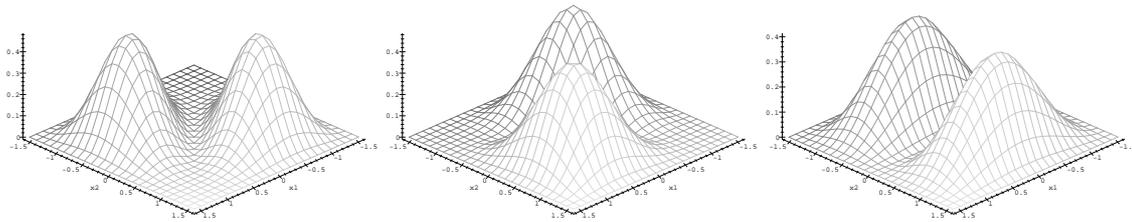
$$\text{a) } \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle x_1 | p_1 \rangle \langle x_2 | p_2 \rangle \mp \langle x_1 | p_2 \rangle \langle x_2 | p_1 \rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{\frac{i}{\hbar}(x_1 p_1 + x_2 p_2)} \mp e^{\frac{i}{\hbar}(x_1 p_2 + x_2 p_1)}) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{\frac{i}{\hbar}(x_1 p_1 + x_2 p_2)} (1 \mp e^{-\frac{i}{\hbar}(p_1 - p_2)(x_1 - x_2)}) \text{ mit Absolutbetrag } \sqrt{2} \frac{\sin \frac{(p_1 - p_2)(x_1 - x_2)}{2\hbar}}{\cos \frac{(p_1 - p_2)(x_1 - x_2)}{2\hbar}}.$$

Offenbar ist es nicht möglich, daß beide Fermionen den gleichen Impuls tragen oder sich am gleichen Ort befinden. Für zwei Bosonen ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude unter diesen Umständen maximal.

b) Der Einteilchen-Grundzustand ist $\varphi_0(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{\pi}{L} x$, der erste angeregte Zustand $\varphi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin 2\frac{\pi}{L} x$. Der Zustand für zwei identische $\begin{matrix} \text{Fermionen} \\ \text{Bosonen} \end{matrix}$ ist damit

$$\begin{aligned} \varphi(x_1, x_2) &= \frac{\sqrt{2}}{L} \left(\cos \frac{\pi}{L} x_1 \sin 2\frac{\pi}{L} x_2 \mp \cos \frac{\pi}{L} x_2 \sin 2\frac{\pi}{L} x_1 \right) \\ &= 2\frac{\sqrt{2}}{L} \cos \frac{\pi}{L} x_1 \cos \frac{\pi}{L} x_2 \left(\sin \frac{\pi}{L} x_2 \mp \sin \frac{\pi}{L} x_1 \right) \end{aligned}$$

Nachfolgend ist $|\varphi(x_1, x_2)|^2$ gegen (x_1, x_2) aufgetragen (mit $L = \pi$) für Fermionen (links), Bosonen (Mitte) und unkorrelierte Teilchen (rechts). Im letzten Fall ist einfach $\varphi(x_1, x_2) = \varphi_0(x_1)\varphi_1(x_2)$ gesetzt, dh Teilchen 1 ist im Grundzustand, Teilchen 2 im angeregten Zustand. Im Fermionenfall liegen die Maxima der Amplitude $|\varphi|^2$ auf der Linie $x_1 = -x_2$, die Nullstellen auf $x_1 = x_2$. Im Bosonenfall ist es genau umgekehrt. Man findet also die beiden Fermionen vorzugsweise getrennt in den beiden Hälften des Kastens vor, die beiden Bosonen hingegen mit überwiegender Wahrscheinlichkeit vereint in einer der beiden Hälften des Kastens. Offenbar bewirken die Symmetriekorrelationen eine effektive Abstoßung der Fermionen und eine Anziehung der Bosonen. Die beiden Fermionen können sich nicht am gleichen Ort aufhalten, die Bosonen tun das gerne.



Die Wahrscheinlichkeit, eines der Teilchen an der Stelle x anzutreffen (ohne Berücksichtigung der Position des zweiten Teilchens) ist im Fermionen- und Bosonenfall die gleiche, nämlich $\int |\varphi(x, y)|^2 dy = \frac{1}{L} (1 + 4 \sin^2 \frac{\pi}{L} x) \cos^2 \frac{\pi}{L} x$.

16.4 Zur Anwendbarkeit von Näherungsmethoden

Die Anwendbarkeit verschiedener Näherungsmethoden zur Berechnung von Zustandssummen hängt von den Werten der relevanten Längenparameter ab:

$$\begin{aligned} \lambda &= \text{thermische de-Broglie Wellenlänge,} \\ r_0 &= \text{Reichweite der intermolekularen Wechselwirkung,} \\ \ell &= \sqrt[3]{V/N} = \text{mittlerer Teilchenabstand,} \\ \lambda_c &= \frac{h}{mc} = \text{Comptonwellenlänge, } = 2.4263 \cdot 10^{-12} \text{ m für Elektronen.} \end{aligned}$$

In welchen Fällen liegt ein ideales Quantengas vor?

Wann darf klassisch gerechnet werden?

Wann bewegen sich die Teilchen mit relativistischen Geschwindigkeiten?

Wann liegt ein reales Gas (bzw Flüssigkeit, Festkörper) vor?

Nichtideales Gas (bzw Flüssigkeit, Festkörper): $r_0 \gtrsim \ell$.

Quantengas: $\lambda \gtrsim \ell$, ansonsten klassisch.

Die quantenmechanischen Quasiteilchen wechselwirken nur geringfügig. Deshalb ist die Theorie der idealen Quantengase bei tiefen Temperaturen universell anwendbar, auch wenn die "nackten" Teilchen über große Entfernungen wechselwirken. Wichtigstes Beispiel: Metallelektronen. Obwohl die Coulombwechselwirkung sehr langreichweitig ist ($r_0 = \infty$), kann das "Elektronengas" als ideales Fermigas betrachtet werden. Eine klassische Behandlung wäre hingegen völlig unmöglich (siehe 16.14).

Die Comptonwellenlänge ist für ein sehr dichtes Fermigas relevant. Ein Fermion, das auf einen Raumbereich $\sim \ell$ beschränkt ist, hat nach der Unschärferelation einen Impuls $p \sim \frac{\hbar}{\ell}$. Die Bedingung $\ell \sim \lambda_c$ bedeutet daher $p \sim mc$, dh die Fermionen bewegen sich mit relativistischer Geschwindigkeit und die Energie–Impuls Beziehung ist $\epsilon = c|\vec{p}|$. Dieser Fall liegt für Elektronen in “Weißen Zwergen” und für Neutronen in “Neutronensternen” vor.

17. Die idealen Gase

Definitionsgemäß ist ein **ideales Gas** ein Teilchensystem ohne innere Wechselwirkung. Streng genommen gibt es natürlich keine idealen Gase, sie sind aber nützliche (berechenbare) Modelle und sind Grenzfälle von realistischen Systemen.

Aus der Quantenmechanik kennen wir das **Spin-Statistik-Theorem**

Teilchen mit ganzzahligem Spin \leftrightarrow total symmetrische Zustände

(Bose – Teilchen)

Teilchen mit halbzahligem Spin \leftrightarrow total antisymmetrische Zustände

(Fermi – Teilchen)

Wir unterscheiden daher: Ideales Fermigas bzw Ideales Bosegas.

a) Klassisches ideales Gas (Boltzmannngas)

Beide Quantengase gehen über in das klassische ideale Gas, wenn das Kriterium

$$\lambda^3 n \ll 1, \quad n = \frac{N}{V} \quad (17.1)$$

erfüllt ist. Nach (16.9) ist

$$Z_k(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N. \quad (17.2)$$

Mit $\ln N! = N \ln \frac{N}{e} + O(\ln N)$ (Stirling-Formel) ist

$$F(T, V, N) \stackrel{10.8}{=} -\frac{1}{\beta} \ln Z_k = N k_B T \ln \frac{n \lambda^3}{e}. \quad (17.3)$$

Daraus folgt mit $\lambda \propto T^{-\frac{1}{2}}$

$$p = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = \frac{N k_B T}{V} = n k_B T \quad (\text{thermische Zustandsgleichung}) \quad (17.4)$$

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} = N k_B \left[-\ln \frac{n \lambda^3}{e} + \frac{3}{2} \right] \quad (17.5)$$

$$E = F + TS = \frac{3}{2} N k_B T = E(T) \quad (\text{kalorische Zustandsgleichung}) \quad (17.6)$$

$$\mathcal{H} = E + pV = \frac{5}{2} N k_B T \quad (17.7)$$

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V, N} = \frac{3}{2} N k_B, \quad C_p = \left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right|_{p, N} = \frac{5}{2} N k_B \quad (17.8)$$

$$\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{T}, \quad \kappa_T = -\left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = \frac{1}{p}, \quad \kappa_S = \frac{C_V}{C_p} \kappa_T = \frac{3}{5p} \text{ usw}$$

Dieselben Ergebnisse folgen aus der großkanonischen Rechnung

$$Z_g = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_k = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{\lambda^3} \right)^N = e^{\frac{zV}{\lambda^3}} \quad (17.9)$$

$$\hookrightarrow \beta pV = -\beta \Phi(T, V, \mu) = \ln Z_g = \frac{zV}{\lambda^3}, \quad z = e^{\beta \mu}$$

$$\hookrightarrow N = -\left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \frac{zV}{\lambda^3} \hookrightarrow z \equiv e^{\beta \mu} = n \lambda^3$$

Das Kriterium für die klassische Näherung ist also

$$z = n \lambda^3 \ll 1, \quad (17.10)$$

dh chemisches Potential $\mu \rightarrow -\infty$. Bei festem λ (dh bei fester Temperatur) geht jedes Teilchensystem bei hinreichender Verdünnung ($n \rightarrow 0$) in ein klassisches ideales Gas über.

Bemerkung: diese Ergebnisse müssen sich für $z \rightarrow 0$ auch aus den folgenden Formeln für die idealen Quantengase gewinnen lassen.

b) Ideale Quantengase

In gewisser Verallgemeinerung unserer bisherigen Definition wollen wir ein ideales Gas folgendermaßen kennzeichnen: Der Gesamtzustand zerfalle in ein (Tensor-) Produkt von "Einteilchen-Zuständen", die Gesamtenergie sei die Summe von Einteilchenenergien. In Formeln:

$$|\psi\rangle = |\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N\rangle = |\nu\rangle_1 |\nu\rangle_2 \dots |\nu\rangle_N \quad (17.11)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{h}(\nu_1) + \mathbf{h}(\nu_2) + \dots + \mathbf{h}(\nu_N)$$

Dabei sind $\{\nu\}$ die "Einteilchenquantenzahlen". $\{\nu\}$ enthält immer $(p_x, p_y, p_z) \equiv \vec{p}$, den Gesamtimpuls des "freien" Teilchens, daneben aber innere Quantenzahlen, zB für Teilchen mit Spin s die Spinquantenzahl $\sigma = -s, -s+1, \dots, s$; bei Fermionen ist im allgemeinen $s = \frac{1}{2}$. Atome und Moleküle haben neben dem Gesamtimpuls \vec{p} meistens noch Quantenzahlen ν_i für innere Anregungen (Schwingungen, Rotationen etc), und wir fassen zusammen: $\{\nu\} \equiv \{\vec{p}, \nu_i\}$.

Die Einteilchen-Energien $\epsilon(\nu)$ ergeben sich aus der Lösung der Einteilchen-Schrödingergleichung $\mathbf{h}|\nu\rangle = \epsilon(\nu)|\nu\rangle$.

Statistik: Wir wissen, daß es für identische Teilchen nur total antisymmetrische (Fermionen) bzw total symmetrische Zustände (Bosonen) gibt. Das heißt offenbar, daß wir die Einteilchen-Zustände mit **Besetzungszahlen** n_ν versehen können, so daß diese Zustände für

Fermionen mit $n_\nu = 0$ oder 1 , höchstens 1-fach besetzbar (**Pauliverbot**)

Bosonen mit $n_\nu = 0, 1, 2, \dots \rightarrow \infty$, beliebig vielfach besetzbar sind.

Die Ununterscheidbarkeit wird dadurch berücksichtigt, daß wir nur die Besetzungszahl n_ν angeben und dann den entsprechenden Zustand nur einmal zählen. Es folgt der

$$\text{Hamiltonoperator : } \mathbf{H} = \sum_{\nu} \epsilon(\nu) \mathbf{n}_{\nu} \quad (17.12)$$

für einen Vielteilchenzustand mit jeweils n_ν Teilchen mit den Einteilchen-Energien $\epsilon(\nu)$. Der Teilchenzahloperator ist in dieser **Besetzungszahldarstellung** bzw **2. Quantisierung**

$$\mathbf{N} = \sum_{\nu} \mathbf{n}_{\nu} . \quad (17.13)$$

Damit können wir die großkanonische Zustandssummen der beiden idealen Quantengase ausrechnen (vgl Aufgabe 17.1)

$$Z_g = \text{Spur } e^{-\beta(\mathbf{H}-\mu\mathbf{N})} = \sum_{\{n_\nu\}} e^{-\beta \sum_{\nu} (\epsilon(\nu)-\mu)n_\nu} = \prod_{\nu} \left[\sum_n \left(z e^{-\beta\epsilon(\nu)} \right)^n \right]$$

mit $z = e^{\beta\mu}$. Mit $n = 0, 1$ für Fermionen bzw $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ für Bosonen folgt

$$Z_g(T, V, N) = \prod_{\nu} \left[1 \pm z e^{-\beta\epsilon(\nu)} \right]^{\pm 1} \quad \begin{array}{l} \text{Fermi} \\ \text{Bose} \end{array} . \quad (17.14)$$

Nach 10.14 gilt für das Großkanonische Potential

$$-\ln Z_g = \beta\Phi(T, V, \mu) = -\beta pV = \mp \sum_{\nu} \ln \left[1 \pm z e^{-\beta\epsilon(\nu)} \right] \quad \begin{array}{l} \text{Fermi} \\ \text{Bose} \end{array} . \quad (17.15)$$

Die Teilchenzahl ist

$$N = -\frac{\partial\Phi}{\partial\mu} = \sum_{\nu} \left[e^{\beta(\epsilon(\nu)-\mu)} \pm 1 \right]^{-1} \quad \begin{array}{l} \text{Fermi} \\ \text{Bose} \end{array} \quad (17.16)$$

und die mittleren Besetzungszahlen sind

$$\langle n_{\nu} \rangle = \frac{\partial\Phi}{\partial\epsilon(\nu)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(\nu)-\mu)} \pm 1} \quad \begin{array}{l} \text{Fermi} \\ \text{Bose} \end{array} . \quad (17.17)$$

Formeln (17.14) bzw (17.15) bestimmen die gesamte Thermodynamik der idealen Quantengase.

Zur Impulssummation: Sei $g(\epsilon)$ beliebig, so ist

$$\sum_{\nu} g(\epsilon(\nu)) = \sum_{\vec{p}} \sum_{\nu_i} g(\epsilon(\vec{p}, \nu_i)) \equiv \sum_{\vec{p}} G(\vec{p}).$$

Diese Impulssummen hatten wir schon als Integral geschrieben, und zwar

$$\sum_{\vec{p}} G(\vec{p}) \equiv \text{Spur}_{\vec{p}} G(\vec{\mathbf{p}}) = \int \frac{d^3 p d^3 x}{(2\pi\hbar)^3} G(\vec{p}) = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p G(\vec{p}).$$

Also:

$$\sum_{\vec{p}} \dots \longrightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \dots, \quad V = \int_V d^3 x. \quad (17.18)$$

Im endlichen Volumen $V = L^3$ (Kubus) hat man ebene Wellen $e^{\frac{i}{\hbar} p x}$ als Zustände. Mit periodischen Randbedingungen in jeder Richtung x, y, z gilt $e^{\frac{i}{\hbar} p x} = e^{\frac{i}{\hbar} p(x+L)} \iff pL = 2\pi\hbar n$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Die diskreten Impulse $p = \frac{2\pi\hbar}{L} n$ werden im großen Volumen V quasikontinuierlich mit Abstand $\Delta p = \frac{2\pi\hbar}{L} \Delta n = \frac{2\pi\hbar}{L}$, da $\Delta n = 1$. Also:

$$\sum_{\vec{p}} \dots = \sum_{\vec{p}} \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \dots \longrightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \dots$$

Für ein einatomiges (strukturloses) Gas gibt es keine inneren Quantenzahlen und es ist $\{\nu\} = \vec{p}$ und $\epsilon(\nu) = \epsilon(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m}$. Aus (17.15) folgt

$$\beta\Phi = \mp \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \ln \left[1 \pm z e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \right]. \quad (17.19)$$

Speziell folgt daraus für $z \rightarrow 0$, also im Grenzfall starker Verdünnung, die schon benutzte Formel (17.9)

$$-\beta\Phi = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p z e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} = \frac{Vz}{\lambda^3}.$$

Bei extremer Verdünnung geht also beide idealen Quantengase über in das klassische ideale Gas. Man beachte, daß mit $z \rightarrow 0$ die Größe $\beta\mu = \ln z$ gegen $-\infty$ geht, dh das chemische Potential wird beliebig stark negativ bei extremer Verdünnung.

Es folgen Beispiele für ideale Quantengase, doch vorher noch ein

c) Nachtrag zu verdünnten Lösungen

Ein System bestehe aus 2 Komponenten: 1. einem Lösungsmittel, 2. einer gelösten Substanz in geringer Konzentration, dh

$$c_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} = \frac{N_2}{N} \equiv c \ll 1.$$

Mit $c \rightarrow 0$ geht $n_2 = \frac{N_2}{V} \rightarrow 0$ und damit $z_2 = e^{\beta\mu_2} \rightarrow 0$. Sei $\Phi = \Phi(T, V, \mu_1, \mu_2)$ das großkanonische Potential, so gilt die Entwicklung

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi(T, V, \mu_1, \mu_2) = \Phi(T, V, \mu_1) - V\varphi(T, \mu_1)z_2 + O(z_2^2), \\ \hookrightarrow N_2 &= -\frac{\partial\Phi}{\partial\mu_2} = V\varphi\beta z_2 \hookrightarrow \mu_2 = k_B T [\ln n_2 + O(n_2) - \ln \beta\varphi]. \end{aligned}$$

Hier ist $\mu_2 = \mu_2(T, \mu_1, \frac{N_2}{V})$. Durch Umschreiben auf die Variablen T, p, c folgt

$$\mu_2(p, T, c) = k_B T \ln c + g(p, T) + O(c), \quad (17.20)$$

da $\ln n_2 = \ln \frac{N_2}{V} = \ln \frac{N_2}{N} \frac{N}{V} = \ln c + \ln \frac{N_1}{V} + O(c)$. (17.20) gibt die führende Ordnung an im Limes $c \rightarrow 0$.

Die Freie Enthalpie ist $G = G(p, T, N_1, N_2) = N_1\mu_1 + N_2\mu_2$ mit $dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2$. Nun gilt

$$\left. \frac{\partial\mu_1}{\partial N_2} \right|_{pT} = \left. \frac{\partial\mu_2}{\partial N_1} \right|_{pT} = -k_B T \frac{1}{N} [1 + O(c)].$$

Integration liefert

$$\mu_1(p, T, c) = \mu(p, T) - k_B T c + O(c^2). \quad (17.21)$$

Dies wurde als Formel (15.9) schon verwendet.

17.1 Zur großkanonischen Zustandssumme der idealen Quantengase

Bei der Berechnung der großkanonischen Zustandssumme der idealen Quantengase wird eine Summation mit einer Produktbildung vertauscht. Mit welcher Begründung?

Mit einem Index i anstelle von \vec{p} handelt es sich um die Identität

$$\prod_i \sum_n x_i^n = \sum_{\{n_i\}} \prod_i x_i^{n_i}.$$

Mit $x_0 \equiv a, x_1 \equiv b, x_2 \equiv c$ usw. wird die Aussage deutlicher

$$(1 + a + a^2 + \dots) \cdot (1 + b + b^2 + \dots) \cdot (1 + c + c^2 + \dots) \dots = \sum_{\{n_i\}} a^{n_1} b^{n_2} c^{n_3} \dots$$

Offensichtlich findet sich jeder Term, der sich beim Ausmultiplizieren der Klammern auf der linken Seite ergibt, auf der rechten Seite wieder und umgekehrt.

17.2 Bose–Einstein, Fermi–Dirac und Boltzmannstatistik

Bei der Behandlung des Boltzmannngases in Aufgabe 8.3 sind wir von quantenmechanischen Einteilchenenergien ausgegangen und haben mit der Ununterscheidbarkeit der Gasmoleküle argumentiert, um einen Faktor $\frac{1}{N!}$ in der Zustandssumme und damit extensive thermodynamische Potentiale zu gewinnen. Trotzdem werden weder Fermi-, noch Boseteilchen richtig beschrieben. Wo lag der Fehler?

Zur Erläuterung betrachte ein System aus zwei identischen Teilchen, für den Fall daß jedem Teilchen nur drei Einteilchen–Zustände mit den Energien $0, \epsilon$ und 2ϵ zur Verfügung stehen. Wie lauten die kanonischen Zustandssummen für Bose-, Fermi- bzw Boltzmannstatistik?

Die Besetzungszahlen (n_1, n_2, n_3) für die Einteilchen–Niveaus $0, \epsilon, 2\epsilon$ sind im Fall der Fermi–Dirac Statistik: $(1, 1, 0), (1, 0, 1), (0, 1, 1)$ und für Bose–Einstein Statistik: $(1, 1, 0), (1, 0, 1), (0, 1, 1), (2, 0, 0), (0, 2, 0), (0, 0, 2)$. Mit $x \equiv e^{-\beta\epsilon}$ folgen die kanonischen Zustandssummen

$$Z_{\text{FD}} = x + x^2 + x^3 \quad Z_{\text{BE}} = x + x^2 + x^3 + 1 + x^2 + x^4 = 1 + x + 2x^2 + x^3 + x^4.$$

Im Fall der Maxwell–Boltzmann Statistik geht man zunächst von unterscheidbaren Teilchen aus. Beispielsweise gehören zur Gesamtenergie 2ϵ drei Zustände: Teilchen 1 mit Energie 0 , Teilchen 2 mit Energie 2ϵ und umgekehrt, sowie Teilchen 1 und Teilchen 2 mit Energie ϵ . Zum Ausgleich wird die Zustandssumme durch $N! = 2! = 2$ dividiert. Damit enthält der x^2 -Term der Zustandssumme den unsinnigen (weil nicht ganzzahligen) Vorfaktor $\frac{3}{2}$ gegenüber den Werten 2 bzw 1 bei Bose- bzw Fermistatistik. Im ganzen gibt es $3^2 = 9$ Zustände und die Zustandssumme ist $Z_{\text{MB}} = \frac{1}{2!}(1 + 2x + 3x^2 + 2x^3 + x^4)$.

17.3 Großkanonische Zustandssumme der idealen Quantengase

Die Tatsache, daß die großkanonische Zustandssumme der idealen Quantengase in die Beiträge der einzelnen Einteilchen–Zustände ('Orbitale') faktorisiert, legt es nahe, ein solches Orbital mit der Energie ϵ als statistisch-physikalisches System zu betrachten. Dessen großkanonische Zustandssumme umfaßt dann alle Zustände mit den Besetzungszahlen $n = 0, 1$ bzw $n = 0, 1, 2, \dots$ (Fermionen/Bosonen); alle übrigen Orbitale bilden ein Reservoir mit $N - n$ Teilchen. Begründe aus dieser Vorstellung die Formeln für die Besetzungszahlen der idealen Quantengase.

Die großkanonische Zustandssumme für das i -te Niveau ist (vgl Ch.Kittel, Thermal Physics)

$$Z_{\text{gk}} = \sum_{n_i=0,1} e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)n_i} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)} \quad \text{bzw} \quad Z_{\text{gk}} = \sum_{n_i=0,1,\dots} e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)n_i} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)}}$$

für Fermionen bzw Bosonen. Damit

$$\langle n_i \rangle = \frac{\partial}{\partial(\beta\epsilon_i)} \ln Z_{\text{gk}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1}.$$

17.4 Virialsatz und Adiabaten der idealen Quantengase

In dieser Aufgabe betrachten wir einige Eigenschaften der idealen Quantengase, die unabhängig davon gelten, ob es sich um Bosonen oder Fermionen handelt.

a) Zeige, daß aus den Formeln für das großkanonische Potential und die Energie

$$\Phi = -pV = \mp \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{p}} \ln(1 \pm z e^{-\beta\epsilon_{\vec{p}}}), \quad E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \Big|_{z, V} = \frac{\partial(\beta\Phi)}{\partial \beta} \Big|_{z, V} = \sum_{\vec{p}} \frac{\epsilon_{\vec{p}}}{z^{-1} e^{\beta\epsilon_{\vec{p}}} \pm 1}$$

die in Aufgabe 11.3 bereits verwendete Beziehung $pV = gE$ mit $g = \frac{\nu}{d}$ folgt.

Hinweis: Benutze $\epsilon = \gamma p^\nu$ als Energie–Impuls Beziehung und ersetze die Summation in d Raumdimensionen durch eine Integration gemäß $\sum_{\vec{p}} f(\epsilon_{\vec{p}}) \leftrightarrow C_d \int dp p^{d-1} f(p^\nu)$; C_d ist ein dimensionsabhängiger Zahlenfaktor.

Zu zeigen ist

$$pV = \pm \frac{1}{\beta} C_d \int dp p^{d-1} \ln \left[1 \pm z e^{-\beta\gamma p^\nu} \right] = \frac{\nu}{d} C_d \int dp p^{d-1} \frac{z e^{-\beta\gamma p^\nu} \gamma p^\nu}{1 \pm z e^{-\beta\gamma p^\nu}}.$$

Dies folgt durch partielle Integration.

b) Zeige, daß die adiabatische Kompressibilität gegeben ist durch $p\kappa_S = \frac{1}{1+g}$. Zusammen mit der Grüneisen–Relation und den allgemeinen thermodynamischen Relationen für C_p/C_V und $C_p - C_V$ bestehen somit vier Gleichungen für die fünf Größen $C_p, C_V, \kappa_T, \kappa_S, \alpha$.

$$\begin{aligned} g \frac{\partial E}{\partial p} \Big|_S &\stackrel{gE \equiv pV}{=} V + p \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_S = V(1 - p\kappa_S) \\ &= g \frac{\partial(E, S)}{\partial(p, S)} = g \frac{\partial(E, S)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} = -gV\kappa_S \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_S \stackrel{dE = TdS - pdV}{=} gpV\kappa_S \end{aligned}$$

Vergleich der rechten Seiten liefert die gesuchte Beziehung $(1 + g)p\kappa_S = 1$.

c) Zeige, daß für isentropische Zustandsänderungen eines idealen Quantengases allgemein die folgenden Adiabatengleichungen gelten

$$pT^{-(1+\frac{1}{g})} = \text{const}, \quad TV^g = \text{const}, \quad pV^{1+g} = \text{const}.$$

Was folgt in $d = 3$ Raumdimensionen im nichtrelativistischen ($\nu = 2$) bzw ultrarelativistischen ($\nu = 1$) Grenzfall?

Sei x, y ein Variablenpaar aus p, V, T , so ist die Aussage $x^a y^b = \text{const}$ bei $dS = 0$ äquivalent mit der DGL $\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_s = -\frac{a}{b} \frac{y}{x}$. Es bleibt zu rechnen

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_s &= -\frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(S, T)} = -\frac{C_p}{T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T} \stackrel{dG = -SdT + Vdp}{=} \frac{C_p}{\alpha T V} \stackrel{b)}{=} \left(1 + \frac{1}{g}\right) \frac{p}{T} \\ \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_s &= -\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(S, T)} = -\frac{C_V}{T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T} \stackrel{dF = -SdT - pdV}{=} -\frac{C_V}{T} \frac{\kappa_T}{\alpha} \stackrel{b)}{=} -\frac{1}{g} \frac{V}{T} . \\ \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_s &= -V \kappa_S \stackrel{b)}{=} -\frac{1}{1+g} \frac{V}{p} \end{aligned}$$

Für $d = 3$ folgt in den beiden Grenzfällen

$$pT^{-4} = \text{const}, \quad VT^3 = \text{const}, \quad pV^{\frac{4}{3}} = \text{const} \quad \text{für } \nu = 1 \quad (\text{UR})$$

sowie

$$pT^{-\frac{5}{2}} = \text{const}, \quad VT^{\frac{3}{2}} = \text{const}, \quad pV^{\frac{5}{3}} = \text{const} \quad \text{für } \nu = 2 \quad (\text{NR})$$

18. Verdünnte Systeme aus mehratomigen Molekülen

Wir betrachten ein Gas aus mehratomigen Molekülen. Bei hinreichender Verdünnung, $z = \lambda^3 n \ll 1$, können wir von der Molekül-Molekül-Wechselwirkung absehen. Die Einteilchenquantenzahlen sind $\{\nu\} = \{\vec{p}, \nu_i\}$, der Index i zählt die inneren Freiheitsgrade ab. Die Einteilchenenergien sind $\epsilon(\nu) = \frac{p^2}{2M} + \epsilon_i$, dabei ist M die Gesamtmasse und ϵ_i sind die internen Anregungsenergien des Moleküls. Aus (17.15) folgt

$$\begin{aligned} -\beta\Phi(T, V, \mu) &= \beta pV = \pm \sum_{\vec{p}} \sum_{\nu_i} \ln \left[1 \pm z e^{-\frac{\beta p^2}{2M} - \beta \epsilon_i} \right] \\ &= z \sum_{\vec{p}} e^{-\frac{\beta p^2}{2M}} \cdot \underbrace{\sum_{\nu_i} e^{-\beta \epsilon_i}}_{Z_i} + O(z^2) = \frac{zV}{\lambda^3} Z_i + O(z^2). \end{aligned}$$

$Z_i = Z_i(T)$ ist die Zustandssumme der inneren Anregungen. Es folgt

$$N = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = z \frac{\partial}{\partial z} (-\beta\Phi) = \frac{zV}{\lambda^3} Z_i = \beta pV \text{ also } p = \frac{N}{V} k_B T = n k_B T, \quad (18.1)$$

die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases (klassisch).

Die Freie Energie ist $\beta F(T, V, N) = -\beta pV + \beta \mu N$. Mit $z = \lambda^3 n Z_i^{-1}$ folgt $\beta \mu = \ln z = \ln(\lambda^3 n) - \ln Z_i$ und daher

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= N \ln \left(\frac{\lambda^3 n}{e} \right) \cdot k_B T - N k_B T \ln Z_i \\ &= F_{\text{trans}}(T, V, N) + F_i(T, N) \end{aligned} \quad (18.2)$$

Der erste Teil ist die ‘‘translatorische’’ Freie Energie des klassischen idealen Gases (17.3), F_i ist die ‘‘innere’’ Freie Energie.

Bei Zimmertemperatur sind die elektronischen Freiheitsgrade in Molekülen thermisch noch nicht angeregt. Man kann sich dann auf die Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade der Moleküle beschränken. Speziell betrachten wir ein zweiatomiges Molekül mit

$$\epsilon_i = \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{vib}}, \quad \epsilon_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I}, \quad \epsilon_{\text{vib}} = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

dabei ist I das Trägheitsmoment, ω die Schwingungsfrequenz des Moleküls und $j = 0, 1, 2, \dots$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Aus $Z_i = Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{vib}}$ folgt $F_i = F_{\text{rot}} + F_{\text{vib}}$ mit $F_{\text{rot}} = -N k_B T \ln Z_{\text{rot}}$.

a) Rotationsanteil:

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{j(j+1)}{2} \frac{\Theta_r}{T}} \quad \text{mit } \Theta_r = \frac{\hbar^2}{k_B I}.$$

Θ_r ist die charakteristische Temperatur für die Rotationsfreiheitsgrade.

Für $T \ll \Theta_r$ ist

$$Z_{\text{rot}} = 1 + 3e^{-\Theta_r/T} + 5e^{-3\Theta_r/T} + \dots;$$

die Rotationen sind kaum angeregt.

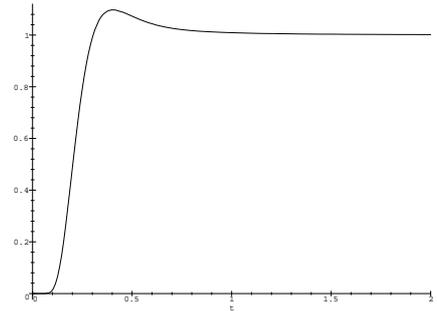
Für $T \gg \Theta_r$ liefert die Eulersche Summenformel

$$\sum_{j=0}^{\infty} f(j) = \int_0^{\infty} dj f(j) + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \dots$$

die Entwicklung $Z_{\text{rot}} = 2\frac{T}{\Theta_r} + \frac{1}{3} + O\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)$. Damit ist pro Molekül

$$E_{\text{rot}} = -\frac{d}{d\beta} \ln Z_{\text{rot}} = k_B \begin{cases} 3\Theta_r e^{-\Theta_r/T} & \text{für } T \ll \Theta_r \\ T - \frac{1}{6}\Theta_r & \text{für } T \gg \Theta_r \end{cases}$$

$$C_{\text{rot}} = \frac{d}{dT} E_{\text{rot}} = k_B \begin{cases} 3\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 e^{-\frac{\Theta_r}{T}} & \text{für } T \ll \Theta_r \\ 1 + O\left(\frac{\Theta_r^2}{T^2}\right) & \text{für } T \gg \Theta_r \end{cases}$$



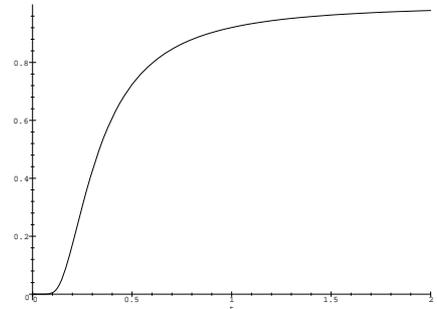
Die Skizzen (erzeugt mit MAPLE) zeigen $\frac{1}{k_B} C_{\text{rot, vib}}$ aufgetragen gegen $\frac{T}{\Theta_{r,v}}$ für $0 < \frac{T}{\Theta_{r,v}} < 2$.

b) Vibrationsanteil:

Mit $\hbar\omega = k_B\Theta_v$ (meistens gilt $\Theta_r < \Theta_v$) ist pro Molekül

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}}$$

$$E_{\text{vib}} = -\frac{d}{d\beta} \ln Z_{\text{vib}} = \frac{k_B\Theta_v}{2} \coth \frac{\Theta_v}{2T}$$



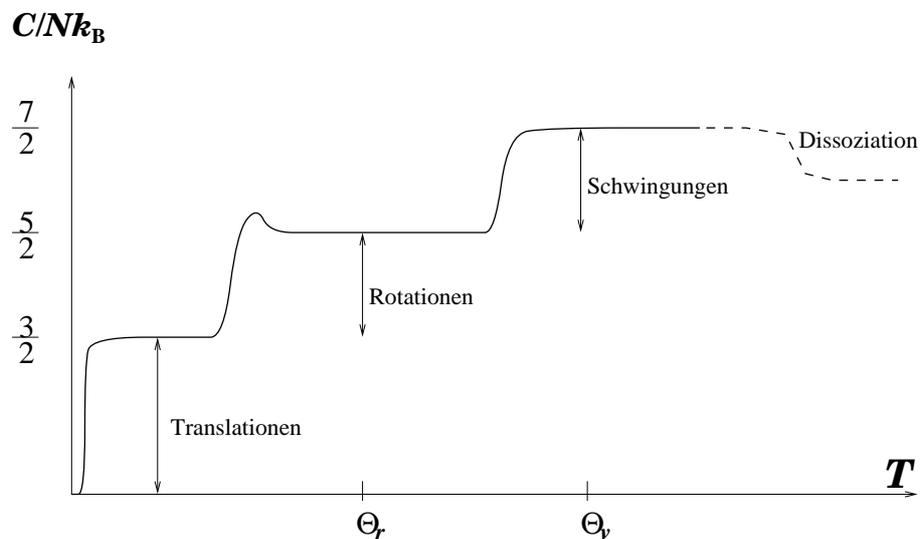
$$C_{\text{vib}} = \frac{d}{dT} E_{\text{vib}} = k_B \left(\frac{\Theta_v}{2T}\right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \frac{\Theta_v}{2T}} = k_B \begin{cases} \left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 e^{-\frac{\Theta_v}{T}} \rightarrow 0 & \text{für } T \ll \Theta_v \\ 1 & \text{für } T \gg \Theta_v \end{cases}$$

Mit $C_{\text{trans}} = \frac{3}{2}Nk_B$ folgt insgesamt für zweiatomige Moleküle

$$\frac{C_{\text{gesamt}}}{Nk_B} \sim \begin{cases} \frac{3}{2} & T \ll \Theta_r < \Theta_v \\ \frac{5}{2} & \Theta_r \ll T \ll \Theta_v \\ \frac{7}{2} & \Theta_v \ll T \end{cases}$$

Das wird beobachtet. Für $T \ll \Theta_r$, aber so, daß noch die klassische Näherung gilt, sind weder Rotationen, noch Vibrationen angeregt. Dann werden erst die beiden Rotationen des Moleküls angeregt mit der mittleren Energie $E_{\text{rot}} = 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T$ (Gleichverteilungssatz). Schließlich kommt der Vibrationsfreiheitsgrad dazu. Hier liefern sowohl die kinetische Energie, als auch die potentielle Energie der Schwingung jeweils einen Beitrag $\frac{1}{2} k_B T$ zur mittleren Energie. Bei höchsten Temperaturen dissoziiert das Molekül. Beide Atome liefern dann jeweils $\frac{3}{2} k_B T \leftrightarrow 3 k_B$ zu C , dh $\frac{1}{2} k_B$ weniger als das Molekülgas.

Die folgende Skizze zeigt (schematisch und nicht maßstabsgerecht) den Gesamtverlauf der Wärmekapazität.



18.1 Klassische Wärmekapazitäten von 3-atomigen Molekülen

Ein ideales Gas bestehe aus 3-atomigen Molekülen von gestreckter Form: $\circ-\bullet-\circ$. Für die charakteristischen Temperaturen der Rotations- und der Schwingungsfreiheitsgrade gelte $\Theta_r \ll \Theta_s$. Die verschiedenen (harmonischen) Schwingungen sollen ungefähr gleiche Frequenz haben. Skizziere den zu erwartenden Verlauf der Wärmekapazität C_V als Funktion der Temperatur. Aus der Skizze sollte das Verhalten von C_V für $T \ll \Theta_r$, für $\Theta_r \ll T \ll \Theta_s$ und für $\Theta_s \ll T$ hervorgehen.

Welches ist der klassische Grenzwert von C_V , wenn die drei Atome des Moleküls nicht auf einer Geraden liegen?

Die Form des Moleküls - gestreckt oder gewinkelt - läßt sich sofort am klassischen Grenzwert der spezifischen Wärme ablesen. Dieser beträgt $\frac{1}{2}k_B$ pro statistischem Freiheitsgrad (entspricht jeweils einer quadratischen Variablen in der Hamiltonfunktion). Eine Schwingung liefert zwei statistische Freiheitsgrade, eine Rotation nur einen. Von den 9 mechanischen Freiheitsgraden für 3 Atome werden 3 für Translationen 'verbraucht'. Für das gestreckte Molekül gibt es zwei Rotationen, für das gewinkelte drei. Die restlichen vier, bzw drei mechanischen Freiheitsgrade gehören zu Schwingungen. Die spezifischen Wärmen sind also $\frac{1}{2}(3 + 2 + 2 \cdot 4)k_B = \frac{13}{2}k_B$ bzw $\frac{1}{2}(3 + 3 + 2 \cdot 3)k_B = 6k_B$.

19. Photonen-Gas als ideales Bose-Gas

Das Paradebeispiel für ein ideales Gas, speziell Bosegas, ist die Hohlraumstrahlung. Teilchen der Strahlung sind die **Photonen** oder Lichtquanten (quantisierte Strahlung). Da die Wechselwirkung von Photonen untereinander (Licht-Licht-Streuung) unmeßbar klein ist, handelt es sich um freie Teilchen. In diesem Falle, wie auch bei den später zu besprechenden Realisierungen von idealen Bose-Gasen, gilt die wichtige Eigenschaft:

die Teilchenzahl N ist keine Erhaltungsgröße, denn Photonen entstehen und vergehen spontan (Absorption und Emission).

Folgerung: es gibt kein chemisches Potential, man setzt $\mu = 0$ in allen Formeln.

Somit ist die freie Energie $F = F(T, V)$ identisch mit dem großkanonischen Potential $\Phi = \Phi(T, V, \mu = 0)$ und die Fugazität hat den Wert

$$z = e^{\beta\mu} = 1. \quad (19.1)$$

Die Einteilchenenergien der Photonen sind

$$\epsilon(\nu) \longrightarrow \epsilon(\vec{k}) = \hbar\omega_{\vec{k}} = c|\vec{p}| = \hbar c|\vec{k}| \quad (19.2)$$

mit $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, \vec{k} =Ausbreitungsvektor. Fordern wir periodische Randbedingungen im Kubus mit Kantenlänge L , so haben wir ebene Wellen mit diskreten \vec{k} -Vektoren als Quantenzahlen

$$e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{mit} \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L}\vec{m}, \quad \vec{m} = (m_1, m_2, m_3), \quad m_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Zusätzlich tritt als innere Quantenzahl eine Polarisationsrichtung mit zwei Einstellmöglichkeiten $i = 1, 2$ auf. Die transversalen Wellen können rechts- oder linkszirkular polarisiert sein. Dies entspricht einem Photonenspin $j = 1$, jedoch sind von den drei z -Komponenten $\sigma = -1, 0, 1$ dieses Spins nur $\sigma = \pm 1$ verwirklicht, was typisch ist für relativistische Teilchen mit Ruhmasse 0. $\sigma = \pm 1$ sind die Spinprojektionen auf die Ausbreitungsrichtung (**Helizität**).

Mit den Besetzungszahlen

$$n_{\vec{k}}^{(i)} = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

ist die Energie

$$H = \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} n_{\nu} \longrightarrow \sum_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) [n_{\vec{k}}^{(1)} + n_{\vec{k}}^{(2)}] = \sum_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) \sum_i n_{\vec{k}}^{(i)}.$$

Aus (17.15) folgt sofort mit $z = 1$

$$\beta\Phi(T, V) \equiv \beta F(T, V) = \sum_{\vec{k}, i} \ln[1 - e^{-\beta\epsilon(\vec{k})}] = 2 \sum_{\vec{k}} \ln[1 - e^{-\beta\epsilon(\vec{k})}].$$

Mit

$$\sum_{\vec{k}} g(|\vec{k}|) \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k g(|\vec{k}|) = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty k^2 dk g(k)$$

folgt weiter

$$\begin{aligned} \beta F &= \frac{V}{\pi^2} \int_0^\infty k^2 dk \ln [1 - e^{-\beta\hbar ck}] \quad \text{mit } x = \beta\hbar ck \\ &= \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3 \underbrace{\int_0^\infty x^2 dx \ln(1 - e^{-x})}_{=-\frac{\pi^4}{45}} = -\frac{\pi^2}{45} V \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3 \end{aligned}$$

Definition : $\sigma := \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2} = 5.67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{sec cm}^2 \text{ }^\circ\text{K}^4} = \text{Stefan - Boltzmann - Konstante}$

$$F(T, V) = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} VT^4 \quad (19.3)$$

$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c} VT^3 \quad (19.4)$$

$$E = F + TS = 4\frac{\sigma}{c} VT^4 \quad (19.5)$$

$$C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V = 16\frac{\sigma}{c} VT^3 \propto T^3 \quad (19.6)$$

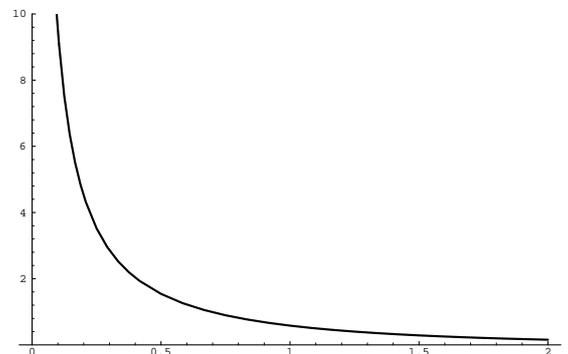
$$p = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4 = \frac{1}{3} \frac{E}{V} \quad (19.7)$$

Dagegen gilt beim nichtrelativistischen idealen Gas für den Druck $p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$ (vgl Aufgaben 17.4, 19.2).

Die mittlere Besetzungszahl (aus 17.17)

$$\langle n_{\vec{k}}^{(i)} \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\vec{k}}} - 1} \quad (19.8)$$

heißt **Bose-Verteilungsfunktion**. Die Skizze zeigt $\langle n_{\vec{k}}^{(i)} \rangle$ aufgetragen gegen $\beta\hbar\omega_{\vec{k}}$ im Intervall $[0, 2]$.



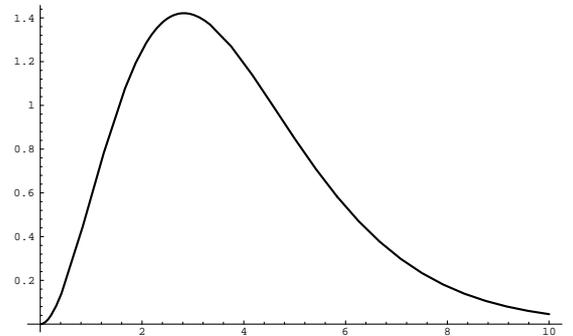
Speziell für $T = 0$ geht $\beta\hbar\omega \rightarrow \infty$ für jedes Photon mit $\omega > 0$, also

$$\hookrightarrow \langle n_{\vec{k}} \rangle_{T=0} = 0, \quad \text{dh bei } T = 0 \text{ sind keine Photonen vorhanden.}$$

Spektrale Verteilung: Wie ist die mittlere Energiedichte $\frac{E}{V}$ über das Photonenspektrum (Frequenz ω) verteilt? Es ist

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} &= \int_0^\infty d\omega u(\omega) \quad \text{mit} \\ u(\omega) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, i} \hbar \omega_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}}^{(i)} \rangle \delta(\omega - \omega_{\vec{k}}), \quad \text{also} \\ u &= \frac{1}{8\pi^3} 2 \int d^3k \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \delta(\omega - ck) \hookrightarrow \\ u(\omega) &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad \text{Planck - Gesetz.} \quad (19.9) \end{aligned}$$

Die Skizze zeigt die dimensionslose Größe $\pi^2 \hbar^2 c^3 \beta^3 u$ aufgetragen gegen $\beta \hbar \omega$ im Intervall $[0, 10]$.



$$\hbar \omega \ll k_B T \hookrightarrow u \approx u_{R-J}(\omega) = k_B T \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad \text{Rayleigh - Jeans} \quad (19.10)$$

Dies ist die klassische Näherung der Strahlungsformel, da unabhängig von \hbar .

$$\hbar \omega \gg k_B T \hookrightarrow u \approx u_W(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\beta \hbar \omega} \quad \text{Wien} \quad (19.11)$$

Das Maximum der Planck-Verteilung folgt aus

$$u(\omega) \stackrel{!}{=} \max \hookrightarrow \frac{x^3}{e^x - 1} \stackrel{!}{=} \max \hookrightarrow x = 2.82 \dots \hookrightarrow \hbar \omega_{\max} = 2.82 k_B T. \quad (19.12)$$

Dies ist das Wien'sche Verschiebungsgesetz.

19.1 Schwankung der Photonenzahl

In 17.17 wird die mittlere Besetzungszahl $\langle n_\nu \rangle$ der idealen Quantengase als logarithmische Ableitung der großkanonischen Zustandssumme nach $\epsilon(\nu)$ bei konstantem β, z berechnet:

$$\langle n_\nu \rangle = \frac{\sum_{\{n_\nu\}} n_\nu z^N e^{-\beta \sum_\nu \epsilon(\nu) n_\nu}}{\sum_{\{n_\nu\}} z^N e^{-\beta \sum_\nu \epsilon(\nu) n_\nu}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon(\nu)} \Big|_{\beta, z} \ln \underbrace{\sum_{\{n_\nu\}} z^N e^{-\beta \sum_\nu \epsilon(\nu) n_\nu}}_{Z_g} = \frac{\partial \Phi}{\partial \epsilon(\nu)} \Big|_{\beta, z}.$$

Berechne in ähnlicher Weise die quadratische Schwankung der Teilchenzahl und zeige $(\Delta n_\nu)^2 = \langle n_\nu^2 \rangle - \langle n_\nu \rangle^2 = \langle n_\nu \rangle \cdot (1 \mp \langle n_\nu \rangle)$.

Wie ist dieses Ergebnis für Fermionen auch ganz elementar erhältlich?

Was folgt speziell für Photonen?

Durch nochmalige Differentiation von $\langle n_\nu \rangle$ erhalten wir für $\begin{matrix} \text{Fermionen} \\ \text{Bosonen} \end{matrix}$

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle n_\nu \rangle}{\partial \epsilon(\nu)} \Big|_{\beta, z} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon(\nu)} \Big|_{\beta, z} \frac{\sum_{\{n_\nu\}} n_\nu z^N e^{-\beta \sum_\nu \epsilon(\nu) n_\nu}}{\sum_{\{n_\nu\}} z^N e^{-\beta \sum_\nu \epsilon(\nu) n_\nu}} \\ &= \frac{\sum_{\{n_\nu\}} n_\nu^2 z^N e^{-\beta \sum_\nu \epsilon(\nu) n_\nu}}{\sum_{\{n_\nu\}} z^N e^{-\beta \sum_\nu \epsilon(\nu) n_\nu}} - \left(\frac{\sum_{\{n_\nu\}} n_\nu z^N e^{-\beta \sum_\nu \epsilon(\nu) n_\nu}}{\sum_{\{n_\nu\}} z^N e^{-\beta \sum_\nu \epsilon(\nu) n_\nu}} \right)^2 \\ &= \langle n_\nu^2 \rangle - \langle n_\nu \rangle^2 = (\Delta n_\nu)^2 \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon(\nu)} \Big|_{\beta, z} \frac{1}{\frac{1}{z} e^{\beta \epsilon(\nu)} \pm 1} = \frac{\frac{1}{z} e^{\beta \epsilon(\nu)} \pm 1 \mp 1}{\left(\frac{1}{z} e^{\beta \epsilon(\nu)} \pm 1 \right)^2} = \langle n_\nu \rangle \cdot (1 \mp \langle n_\nu \rangle) \end{aligned}$$

Für Fermionen ist das Resultat wegen $n_\nu = 0, 1$, also $n_\nu^2 = n_\nu$, unmittelbar klar: $(\Delta n_\nu)^2 = \langle n_\nu^2 \rangle - \langle n_\nu \rangle^2 = \langle n_\nu \rangle - \langle n_\nu \rangle^2$.

Für Photonen gilt das untere Vorzeichen und es ist $\epsilon(\nu) = \hbar \omega_{\vec{k}}$, $z = 1$ zu setzen. Die relative Schwankung der Photonenzahl ist damit

$$\frac{\Delta n_{\vec{k}}^{(i)}}{\langle n_{\vec{k}}^{(i)} \rangle} = \sqrt{1 + \frac{1}{\langle n_{\vec{k}}^{(i)} \rangle}} = e^{\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_{\vec{k}}},$$

bei tiefen Temperaturen bzw hohen Frequenzen also keineswegs klein wie gewohnt.

Dazu Kommentar in Ch.Kittel, Thermal Physics: *Photons like to travel in packs!*

Im übrigen vereinigt die Formel sehr schön die Wellen- und Teilcheneigenschaften der Strahlung. Statistisch unabhängige Teilchen unterliegen der Poissonverteilung, und nach Aufgabe 2.2 ist damit $\frac{\langle n \rangle}{\langle n \rangle} = \sqrt{\frac{1}{\langle n \rangle}}$. Für Wellen ergibt sich dagegen der Wert 1 für diese Größe.

Um dies einzusehen, genügt ein skalarer Ansatz, $E = A \sum_j e^{i\varphi_j}$, in welchem Wellen von N Quellen mit unkorrelierten Phasen φ addiert werden. Die Teilchenzahl ist proportional der Intensität, $n \propto EE^*$ und damit

$$\begin{aligned}\langle n \rangle &= A^2 \sum_{j,k} \langle e^{i(\varphi_j - \varphi_k)} \rangle = NA^2 \\ \langle n^2 \rangle &= A^4 \sum_{j,k,m,n} \langle e^{i(\varphi_j - \varphi_k)} e^{i(\varphi_m - \varphi_n)} \rangle = (2N^2 - N)A^4 \approx 2N^2A^4\end{aligned}$$

$\hookrightarrow (\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2) / \langle n \rangle^2 = 1$. In den Mittelwerten tragen nur die Terme mit $j = k$ bzw mit $j = k, m = n$ oder $j = n, k = m$ bei.

19.2 Zur Zustandsgleichung des Photonengases

Aus klassisch-elektrodynamischen Überlegungen kann man schließen (wie?), daß beim Lichtquantengas der Druck und die Energiedichte durch $E/V = 3p$ verknüpft sind. Die Extensivität von E wird durch $E \propto V$ (bei festem T) ausgedrückt. Schließe daraus, daß $p \propto T^4$ gilt. Ist auch der Proportionalitätsfaktor aus klassischen Überlegungen erhältlich?

In der klassischen Elektrodynamik ist der Poyntingvektor \vec{S} dividiert durch c^2 gleich dem Impuls des Strahlungsfeldes pro Volumeneinheit, für eine ebene Welle mit der Ausbreitungsrichtung \vec{n} ist dies der Vektor $\frac{\vec{S}}{c^2} = \frac{W}{c} \vec{n}$, wobei $W = \frac{E}{V}$ die Energiedichte des Feldes ist. Entsprechend ist auch der Impuls eines einzelnen Photons bis auf den Faktor c gleich seiner Energie (Spezialfall $m = 0$ der relativistischen Energie-Impuls Beziehung $E^2 = m^2c^4 + p^2c^2$). Nehmen wir an, daß $\frac{1}{6}$ -tel aller Photonen in $+x$ -Richtung fliegt, und jedes einzelne von einer dazu senkrecht stehenden Wand ideal reflektiert wird (also mit Impulsübertrag $2\frac{E}{c}$), so erhalten wir gerade $\frac{1}{3}\frac{E}{V}$ für den gesamten Impulsübertrag pro Zeit- und Flächeneinheit, dh für den Druck. Es folgt

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = \frac{E}{V} = 3p = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p \hookrightarrow \frac{dp}{dT} = 4\frac{p}{T} \hookrightarrow \frac{dp}{p} = 4\frac{dT}{T} \hookrightarrow p \propto T^4.$$

Der Proportionalitätsfaktor $\frac{4\sigma}{3c}$ enthält \hbar und ist deshalb nicht aus klassischen Überlegungen erhältlich. Bei der Begründung von $p = \frac{1}{3}\frac{E}{V}$ haben wir nur der Anschaulichkeit wegen mit Photonen argumentiert. Wichtig ist allerdings, daß im thermodynamischen Gleichgewicht die Strahlung sich gleichmäßig nach allen Richtungen hin ausbreitet.

19.3 Sonnenstrahlung

Die Solarkonstante $S \approx 2 \frac{\text{cal}}{\text{Minute cm}^2}$ gibt die auf die Erdoberfläche einfallende Strahlungsintensität der Sonne an (=Energiestromdichte). Diese Größe ist mit dem Strahlungsdruck p über die Beziehung $S = pc$ verknüpft.

- a) Welche Kraft erfährt die gesamte Erde aufgrund des Strahlungsdrucks des Sonnenlichtes?

Der Strahlungsdruck an der Erdoberfläche beträgt

$$p_E = \frac{S}{c} = \frac{2}{3} \cdot 10^{-10} \frac{\text{sec}}{\text{cm}} \frac{\text{cal}}{\text{Minute cm}^2} = \frac{1}{90} \cdot 10^{-10} \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} = \frac{4.184}{.9} \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \approx 4.65 \cdot 10^{-6} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}.$$

Die Strahlungskraft auf die gesamte Erdoberfläche ist

$$F_E = \pi R_E^2 p_E = \pi \cdot 6.4^2 \cdot 10^{12} \text{m}^2 \cdot 4.65 \cdot 10^{-6} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \approx 6 \cdot 10^8 \text{N}.$$

- b) Wie groß ist der Strahlungsdruck an der Oberfläche der Sonne? Schätze die dortige Energiedichte und Temperatur ab unter der Annahme, daß die üblichen Relationen für Strahlung im thermodynamischen Gleichgewicht gelten.

Hinweis: Die Entfernung Erde - Sonne beträgt ≈ 150 Mio. km ≈ 215 Sonnenradien.

Da die Energiestromdichte mit r^{-2} abnimmt, ist der Strahlungsdruck an der Sonnenoberfläche $p_S = 215^2 \cdot p_E \approx 0.215 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$. Gemäß $p = \frac{1}{3} \frac{E}{V} = \frac{4\sigma}{3c} T^4$ würde dem eine Energiedichte von $\approx 0.645 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$ und eine Temperatur von etwa 5400 °K entsprechen; jedoch ist die ausgehende Strahlung nicht im thermischen Gleichgewicht.

- c) Das Intensitätsmaximum der von der Sonne einfallenden Strahlung liegt bei $\omega_m \approx 2.2 \cdot 10^{15}$ Hz. Bestimme daraus die Oberflächentemperatur und vergleiche sie mit der in b) berechneten.

Aus ω_m und dem Wien'schen Verschiebungsgesetz folgt $T = \frac{\hbar \omega_m}{2.82 k_B} \approx 5960^\circ \text{K}$.

- d) Betrachte die Bewegung eines kleinen Teilchens ('Spore') innerhalb des Sonnensystems. Zeige, daß für hinreichend kleinen Radius a des Teilchens der abstoßende Strahlungsdruck gegenüber der anziehenden Gravitationskraft überwiegt (unabhängig von der Entfernung zur Sonne).

Für ein kleines Teilchen überwiegt der Strahlungsdruck gegenüber der Gravitationskraft; im Abstand R vom Sonnenmittelpunkt (Sonnenradius= R_s) ist:

$$F_{\text{Str}}/F_{\text{Grav}} = \pi a^2 p_S \frac{R_S^2}{R^2} / \frac{4\pi}{3} a^3 \rho G \frac{M}{R^2} \propto a^{-1} \rightarrow \infty \quad \text{für } a \rightarrow 0.$$

- e) Im Sonneninneren beträgt die Temperatur größenordnungsmäßig 10^7 °K, die Dichte ist ungefähr $100 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Wie groß ist dort der Strahlungsdruck? Vergleiche mit dem materiellen Druck (rechne mit klassisch idealem atomaren Wasserstoffgas). Wo liegt das Intensitätsmaximum der Strahlung? Wieviele Photonen befinden sich im cm^3 ?

Bei $T = 10^7$ °K ist der Strahlungsdruck

$$p_{\text{Str}} = \frac{4\sigma}{3c} T^4 = \frac{\pi^2}{45 \hbar^3 c^3} (k_B T)^4 = \frac{\pi^2 (1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 10^7)^4}{45 \cdot (1.0546 \cdot 3)^3 \cdot 10^{-51}} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \approx 2.512 \cdot 10^{12} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}.$$

Im cm^3 befinden sich $n = \frac{100\text{g}}{m_p} = \frac{100}{1.67 \cdot 10^{-24}} \approx 6 \cdot 10^{25}$ H-Atome, also ist der materielle Druck

$$p_{\text{Mat}} \approx nk_B T \approx 6 \cdot 10^{25} \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \approx 8.26 \cdot 10^{15} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}.$$

Erst bei $10^8 \text{ }^\circ\text{K}$ wäre $p_{\text{Str}} \approx p_{\text{Mat}}$. Die Anzahl der Photonen im cm^3 ist

$$N = \sum_{i, \vec{k}} \langle n_{\vec{k}}^{(i)} \rangle = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\exp[\beta \hbar \omega_{\vec{k}}] - 1} = \frac{V}{\pi^2} \frac{1}{(\beta \hbar c)^3} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x - 1} \approx 2 \cdot 10^{22},$$

wobei das Integral auf den Wert $\zeta(3) \approx 1.202$ der Zetafunktion führt

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x - 1} &= \int_0^\infty dx x^2 e^{-x} \sum_{\nu=0}^\infty e^{-\nu x} = \sum_{\nu=0}^\infty \int_0^\infty dx x^2 e^{-(\nu+1)x} \\ &= \int_0^\infty dy y^2 e^{-y} \sum_{\nu=0}^\infty \frac{1}{(\nu+1)^3} = 2 \sum_{\nu=1}^\infty \frac{1}{\nu^3} = 2\zeta(3) \end{aligned}$$

und der dimensionslose Vorfaktor gegeben ist durch

$$\frac{V}{\pi^2} \frac{1}{(\beta \hbar c)^3} = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 10^7}{1.0546 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}} \right)^3 = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{1.38}{3 \cdot 1.0546} \right)^3 \cdot 10^{24} \approx 8.4 \cdot 10^{21}.$$

Das Intensitätsmaximum liegt bei

$$\omega_m = \frac{2.82 k_B T}{\hbar} = \frac{2.82 \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 10^7}{1.0546 \cdot 10^{-27}} \text{sec}^{-1} \approx 3.7 \cdot 10^{18} \text{Hz}.$$

- f) Man denke sich 1 cm^3 Materie aus dem Sonneninnern auf der Erde irgendwie zusammengehalten. Welchen Druck würde die Strahlung in 1 km Entfernung ausüben?

Mit p_{Str} aus e) ist der Strahlungsdruck in 1 km Entfernung $p_{\text{Str}} \cdot \left(\frac{0.5 \text{ cm}}{1 \text{ km}}\right)^2 \approx 25 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$.

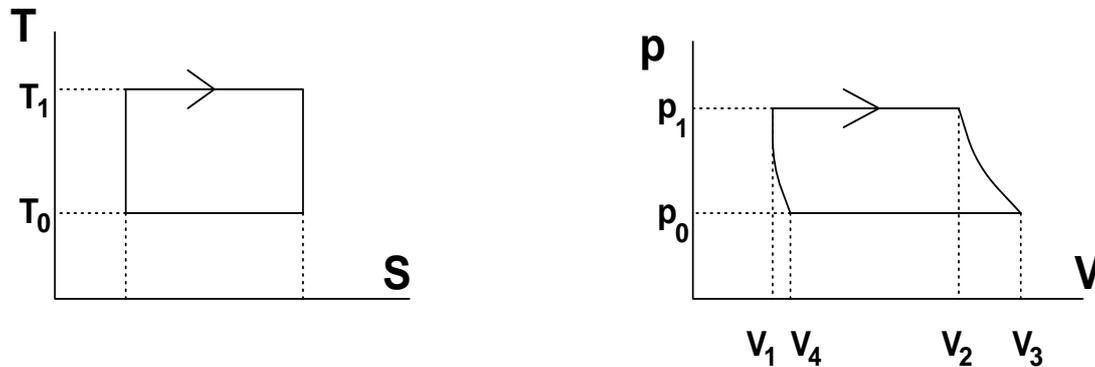
- g) Jemand will mit einer sehr großen und sehr präzis geschliffenen Linse das Sonnenlicht so bündeln, daß im Brennpunkt eine Temperatur von $10000 \text{ }^\circ\text{K}$ entsteht. Welche Aussicht auf Erfolg hat das Vorhaben?

Mit dem Brennglas wird sich nie eine Temperatur erzielen lassen, die höher ist als die Oberflächentemperatur der Sonne; dies widerspräche nämlich dem zweiten Hauptsatz in der Clausius'schen Formulierung.

19.4 Carnotprozess mit Lichtquanten

Betrachte den Carnotprozess mit einem Photonengas als Arbeitssubstanz. Stelle den Prozess im p, V -Diagramm dar. Berechne die aufgenommene und abgegebene Arbeit in Abhängigkeit von den Variablen T und V . Wie groß ist der Wirkungsgrad?

Im folgenden werden Wärme- und Arbeitsmengen, die dem Photonengas zugeführt werden, positiv gezählt.



1. Isotherme Expansion von V_1 auf V_2 bei Temperatur T_1 , Druck $p_1 = \text{const.}(!)$:

$$A_{1 \rightarrow 2} = -p_1(V_2 - V_1) = -\frac{4\sigma}{3c}T_1^4(V_2 - V_1)$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta E_{1 \rightarrow 2} - A_{1 \rightarrow 2} = -4A_{1 \rightarrow 2} = 4\frac{4\sigma}{3c}T_1^4(V_2 - V_1)$$

wobei $\Delta E = \Delta(3pV) = 3p_1\Delta V$ benutzt wurde.

2. Adiabatische Expansion von V_2 auf V_3 mit $pV^{\frac{4}{3}} = \text{const.}$

$$A_{2 \rightarrow 3} = -\int_{V_2}^{V_3} p dV = -p_1 V_2^{\frac{4}{3}} \int_{V_2}^{V_3} V^{-\frac{4}{3}} dV = -4\frac{\sigma}{c}T_1^4 V_2 \left(1 - \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\frac{1}{3}}\right)$$

3. Isotherme Kompression von V_3 auf V_4 bei Temperatur T_0 , Druck p_0 , analog zu 1):

$$A_{3 \rightarrow 4} = p_0(V_3 - V_4) = \frac{4\sigma}{3c}T_0^4(V_3 - V_4)$$

4. Adiabatische Kompression von V_4 auf V_1 , analog zu 2):

$$A_{4 \rightarrow 1} = -\int_{V_4}^{V_1} p dV = -4\frac{\sigma}{c}T_0^4 V_4 \left(1 - \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\frac{1}{3}}\right)$$

Auf den Adiabaten ist $VT^3 = \text{const.}$, also $\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} = \left(\frac{T_1}{T_0}\right)^3$. Damit folgt der Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{-A_{1 \rightarrow 2} - A_{2 \rightarrow 3} - A_{3 \rightarrow 4} - A_{4 \rightarrow 1}}{Q_{1 \rightarrow 2}} = 1 - \frac{T_0}{T_1} = \eta_{\text{Carnot}}.$$

19.5 Wärmekapazitäten von bosonischen Anregungen

Nach Aufgabe 17.4 besteht in d Raumdimensionen und mit einer Energie–Impuls Beziehung der Form $\epsilon_{\vec{p}} \propto |\vec{p}|^\nu$ zwischen dem großkanonischen Potential Φ und der inneren Energie E die Relation $-\Phi = \frac{\nu}{d}E$.

Begründe daraus, daß bosonische Anregungen mit der obigen Energie–Impuls Beziehung zu einem $C \propto T^{\frac{d}{\nu}}$ – Gesetz für die Wärmekapazität führen.

Was folgt speziell für ferromagnetische Magnonen (Spinwellenquanten) mit

$$\epsilon_{\vec{k}} \propto 1 - \cos ka \sim (ka)^2 ?$$

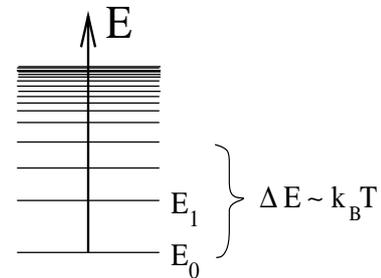
$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} = \frac{\nu}{d} T \frac{\partial^2 E}{\partial T^2} = \frac{\nu}{d} T \frac{\partial C}{\partial T} \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial T} \ln C = \frac{d}{\nu} \frac{1}{T} \Leftrightarrow C \propto T^{d/\nu}.$$

Für die Magnonen ist $\nu = 2$, $d = 3$, dh es gilt ein $C \sim T^{\frac{3}{2}}$ – Gesetz.

20. Realisierung der idealen Quantengase bei tiefen Temperaturen: Quasi-Teilchen

Bei tiefen Temperaturen läßt sich keine der besprochenen Näherungsmethoden direkt anwenden. Für $T \rightarrow 0$ sind alle Teilchensysteme im festen Zustand (Festkörper); eine Ausnahme sind die beiden Helium-Isotope He^3 und He^4 , die auch bei $T = 0$ für niedrige Drucke flüssig bleiben ("superfluides Helium"). Die Wechselwirkungen zwischen den ursprünglichen Teilchen (Elektronen, Atome, Moleküle) sind groß, die Dichten sind im allgemeinen auch nicht klein. Außerdem gilt nur die quantenmechanische Beschreibung. Trotzdem machen sich für $T \rightarrow 0$ wieder einfache Züge bemerkbar, daher die große Aktivität der festkörperphysikalischen Forschung, speziell der Tieftemperaturphysik.

Der Grundzustand ist im allgemeinen beliebig kompliziert. Thermodynamische Eigenschaften werden aber bestimmt durch die tiefliegenden Energieanregungen ΔE , so daß $e^{-\beta\Delta E}$ merklich von Null verschieden. Hohe Anregungen mit $\Delta E \gg k_B T$ treten dann praktisch nicht mehr auf.



Merke: das Tieftemperaturverhalten jedes Systems ergibt sich aus dem Energiespektrum in der Nähe des Grundzustands!

Die tiefliegenden Anregungen sind aber, relativ zum Grundzustand, meistens von einer gewissen Einfachheit. Die sogenannten **Elementaranregungen** lassen sich nämlich durch "Ein-Teilchen" Quantenzahlen charakterisieren und in Bosonen und Fermionen aufteilen; sie heißen nach *Landau* auch **Quasiteilchen**. Ähnlich ist es in der Hochenergiephysik, auch die Elementarteilchen sind Quasiteilchen.

Die tiefliegenden Anregungen eines Systems lassen sich also als eine Überlagerung solcher Quasiteilchen beschreiben mit vernachlässigbarer Wechselwirkung. Damit liegt eine Realisierung eines idealen Quantengases vor. Bei höheren Temperaturen führen Wechselwirkungen zwischen den Quasiteilchen zu komplexeren höheren Energieanregungen. Beispiel: Stark wechselwirkende Atome bilden einen Festkörper (Kristall). Die tiefliegenden Anregungen im Kristall sind Phononen oder Gitterschwingungen, die für $T \rightarrow 0$ nur sehr schwach wechselwirken, dh stark wechselwirkende Atome werden ersetzt durch schwach wechselwirkende Phononen!

Es gibt zwei Gruppen von Quasiteilchen

- a) Quasifermionen: Quasiteilchen mit Fermistatistik, dh die Besetzungszahl des Ein-Teilchen Zustands $\{\nu\}$ ist $n_\nu = 0, 1$.

Wichtig: Bei Fermionen haben wir immer Teilchenzahlerhaltung, dh $\mathbf{N} = \sum_{\nu} n_{\nu}$ tritt als Erhaltungsgröße auf und es gibt ein chemisches Potential,

- b) Quasibosonen: Quasiteilchen mit Bosestatistik, dh $n_{\nu} = 0, 1, 2, \dots, \infty$. Hier gilt: $\mathbf{N} = \sum_{\nu} n_{\nu}$ kann sowohl als Erhaltungsgröße als auch nicht auftreten.

Wichtig: Für alle Realisierungen von idealen Quantengasen ist \mathbf{N} nicht erhalten, Bosonen entstehen und vergehen (wie die Phononen) und es ist $\mu = 0$ sowie die Freie Energie $F(T, V)$ äquivalent mit dem großkanonischen Potential $\Phi(T, V)$.

Das ideale Bosegas in Abschnitt 17 mit $\mu \neq 0$ ist ein lustiges Rechenmodell, aber total unrealistisch. Beim He^4 geht man aus von Bosonen (He^4 -Atome), die aber sehr stark (für $T \rightarrow 0$) miteinander wechselwirken. Die im superfluiden He^4 bei $T = 0$ auftretenden Boseanregungen sind Phononen und Rotonen mit nicht erhaltener Teilchenzahl und haben nichts mit den ursprünglichen Bose-Atomen He^4 zu tun.

Es folgt eine Tabelle der wichtigsten Quasiteilchen (siehe auch *W.Brenig*, Seite 158). Die Rechtfertigung für eine Quasiteilchenbeschreibung eines Systems muß in jedem konkreten Fall erbracht werden; dies ist Aufgabe der Vielteilchenphysik.

Fermionen

| <u>Name</u> | <u>Vorkommen</u> |
|---------------------------|---|
| Elektron (Schale) | Atomhülle |
| Elektron (Bänder) | Festkörper |
| Löcher (Bänder) | Festkörper (Löcher in besetzten Elektronbändern erscheinen als positiv geladene Teilchen) |
| Elektron = Polaron | Ionenkristalle |
| Elektron mit Energielücke | Supraleiter |
| He^3 -Atom | Flüssiges He^3 |
| Nukleon | Atomkern (trotz sehr starker Nukleon-Nukleon Wechselwirkung lassen sich Kernanregungen durch "effektive" Schalenmodell-Nukleonen beschreiben) |

Bosonen (nicht erhaltene Teilchen)

| <u>Name</u> | <u>Vorkommen</u> |
|-------------|------------------|
|-------------|------------------|

| | |
|------------------------------|--|
| Phonon (akustisch) | Festkörper |
| Phonon (optisch) | zusätzlich in Ionenkristallen, zB NaCl |
| Phonon (0.ter Schall) | Fermisysteme, Flüssiges He ³ |
| Phonon (1.ter Schall) | Superfluides He ⁴ (entspricht akustischem Phonon) |
| Phonon (2.ter Schall) | Superfluides He ⁴ , Festkörper |
| Roton (quantisierter Wirbel) | Superfluides He ⁴ |
| Magnon (Spinwelle) | Ferro- und Antiferromagnete |
| Plasmon | Metalle, dotierte Halbleiter |
| Exciton | Halbleiter, Isolatoren |
| Helicon | Metall, Halbleiter im Magnetfeld |
| gebundenes Elektron-Paar | Supraleiter |
| gebundenes Nukleon-Paar | manche Kerne |

21. Phononen im Festkörper

Bei tiefen Temperaturen ordnen sich Atome bzw Moleküle in einem periodischen Gitter an: Kristall (Festkörper). Die Dynamik des Systems wird beschrieben durch kleine Schwingungen um die Gleichgewichtslage \implies Phononen. Wir betrachten Kristalle mit einem Atom in der Einheitszelle. Mit N Atomen haben wir insgesamt $3N$ mechanische Freiheitsgrade, nämlich $3N$ harmonische Oszillatoren mit Frequenzen ω_i ; $i = 1, 2, \dots, 3N$. In der harmonischen Näherung (also in niedrigster Ordnung in den Auslenkungen) ist die Energie

$$H = E_0 + \sum_{i=1}^{3N} \hbar\omega_i n_i \quad (21.1)$$

mit $E_0 =$ Grundzustandsenergie, dh Energie des ruhenden Gitters. Die niedrigliegenden Boseanregungen sind durch die Phononenbesetzung $n_i = 0, 1, 2, \dots$ gegeben. Wie bei den Photonen gibt es keine Teilchenzahlerhaltung. Folglich ist die Freie Energie $F(T, V) = \Phi(T, V) = -\frac{1}{\beta} \ln \text{Spur } e^{-\beta \mathbf{H}}$, wie zuvor. Die mittlere Energie ist

$$E = E_0 + \sum_i \hbar\omega_i \langle n_i \rangle \quad \text{mit } \langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}. \quad (21.2)$$

Der ‘‘Einteilchen-Zustand’’ $i = (\vec{k}, s)$ ist charakterisiert durch einen Ausbreitungsvektor \vec{k} einer ebenen Welle $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ und einen inneren Freiheitsgrad s , der für eine longitudinale und zwei transversale Schwingungen steht. Durch die Forderung

$$3Nz(\omega)d\omega := \text{Anzahl der Frequenzen } \omega_i \text{ zwischen } \omega \text{ und } \omega + d\omega$$

definieren wir die

$$\text{Zustandsdichte } z(\omega) \quad \text{mit} \quad \int_0^\infty d\omega z(\omega) = 1. \quad (21.3)$$

Damit ist

$$E = E_0 + 3N \int_0^\infty d\omega z(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}.$$

Das ganze Problem ist damit zurückgeführt auf die Berechnung von $z(\omega)$ bzw der Frequenzen $\omega = \omega(\vec{k}, s)$. Dieses Problem der Gitterdynamik ist im allgemeinen recht kompliziert. Im Grenzfall $\vec{k} \rightarrow 0$ entsprechen die Phononen den Schallwellen:

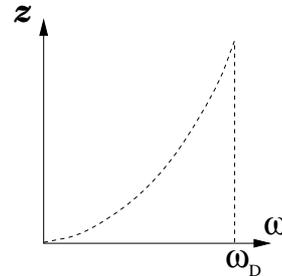
$$\begin{aligned} \omega(\vec{k}, s) &= \begin{cases} c_\ell |\vec{k}| = c_\ell k & \text{mit der longitudinalen Schallgeschwindigkeit } c_\ell \\ c_t |\vec{k}| = c_t k & \text{mit der transversale Schallgeschwindigkeit } c_t \end{cases} \\ \hookrightarrow 3Nz(\omega)d\omega &= \sum_{\vec{k}, s}^{\omega < \omega(\vec{k}, s) < \omega + d\omega} 1 = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int d^3 k = \frac{V}{2\pi^2} \sum_s k^2 dk \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_\ell^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 d\omega. \end{aligned}$$

und mit

$$\frac{3}{c^3} := \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \quad \text{folgt} \quad z(\omega) = \frac{V/N}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \quad \text{für } \omega \rightarrow 0. \quad (21.4)$$

Debye-Modell: Debye nimmt an, daß (21.4) auch für größere ω einigermaßen stimmt:

$$z(\omega) = \begin{cases} \frac{V/N}{2\pi^2 c^3} \omega^2 & \text{für } \omega \leq \omega_D ; \\ 0 & \text{für } \omega > \omega_D \end{cases} \quad (21.5)$$



dabei folgt die Abschneidefrequenz ω_D aus

$$1 \doteq \int_0^\infty d\omega z(\omega) = \frac{V/N}{2\pi^2 c^3} \frac{\omega_D^3}{3} \quad \hookrightarrow \quad \omega_D^3 = 6\pi^2 c^3 \frac{N}{V} \quad \text{und} \quad z(\omega) = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3}$$

Es folgt

$$E - E_0 = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

und mit der durch $k_B \Theta_D = \hbar \omega_D$ definierten Debye-Temperatur Θ_D

$$E - E_0 = 3Nk_B T \cdot \mathcal{I}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \quad \text{mit} \quad \mathcal{I}(z) := \frac{3}{z^3} \int_0^z \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (21.6)$$

Für hohe Temperaturen ($T \gg \Theta_D$) ist $\mathcal{I}(z) \approx \frac{3}{z^3} \int_0^z dx [x^2 + O(x^3)] = 1 + O(z)$ und es folgt

$$E(T) - E_0 = 3Nk_B T \left[1 + O\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right], \quad C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right| = 3Nk_B,$$

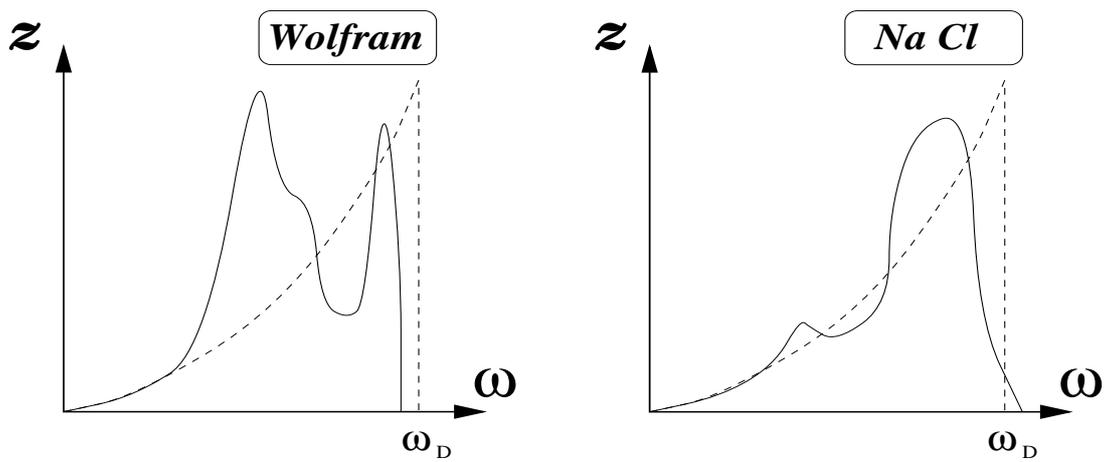
also eine Wärmekapazität k_B pro (mechanischem) Freiheitsgrad (Gesetz von *Dulong – Petit*).

Für tiefe Temperaturen ($T \ll \Theta_D$) ist $\mathcal{I}(z) \approx \frac{3}{z^3} \int_0^\infty dx [x^2 + O(x^3)] = \frac{\pi^4}{5} \frac{1}{z^3}$ und folglich

$$E(T) - E_0 = \frac{3\pi^4}{5} Nk_B \frac{T^4}{\Theta_D^3} \propto T^4, \quad C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right| = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \frac{T^3}{\Theta_D^3} \propto T^3. \quad (21.7)$$

Dieses T^3 -Gesetz für die Gitterwärmekapazität ist charakteristisch für Festkörper und experimentell bestens bestätigt.

Echte Zustandsdichten:

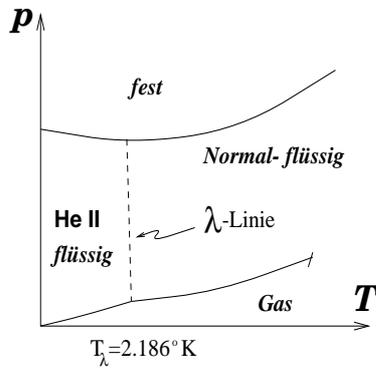


Anmerkung: Wenn mehr als ein Atom pro Gitterzelle vorhanden ist (Gitter mit Basis), so gibt es optische Phononen mit höherliegenden Frequenzen und wenig Dispersion. Hier verwendet man häufig das *Einstein*-Modell

$$z_E(\omega) = \delta(\omega - \omega_E). \quad (21.8)$$

22. Superfluides Helium

Als zweites Beispiel für ein Tieftemperatursystem mit Boseanregungen betrachten wir "He II". Ein System aus den Atomen des He^4 -Isotops, ein Bosensystem mit starker Wechselwirkung, bleibt flüssig bis $T = 0$ (bei nicht zu hohem Druck).



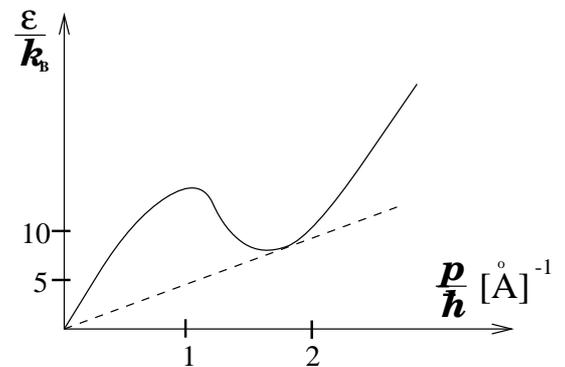
Phasendiagramm: Unterhalb von T_λ geht He^4 in die superfluide Phase He II über. Modellmäßig faßt man He II als 2-Flüssigkeitssystem auf mit

1. normalflüssigem Anteil,
2. superfluidem Anteil = Kondensat.

Die folgende Deutung stammt von *Landau*. Das Kondensat oder die **kondensierte Phase** zeigt keine Reibung, daher die Superfluidität, dh reibungsfreies Fließen durch dünne Kapillaren usw. Das Kondensat hat keine Entropie. Bei $T = 0$ gibt es nur das Kondensat. Der Normalanteil besteht aus den Anregungen des Systems und kann als Gas aus Quasiteilchen angesehen werden. Diese sind Bose-Teilchen, haben aber gar nichts zu tun mit den ursprünglichen He^4 -Bosonen. Folgendes Anregungsspektrum wurde sowohl experimentell (durch Neutronenstreuung), als auch theoretisch abgeleitet.

$$p \rightarrow 0 : \quad \epsilon(p) = up \quad (p = |\vec{p}|), \quad \leftrightarrow \text{Phononen}$$

$$\text{am Minimum : } \quad \epsilon \approx \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2m^*} \quad \leftrightarrow \text{Roton}$$



$$\text{Daten: } \frac{\Delta}{k_B} = 8.5^\circ\text{K}, \quad \frac{p_0}{\hbar} = 1.9 \cdot 10^8 \text{cm}^{-1}, \quad m^* = 0.16 m_{\text{He}^4}.$$

$$\text{Energie: } H = \sum_p \epsilon(p) n_p, \quad n_p = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad \text{Bosestatistik}$$

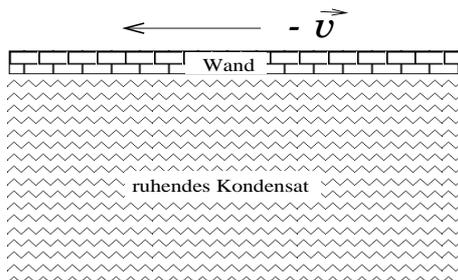
$$\begin{aligned} \text{Mittlere Energie : } E &= \sum_p \epsilon(p) \langle n_p \rangle, & \langle n_p \rangle &= \frac{1}{e^{\beta\epsilon(p)} - 1} \\ &\approx E_{\text{ph}} + E_{\text{rot}}. \end{aligned}$$

und wie zuvor rechnet man

$$E_{\text{ph}} = V \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{30 (\hbar u)^3} (T \rightarrow 0) \hookrightarrow C_{\text{ph}} \propto T^3 \quad (22.1)$$

$$E_{\text{rot}} \propto e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \hookrightarrow C_{\text{rot}} \propto e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \hookrightarrow \text{Aktivierungsverhalten}$$

Superfluidität nach Landau: Bei $T = 0$ ist die Flüssigkeit im Grundzustand, dh es gibt nur das Kondensat, keine Anregungen. Dieses Kondensat bewege sich als Ganzes in einem Rohr mit einer Driftgeschwindigkeit \vec{v} . Behauptung: es findet keine Abbremsung statt, wenn nur $v < v_{\text{krit}}$ ist.



Zum Beweis betrachte eine Galilei-Transformation auf ein System, in dem sich das Kondensat in Ruhe befindet, die Wand sich mit der Geschwindigkeit $-\vec{v}$ bewegt. Wäre das Kondensat zäh, so würde das Rohr abgebremst, wobei Energie und Impuls in Form von Anregungen (Quasiteilchen) im Kondensat übertragen wird.

Angenommen, es gibt eine Anregung mit Impuls \vec{p} und Energie $\epsilon(p)$. Dann ist im

$$\text{Ruhesystem : } \vec{P} = \vec{p}, \quad E = \frac{P^2}{2M} + E_{\text{int}} = \frac{p^2}{2M} + E_{\text{int}} = \epsilon(p)$$

mit $M = \text{Gesamtmasse} = Nm_{\text{He}^4}$,

$$\text{Laborsystem : } \vec{P} = M\vec{v} + \vec{p}, \quad E = \frac{M}{2}v^2 + \vec{v} \cdot \vec{p} + \frac{p^2}{2M} + E_{\text{int}} = \frac{M}{2}v^2 + \vec{v} \cdot \vec{p} + \epsilon(p).$$

Die Energieabnahme ist also $\epsilon + \vec{v} \cdot \vec{p} < 0$. Wegen $\epsilon > 0 \hookrightarrow \vec{p} \cdot \vec{v} < 0$, $-\vec{p} \cdot \vec{v} \leq pv$ folgt die Bedingung $v > \frac{\epsilon(p)}{p}$. Damit also eine Anregung mit \vec{p} und $\epsilon(p)$ möglich ist, muß

$$v \geq v_{\text{krit}} := \min_{\text{alle } p} \frac{\epsilon(p)}{p} \quad (22.2)$$

sein. Aus dem ϵ -Spektrum folgt, daß $v_{\text{krit}} > u > 0$ ist.

Folgerung: Für $v < v_{\text{krit}}$ ist keine Anregung möglich, das Kondensat fließt also reibungsfrei \hookrightarrow Superfluidität.

Bei $T > 0$ sind schon Anregungen vorhanden, diese können mit der Wand stoßen, Energie und Impuls austauschen. Dies bewirkt die Reibung des Normalanteils, jedoch ist bis herauf zu T_λ ein makroskopisches Kondensat vorhanden.

Bestimmung von T_λ : Im ruhenden Kondensat bewege sich das ‘‘Gas der Anregungen’’ mit der Driftgeschwindigkeit \vec{v} . Das Gesamtsystem hat den Impuls $\vec{P} \neq 0$. Wir müssen dann in den Dichteoperator den Impuls als Erhaltungsgröße aufnehmen durch die Ersetzung

$$H \longrightarrow H - \vec{v} \cdot \vec{P} = \sum_p [\epsilon(p) - \vec{v} \cdot \vec{p}] n_p, \quad \vec{P} = \sum_p \vec{p} n_p.$$

Es folgt $\langle n_p \rangle_v = n(\epsilon - \vec{v} \cdot \vec{p})$, $n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1}$.

Der mittlere Impuls ist

$$\begin{aligned} \langle \vec{P} \rangle &= \sum_p \vec{p} \bar{n}(\epsilon - \vec{p} \cdot \vec{v}) = \sum_p \vec{p} [n(\epsilon) - \vec{p} \cdot \vec{v} \frac{\partial n}{\partial \epsilon} | + O(v^2)] \\ &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\Omega_p \int_0^\infty p^2 dp [-\vec{p}(\vec{p} \cdot \vec{v}) \frac{\partial n}{\partial \epsilon} | + O(v^2)]. \end{aligned}$$

Wir formen das p -Integral durch partielle Integration um und setzen die Phononenenergie $\epsilon = up$

$$-\int_0^\infty p^2 dp p^2 \frac{\partial n}{\partial \epsilon} | \Rightarrow \frac{4}{u} \int_0^\infty p^2 dp n(\epsilon) \underbrace{p}_{\epsilon/u} \Rightarrow 4 \int_0^\infty p^2 dp \epsilon n(\epsilon)$$

und führen die Raumwinkelintegration aus

$$\int d\Omega_p \vec{p}(\vec{p} \cdot \vec{v}) = \frac{1}{3} \vec{v} \int d\Omega_p p^2.$$

Das Ergebnis ist

$$\langle \vec{P} \rangle = \frac{4}{3} \frac{\vec{v}}{u^2} \sum_p \epsilon n(\epsilon) = \vec{v} \frac{4}{3} \frac{E_{\text{ph}}}{u^2} := M_{\text{ph}} \vec{v}.$$

Man ordnet dem Phononengas also die träge Masse

$$M_{\text{ph}} = \frac{4}{3} \frac{E_{\text{ph}}}{u^2} \quad \text{mit} \quad M_{\text{ph}} \propto T^4 \quad \text{für} \quad T \rightarrow 0$$

zu. Ebenso bekommt man von den Rotonen eine träge Masse M_{rot} . Die gesamte träge Masse des Normalanteils ist

$$M_n = M_{\text{ph}}(T) + M_{\text{rot}}(T).$$

Bei $T = 0$ ist $M_n = 0$; die träge Masse $M_n(T)$ wächst monoton mit T an. Aus der Massenerhaltung definiert man die Masse des Kondensatanteils

$$M \equiv Nm_{\text{He}^4} = M_n(T) + M_{\text{kond}}(T). \quad (22.3)$$

Bei $T = 0$ ist $M = M_{\text{kond}}$; mit wachsendem T nimmt M_{kond} ab und verschwindet bei T_λ , dh T_λ ist definiert durch

$$M = M_n(T_\lambda) \quad \text{oder} \quad M_{\text{kond}}(T_\lambda) = 0. \quad (22.4)$$

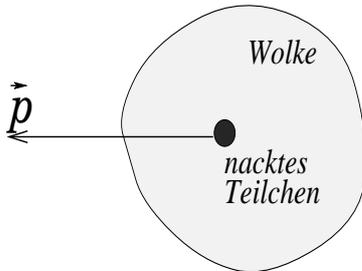
Oberhalb von T_λ ist kein Kondensat mehr vorhanden, dh oberhalb T_λ verhält sich He^4 wie eine normale Flüssigkeit.

23. Allgemeines Fermionensystem für tiefe Temperaturen

Während Quasibosonen mit nichterhaltener Teilchenzahl in beliebigen wechselwirkenden Systemen als tiefliegende Anregungen auftreten, gibt es wegen der Fermionenzahlerhaltung Quasifermionen nur dort, wo ohne Wechselwirkung schon Fermionen im System vorhanden sind ("freie" oder "nackte" Fermionen). Deswegen erfindet man auch keine neuen Namen:

$$\begin{array}{ll} \text{freies Elektron} & \longrightarrow \text{(Quasi-) Elektron} \\ \text{freies He}^3\text{-Atom} & \longrightarrow \text{He}^3\text{-Fermion} \end{array} .$$

Trotzdem muß man streng unterscheiden. Ohne Wechselwirkung haben wir nackte Fermiteilchen mit Impuls und Spin ($p, s = \pm \frac{1}{2}$) und Energie $\epsilon_{ps}^0 = \frac{p^2}{2m_0}$. Mit Wechselwirkung haben wir die gleichen Quantenzahlen p, s , aber andere Energien ϵ_{ps} .



Dieses Quasifermion mit Energie ϵ_{ps} ist anschaulich: ein nacktes Teilchen + einer "Wolke" von umgebenden Teilchen, die wegen der Wechselwirkung mitgeschleppt werden; das ganze Gebilde bewegt sich wie in einer zähen Flüssigkeit. Für $p \rightarrow 0$ gilt meistens

$$\epsilon_{ps} \approx \frac{p^2}{2m_{\text{eff}}}, \quad m_{\text{eff}} \geq m_0 \quad \text{meistens!}$$

Beispiele: Wechselwirkende Elektronen in Festkörpern (Metallen), Flüssiges He^3 , Kernmaterie als Nukleonenflüssigkeit.

Bei tiefen Temperaturen kann die starke Wechselwirkung der nackten Fermionen durch die schwache Wechselwirkung der Quasifermionen dargestellt werden, und zu untersuchen bleibt das ideale Quasifermionengas.

Der Einteilchen-Zustand wird charakterisiert durch (\vec{p}, s) mit $n_{ps} = 0, 1$ und Energie $\epsilon(ps)$. Die Teilchenzahl ist $N = \sum_{ps} n_{ps}$, die Energie $H = \sum_{ps} \epsilon(ps)n_{ps}$ zuzüglich eines schwachen Beitrags von den Wechselwirkungen der Quasifermionen. Für verschwindende Wechselwirkung können wir von den Formeln (17.14) – (17.16) Gebrauch machen. Speziell ist

$$\langle n_{ps} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{ps} - \mu)} + 1} := f(\epsilon_{ps}) \quad \text{die Fermi - Verteilungsfunktion.} \quad (23.1)$$

Die alternative Wahrscheinlichkeit für die Nichtbesetzung eines Zustands ist

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

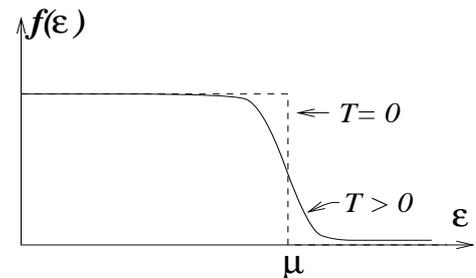
Man zeigt leicht (Aufgabe 23.1), daß sich die Entropie folgendermaßen schreiben läßt

$$\frac{S}{k_B} = - \sum_{ps} \left[\langle n_{ps} \rangle \ln \langle n_{ps} \rangle + (1 - \langle n_{ps} \rangle) \ln(1 - \langle n_{ps} \rangle) \right]. \quad (23.2)$$

Aus $N = \langle \mathbf{N} \rangle = \sum_{ps} \langle n_{ps} \rangle$ folgt $\frac{N}{V} = n(\mu, T)$ und $\mu = \mu(T, \frac{N}{V})$.

$$T = 0 : \quad f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \epsilon_{ps} < \mu \\ 0 & \epsilon_{ps} > \mu \end{cases} \quad (23.3)$$

Bei $T = 0$ sind alle Einteilchen-Zustände p, s mit $\epsilon_{ps} < \mu$ besetzt, alle mit $\epsilon_{ps} > \mu$ unbesetzt. Wir sprechen von einem **entarteten Fermigas**. Bei endlicher Temperatur fällt $f(\epsilon)$ im Bereich $\epsilon \approx \mu \pm k_B T$ von 1 auf 0 ab.



Im Folgenden benutzen wir die **Fermienergie** ϵ_F , die **Fermitemperatur** T_F und den **Fermiimpuls** p_F , definiert durch

$$\epsilon_F := \mu_0 \equiv \mu(T = 0), \quad k_B T_F := \epsilon_F, \quad \frac{p_F^2}{2m^*} := \epsilon_F.$$

Bei $T = 0$ ist die Teilchenzahl

$$N = \sum_{ps} \langle n_{ps} \rangle = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 2 \int_{\epsilon < \epsilon_F} d^3p = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{p_F}{\hbar} \right)^3.$$

Damit ist

$$\left(\frac{p_F}{\hbar} \right)^3 = 3\pi^2 n \sim 10^{24} \text{ cm}^{-3} \text{ für Elektronen im Metall}$$

entsprechend einer Temperatur

$$\left(\frac{p_F}{\hbar} \right)^3 \sim 10^8 \text{ cm}^{-3} \hookrightarrow \mu_0 = \epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m^*} \sim 10^{-11} \frac{m_0}{m^*} \text{ erg} \hookrightarrow T_F \sim 10^4 - 10^5 \text{ °K},$$

so daß $T \gg T_F$ für alle realistischen Temperaturen, ebenso $\mu \gg k_B T$. Elektronen im Metall sind also immer stark entartet. Allgemein ist das Kriterium für entartetes Tieftemperaturverhalten: $T \ll T_F$.

Zur Berechnung thermodynamischer Größen definieren wir

$$Nz(\epsilon)d\epsilon := \begin{cases} \text{Anzahl der Zustände zwischen } \epsilon \text{ und } \epsilon + d\epsilon & (\epsilon > 0) \\ 0 & (\epsilon < 0) \end{cases}.$$

Es folgt

$$N = \sum_{ps} \langle n_{ps} \rangle \hookrightarrow 1 = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon z(\epsilon) f(\epsilon) \quad \text{mit} \quad f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}, \quad (23.4)$$

wobei

$$f(\epsilon) \rightarrow \begin{cases} e^{-\beta\epsilon} & \text{exponentieller Abfall für } \epsilon \rightarrow \infty \\ 1 & \text{für } \epsilon \rightarrow -\infty \end{cases}.$$

Die Energie ist

$$E = N \int d\epsilon \epsilon z(\epsilon) f(\epsilon).$$

Zur Auswertung von Integralen wie in 23.4 betrachtet man nach *Sommerfeld* allgemein

$$F(\epsilon) \quad \text{mit} \quad F(\epsilon < 0) \equiv 0 \quad \text{und} \quad F(\epsilon) f(\epsilon)|_{\epsilon=\infty} = 0$$

und bildet mit der Fermifunktion $f(\epsilon)$ das Integral

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon F'(\epsilon) f(\epsilon) = F \cdot f|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon F(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} F(\mu + k_B T x),$$

wobei $x := \beta(\epsilon - \mu)$ substituiert und $\frac{\partial f}{\partial \epsilon} = -\beta \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}$ verwendet wurde. Mit der Entwicklung für kleine T

$$F(\mu + k_B T x) = F(\mu) + k_B T x F'(\mu) + \frac{1}{2} (k_B T x)^2 F''(\mu) + \dots$$

erhalten wir

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} \left[F(\mu) + \underbrace{x k_B T F'}_{\Rightarrow 0} + \underbrace{\frac{1}{2} (k_B T)^2 F'' x^2}_{\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} = \frac{\pi^2}{3}} \right] + O(T^4) \\ &= I_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 F''(\mu) + O(T^4) \end{aligned} \quad (23.5)$$

mit $I_0 = F(\mu) = \int_0^{\mu} d\epsilon F'(\epsilon).$

Als Anwendung setzen wir zunächst $F'(\epsilon) := z(\epsilon)$ und erhalten

$$1 = \int_0^{\mu} d\epsilon z(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 z'(\mu) + O(T^4), \quad \text{speziell für } T = 0: \quad 1 = \int_0^{\mu_0} d\epsilon z(\epsilon),$$

also

$$0 = \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 z'(\mu_0) + (\mu - \mu_0) z(\mu_0) + O(T^4) \quad \hookrightarrow \quad \mu(T) - \mu_0 = -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{z'}{z} \Big|_{\mu_0}.$$

Zur Berechnung der Energie setzen wir $F' = \epsilon z(\epsilon)$ und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \int_0^{\mu} d\epsilon \epsilon z(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [z(\mu_0) + \mu_0 z'(\mu_0)] + O(T^4), \\ \text{sowie} \quad \frac{E_0}{N} &\equiv \frac{E(T=0)}{N} = \int_0^{\mu_0} d\epsilon \epsilon z(\epsilon) \quad \text{für } T = 0. \end{aligned}$$

Es folgt

$$\begin{aligned}
 \frac{E - E_0}{N} &= \int_{\mu_0}^{\mu} d\epsilon \epsilon z(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [z(\mu_0) + \mu_0 z'(\mu_0)] + O(T^4) \\
 &= (\mu - \mu_0) \mu_0 z(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [z(\mu_0) + \mu_0 z'(\mu_0)] + O(T^4) \\
 &= \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 z(\mu_0) + O(T^4).
 \end{aligned} \tag{23.6}$$

Die Wärmekapazität pro Teilchen ist damit (für beliebige Spektren) linear in T ,

$$\frac{1}{N} C = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = \gamma T + O(T^3) \quad \text{mit der Sommerfeldkonstanten } \gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 z(\mu_0). \tag{23.7}$$

Für $\epsilon_{ps} = \epsilon(p)$ isotrop, spinunabhängig gilt dann

$$Nz(\epsilon) d\epsilon = \sum_{ps}^{\epsilon \leq \epsilon_{ps} \leq \epsilon + d\epsilon} 1 = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} p^2(\epsilon) dp \quad \hookrightarrow \quad z(\epsilon) = \frac{3}{p_F^3} p^2 \frac{dp}{d\epsilon}.$$

Mit

$$\mu_0 = \epsilon_F \equiv \epsilon(p_F) \quad \text{und} \quad \underline{\text{Def.}} \quad \left. \frac{d\epsilon}{dp} \right|_{p=p_F} := \frac{p_F}{m^*} \text{ effektive Masse}$$

folgt

$$z(\mu_0) = \frac{3m^*}{p_F^2} \quad \hookrightarrow \quad \gamma = \pi^2 k_B^2 \frac{m^*}{p_F^2}.$$

Da p_F aus der Teilchendichte folgt, liefert die Messung von C bzw γ die effektive Masse m^* . Im allgemeinen ergibt dies $m^* \neq m_{\text{eff}}, m_0$! Für "freie" Teilchen gilt natürlich $\epsilon_F = \frac{p^2}{2m_0} \hookrightarrow m^* = m_{\text{eff}} = m_0$.

Bei $T = 0$ ist wegen $E_0 = N \int_0^{\mu_0} d\epsilon \epsilon z(\epsilon)$ die Nullpunktenergie $E_0 = N e_0(\frac{V}{N})$ vom Volumen abhängig; deshalb gibt es einen Nullpunktdruck des Fermionengases.

23.1 Entropie und Besetzungszahlen

Bestätige Formel 23.2.

$$\begin{aligned}
 -\frac{S}{k_B} &\stackrel{10.12a}{=} \frac{1}{k_B} \frac{\partial \Phi}{\partial T} \Big|_{V\mu} = -\beta^2 \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} \Big|_{V\mu} = \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \Big|_{V\mu}\right) (\beta \Phi) \\
 &\stackrel{17.15}{=} \left(\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \Big|_{V\mu} - 1\right) \sum_{\nu} \ln \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu)}\right) \\
 &= \sum_{\nu} \left[\frac{-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu) e^{-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu)}} - \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu)}) \right] \\
 &\stackrel{17.17}{=} \sum_{\nu} \left[-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu) \langle n_{\nu} \rangle + \ln(1 - \langle n_{\nu} \rangle) \right] \\
 &= \sum_{\nu} \left[\langle n_{\nu} \rangle \ln \langle n_{\nu} \rangle + (1 - \langle n_{\nu} \rangle) \ln(1 - \langle n_{\nu} \rangle) \right].
 \end{aligned}$$

23.2 Auffüllen der Fermikugel

Leite auf elementarem Wege ('Auffüllen der Fermikugel') die Formeln $\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$, $E_0 = \frac{3}{5} N \epsilon_F$ und $p_0 = \frac{2}{5} n \epsilon_F$ für Fermienergie, Nullpunktsenergie und Nullpunktsdruck des idealen Gases aus Spin $\frac{1}{2}$ -Fermionen mit $\epsilon_{\vec{p}} = p^2/2m$ her. Wie sehen diese Formeln für masselose Fermionen mit $\epsilon_{\vec{p}} = c|\vec{p}|$ aus?

Welches ist der Entwicklungsparameter der Tieftemperaturentwicklung? Wie lautet (bis auf einen Zahlenfaktor) die Proportionalitätskonstante im $C \propto T$ -Gesetz für die elektronische Wärmekapazität?

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_{\vec{k} \text{ mit } \epsilon_{\vec{k}} < \epsilon_F} 2 = 2 \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} dp 4\pi p^2 = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3} p_F^3 = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3} (2m\epsilon_F)^{\frac{3}{2}} \\
 \hookrightarrow \epsilon_F &= \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}.
 \end{aligned}$$

$$\frac{E_0}{N} = \frac{\int_0^{p_F} dp p^2 \frac{p^2}{2m}}{\int_0^{p_F} dp p^2} = \frac{3}{5} \frac{p_F^2}{2m} = \frac{3}{5} \epsilon_F, \quad p_0 = -\frac{\partial E_0}{\partial V} = n^2 \frac{\partial E_0}{\partial n} \frac{1}{N} = n^2 \frac{3}{5} \frac{2}{3} \frac{\epsilon_F}{n} = \frac{2}{5} n \epsilon_F = \frac{2}{3} \frac{E_0}{V}.$$

Dasselbe für $\epsilon_{\vec{p}} = c|\vec{p}|$

$$N = \sum_{\epsilon_{\vec{k}} < \epsilon_F} 2 = 2 \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} dp 4\pi p^2 = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3} p_F^3 = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3 c^3} \epsilon_F^3 \hookrightarrow \epsilon_F = c p_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \hbar c.$$

$$\frac{E_0}{N} = \frac{\int_0^{p_F} dp p^2 c p}{\int_0^{p_F} dp p^2} = \frac{3}{4} c p_F = \frac{3}{4} \epsilon_F, \quad p_0 = -\frac{\partial E_0}{\partial V} = n^2 \frac{\partial E_0}{\partial n} \frac{1}{N} = n^2 \frac{3}{4} \frac{1}{3} \frac{\epsilon_F}{n} = \frac{1}{4} n \epsilon_F = \frac{1}{3} \frac{E_0}{V}.$$

Der Entwicklungsparameter ist T/T_F mit $k_B T_F = \epsilon_F$. Ferner

$$E - E_0 \propto \text{Zahl der angeregten Zustände} \times \text{Anregungsenergie} \propto NT \times k_B T \hookrightarrow C \propto N k_B \frac{T}{T_F}.$$

23.3 Ideales Fermigas in 2 Dimensionen

Betrachte ein ideales Fermigas in 2 Raumdimensionen: N identische Fermionen mit Einteilchen-Energien $\epsilon_p = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ bewegen sich frei auf einer Fläche $A \simeq V = L^2$; von den verschiedenen Spineinstellungen sehen wir ab.

- a) Berechne den Druck p als Funktion von Temperatur T und Fugazität z . Benutze zur Abkürzung die *de Broglie*-Wellenlänge $\lambda^2 = 2\pi\hbar^2\beta/m$, sowie das (nichtelementare) Integral $\int_0^\infty dx \ln(1 + ze^{-x}) = \int_1^{1+z} dy \frac{\ln y}{y-1} := -\mathcal{I}(z+1)$ (\mathcal{I} ="Dilog-Funktion").

Mit $-\mathcal{I}(z+1) = \int_0^\infty dx \ln(1 + ze^{-x}) = \int_1^{1+z} dy \frac{\ln y}{y-1} = \int_0^z \frac{dy}{y} \ln(y+1)$ ist $-\frac{\Phi}{A} =$

$$p = \frac{1}{\beta A} \frac{A}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^\infty dp 2\pi p \ln(1 + ze^{-\beta p^2/2m}) = \frac{1}{2\pi\hbar^2\beta} \frac{m}{\beta} \int_0^\infty dx \ln(1 + ze^{-x}) = \frac{-1}{\beta\lambda^2} \mathcal{I}(z+1).$$

- b) Zeige, daß die Dichte allgemein gegeben ist durch $n \equiv \frac{N}{A} = z \frac{\partial}{\partial z} \Big|_\beta (\beta p(z, \beta))$ und berechne sie explizit für den vorliegenden Fall.

$$n = -\frac{1}{A} \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \Big|_\beta = \frac{\partial p}{\partial \mu} \Big|_\beta = z \frac{\partial}{\partial z} \Big|_\beta (\beta p) = -\frac{1}{\lambda^2} z \frac{d}{dz} \mathcal{I}(z+1) = \frac{1}{\lambda^2} \ln(z+1) \leftrightarrow z = e^{\lambda^2 n} - 1$$

- c) Berechne aus a) und b) die thermische Zustandsgleichung in der Form $p = p(n, T)$. Wie lautet der erste Virialkoeffizient $b(T)$?

Offenbar ist $\beta p/n = -\mathcal{I}(e^{\lambda^2 n})/\lambda^2 n$. Die Entwicklung

$$-\mathcal{I}(z+1) = \int_0^z \frac{dx}{x} \ln(1+x) = \int_0^z dx \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{3} + \dots\right) = z - \frac{1}{4}z^2 + O(z^3)$$

liefert den 1. Virialkoeffizienten $b(T) = \frac{1}{4}\lambda^2 = \frac{\pi\hbar^2}{2mk_B T} > 0$; er divergiert bei $T = 0$.

- d) Berechne die Entropie und untersuche das Tieftemperaturverhalten in Hinblick auf das Nernst'sche Theorem. Benutze $\lim_{z \rightarrow \infty} [2\mathcal{I}(z+1) + \ln z \ln(z+1)] = -\frac{1}{3}\pi^2$.

Die Entropie ist

$$\begin{aligned} S/k_B &= -k_B^{-1} \frac{\partial \Phi}{\partial T} \Big|_{\mu, V} = \beta^2 \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} = \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{A}{\beta\lambda^2} \mathcal{I}(z+1) \right) = \frac{Am}{2\pi\hbar^2} \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\beta^2} \mathcal{I}(z+1) \right) \\ &= \frac{Am}{2\pi\hbar^2} \left(-\frac{2}{\beta} \mathcal{I}(z+1) - \mu \ln(z+1) \right) = -\frac{Am}{2\pi\hbar^2} \frac{1}{\beta} \left(2\mathcal{I}(z+1) + \ln z \ln(z+1) \right) \\ &\rightarrow \frac{\pi^2}{3} \frac{A}{\lambda^2} \propto T \quad (z \rightarrow \infty). \end{aligned}$$

Für $T \rightarrow 0$ divergiert $z = e^{\lambda^2 n} - 1$. Damit sind S und C_V proportional T , wie in drei Dimensionen und im Einklang mit dem Nernst'schen Theorem.

Zum Grenzwert der Dilog-Funktion eine kurze MAPLE V Session:

```
int(log(1+z*exp(-x)),x=0..infinity);
-dilog(z+1)
limit(2*dilog(z+1)+log(z)*log(z+1),z=infinity);
-1/3 Pi^2
```

23.4 Pauli-Paramagnetismus

Im äußeren Magnetfeld B sind die Einteilchenenergien $\epsilon_{\vec{p},\sigma}$ der Leitungselektronen für beide Spinrichtungen $\sigma = \pm 1$ (parallel oder antiparallel zum Magnetfeld) unterschiedlich:

$$\epsilon_{\vec{p},\sigma} = \frac{1}{2m}\vec{p}^2 - \sigma\mu_B B.$$

$\mu_B = \frac{|\epsilon| \hbar}{2mc}$ ist das *Bohr'sche Magneton*. Für die beiden Spineinstellungen ergeben sich damit unterschiedliche Besetzungszahlen $\langle n_{\vec{p},\sigma} \rangle$ bei gleichem chemischen Potential μ .

Magnetisierung und Suszeptibilität sind definiert durch

$$M = \mu_B \cdot (\langle N_+ \rangle - \langle N_- \rangle) \quad \text{mit} \quad N_\sigma = \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p},\sigma}, \quad \chi = \chi(T, B) = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{T, N}.$$

- a) Zeige: $\chi(T, 0) = N\mu_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon z'(\epsilon) f(\epsilon)$. Die Größen der rechten Seite beziehen sich auf den Fall $B = 0$ und sind aus der Vorlesung bekannt. $z(\epsilon)$ ist die Einteilchen-Zustandsdichte, f die Fermifunktion zum chemischen Potential μ .

Mit der Fermifunktion $f(\epsilon) = 1/(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1)$ ist

$$\begin{aligned} \frac{M}{\mu_B} &= \sum_{\vec{p}} (\langle n_{\vec{p},+} \rangle - \langle n_{\vec{p},-} \rangle) \\ &= \frac{N}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon z(\epsilon) [f(\epsilon - \mu_B B) - f(\epsilon + \mu_B B)] \\ &= \frac{N}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) [z(\epsilon + \mu_B B) - z(\epsilon - \mu_B B)] \\ &\rightarrow N\mu_B B \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) z'(\epsilon) \quad \text{für } B \rightarrow 0. \end{aligned}$$

Der Vorfaktor $\frac{N}{2}$ liefert die Gesamtteilchenzahl: $N = \sum_{\vec{p}} (\langle n_{\vec{p},+} \rangle + \langle n_{\vec{p},-} \rangle)$.

- b) Entwickle mit der in der Vorlesung angegebenen *Sommerfeld'schen Methode* (Gl. 23.5) $\chi(T, 0)$ bis zur Ordnung T^2 einschließlich. Die Gesamtteilchenzahl N ist dabei vorgegeben, dh es ist auch die Temperaturabhängigkeit von μ zu berücksichtigen. Gewinne ein explizites Ergebnis für den Fall $\epsilon_{\vec{p}} = \frac{p^2}{2m}$.

Aus a) folgt

$$\chi(T, 0) = N\mu_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) z'(\epsilon) = N\mu_B^2 [z(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 z''(\epsilon_F) + O(T^4)],$$

wobei die *Sommerfeld'sche Entwicklungsformel* (23.5 der Vorlesung) benutzt wurde. Ferner ist aus der Vorlesung bekannt:

$$\mu(T) - \epsilon_F = -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{z'}{z} \Big|_{\epsilon_F}.$$

Zur expliziten Auswertung benutzen wir für Teilchen der Masse m in drei Dimensionen $z(\epsilon) = \frac{3m}{p_F} \sqrt{2m\epsilon}$, also $z'(\epsilon_F) = \frac{3}{4\epsilon_F^2}$, $z''(\epsilon_F) = -\frac{3}{8\epsilon_F^3}$ und erhalten insgesamt

$$\chi(T, 0) = \frac{3N\mu_B^2}{2\epsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + O(T^4) \right].$$

24. Verdünnte Systeme, Virialentwicklung

Das Problem, wechselwirkende Teilchen in einem großen System quantitativ zu beschreiben, ist kompliziert. Der einfachste Fall tritt auf bei der Beschreibung realer Gase im Grenzfall großer Verdünnung, wo wir klassisch rechnen können. Betrachte N Atome mit der Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j). \quad (24.1)$$

Die großkanonische Zustandssumme ist nach (16.11)

$$Z_g(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_k(T, V, N). \quad (24.2)$$

mit der kanonischen Zustandssumme (16.9)

$$Z_k(T, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} \underbrace{\int d^{3N} r e^{-\beta \sum_{i<j} v_{ij}}}_{Q(T, V, N)}. \quad (24.3)$$

Q heißt Konfigurationsintegral.

Für kleine Dichten ist $\lambda^3 n = z = e^{\beta\mu} \ll 1$; wir können daher z als Entwicklungsparameter benutzen.

$$\begin{aligned} -\beta\Phi \equiv \beta pV &= \ln Z_g = \ln \left[1 + z Z_k(T, V, 1) + z^2 Z_k(T, V, 2) + z^3 Z_k(T, V, 3) + O(z^4) \right] \\ &= z Z_1 + z^2 Z_2 + z^3 Z_3 + O(z^4) \end{aligned}$$

$$\text{mit } Z_1 := Z_k(T, V, 1) = \frac{V}{\lambda^3}, \quad Z_2 := Z_k(T, V, 2) - \frac{1}{2} Z_k^2(T, V, 1), \quad Z_3 = \dots$$

Die Teilchenzahl ist

$$N = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = -z \frac{\partial(\beta\Phi)}{\partial z} = z Z_1 + 2z^2 Z_2 + 3z^3 Z_3 + O(z^4),$$

und es folgt in niedrigster Ordnung

$$z = \frac{N}{Z_1} = \frac{N}{V} \lambda^3 = n \lambda^3 \quad \hookrightarrow \quad z Z_1 = N - 2Z_2 (n \lambda^3)^2 + O(n^3) \quad \hookrightarrow \quad \beta pV = N - Z_2 \left(\frac{N}{Z_1} \right)^2 + O(n^3)$$

bzw

$$p = nk_B T [1 + b(T)n + c(T)n^2 + O(n^3)]. \quad (24.4)$$

Dies ist der Beginn der sogenannten **Virialentwicklung** der Zustandsgleichung nach Potenzen der Dichte n . Der Name rührt daher, daß diese Entwicklung zuerst aus dem Virialsatz gewonnen wurde. Die Größen

$b(T)$, $c(T)$, ... heißen 2., 3. ... Virialkoeffizient.

Speziell ist der zweite Virialkoeffizient

$$b(T) = -V \frac{Z_0}{Z_1^2} = -V \left[\frac{Z_k(T, V, 2)}{Z_k^2(T, V, 1)} - \frac{1}{2} \right], \quad (24.5)$$

und mit

$$Z_k(T, V, 2) = \frac{1}{2} \frac{1}{\lambda^6} \int d^3 r_1 d^3 r_2 e^{-\beta v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} = \frac{V}{2\lambda^6} \int d^3 r e^{-\beta v(\vec{r})}$$

folgt

$$b(T) = -\frac{1}{2} \int d^3 r f(r), \quad f(r) := e^{-\beta v(\vec{r})} - 1. \quad (24.6)$$

f ist die "Meyer"- f -Funktion; integriert wird über den ganzen Raum. Die Zweiteilchenwechselwirkung $v(\vec{r})$ bestimmt damit den 2. Virialkoeffizienten. Wenn $v(\vec{r})$ für $r \rightarrow \infty$ stark genug abfällt, konvergiert das Integral in (24.6), dh die Virialentwicklung existiert im thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$. Umgekehrt kann man aus einer Messung des Virialkoeffizienten auf die Wechselwirkung schließen.

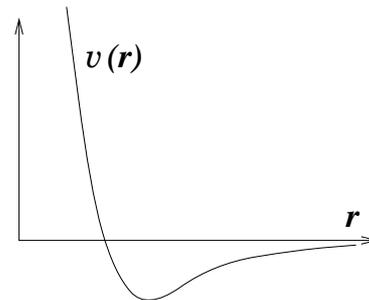
Zwei Modelle für reale Gase:

1. Modell: 6-12 Potential (Lennard-Jones)

$$v(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

oder

$$v(r) = \bar{\epsilon} \left[e^{\frac{a-r}{\sigma_1}} - \left(\frac{\sigma_2}{r} \right)^6 \right]$$

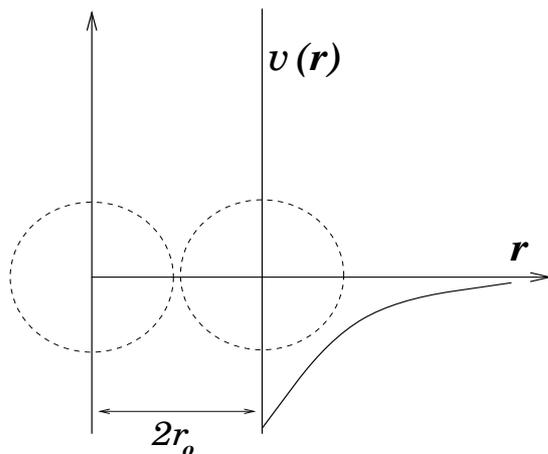


mit zwei bzw vier anpaßbaren Parametern.

Für $r \rightarrow \infty$ ist $v \sim -\frac{1}{r^6}$ die *van-der-Waals* Wechselwirkung. Zwei Moleküle induzieren gegenseitig Dipole, die zu einem Dipol-Dipol Potential $\frac{1}{r^3} \cdot \frac{1}{r^3}$ führen. Durch Berechnung von (24.6) und Anpassung an Experimente findet man für das 6-12 Potential

| Gas | He | Ne | Arg | Kr | Xe |
|---------------------|------|------|-----|-----|-----|
| σ [Å] | 2.56 | 2.78 | 3.4 | 3.6 | 4.1 |
| ϵ/k_B [°K] | 10.2 | 34.9 | 120 | 171 | 221 |

2. Modell: Harte Kugeln mit schwacher Anziehung



$$v(r) = \begin{cases} \infty & r \leq 2r_0 \\ -|v| & r \geq 2r_0 \end{cases} \leftrightarrow$$

$$f(r) \begin{cases} = -1 & r \leq 2r_0 \\ \sim -\beta v(r) & r \geq 2r_0 \end{cases}$$

Es folgt

$$b(T) = b - \frac{a}{k_B T}. \quad (24.7)$$

mit

$$b = -\frac{1}{2} \int_{|\vec{r}| \leq 2r_0} d^3r f(r) = \frac{1}{2} \int_{|\vec{r}| \leq 2r_0} d^3r = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 = \frac{16\pi}{3} r_0^3$$

= 4 × Eigenvolumen der Moleküle

$$-\frac{a}{k_B T} = -\frac{1}{2} \int_{|\vec{r}| \geq 2r_0} d^3r f(r) \leftrightarrow a = -\frac{1}{2} \int_{|\vec{r}| \geq 2r_0} d^3r v(r) \geq 0$$

Bemerkung: Für harte Kugeln lassen sich 2 weitere Virialkoeffizienten analytisch berechnen.

Weitere Bemerkung: Für geladene Teilchen (Coulombpotentiale) fällt $v(r) \sim \frac{1}{r}$ ab \leftrightarrow Virialentwicklung existiert nicht; wichtig für die Beschreibung von Elektrolyten.

24.1 Klassisches eindimensionales Gas mit kurzreichweitiger Wechselwirkung

Für ein klassisches eindimensionales Gas aus N Molekülen auf einer Strecke L ist das kanonische Zustandsintegral (vgl 16.9) $Z = Z_k(T, L, N) = \frac{1}{\lambda^N} Q_N$ mit

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int_0^L dx_N \int_0^L dx_{N-1} \dots \int_0^L dx_2 \int_0^L dx_1 e^{-\frac{1}{2}\beta \sum_{ij} v_{ij}}, \quad v_{ij} := v(|x_i - x_j|).$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ im Exponenten bewirkt, daß bei uneingeschränkter Summation über i, j jede Wechselwirkungsenergie $v_{ij} \equiv v_{ji}$ nur einmal gezählt wird (es sei $v_{ii} \equiv 0$ gesetzt).

In Q_N ist der Integrand offenbar invariant gegenüber jeder der $N!$ möglichen Permutationen der Integrationsvariablen x_1, x_2, \dots, x_N . Deshalb kann in dem Vielfachintegral durch Umbenennung der x_i stets die Anordnung $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_N$ hergestellt werden, so daß sich unter Fortlassung des Vorfaktors $\frac{1}{N!}$ der Integrationsbereich wie folgt eingrenzen läßt

$$Q_N = \int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \dots \int_0^{x_3} dx_2 \int_0^{x_2} dx_1 e^{-\frac{1}{2}\beta \sum_{ij} v_{ij}}.$$

Setzen wir ferner voraus, daß nur nächste Nachbarn wechselwirken, also

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} v_{ij} = v(x_N - x_{N-1}) + \dots + v(x_3 - x_2) + v(x_2 - x_1),$$

so nimmt Q_N die Form eines "Faltungsintegrals" an; mit $f(x) := e^{-\beta v(x)}$ ist

$$Q_N = \int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} f(x_N - x_{N-1}) \dots \int_0^{x_3} dx_2 f(x_3 - x_2) \int_0^{x_2} dx_1 f(x_2 - x_1)$$

a) Es ist zweckmäßig, mittels der Laplace-Transformation

$$\begin{aligned} Z(\beta, p, N) &= \int_0^\infty dL e^{-\beta p L} Z_k(\beta, L, N) \\ &= \lambda^{-N} \int_0^\infty dL e^{-\beta p L} \int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} f(x_N - x_{N-1}) \dots \\ &\quad \dots \int_0^{x_3} dx_2 f(x_3 - x_2) \int_0^{x_2} dx_1 f(x_2 - x_1) \end{aligned}$$

zur Druckgesamtheit überzugehen (vgl Aufgabe 11.4); der "Druck" p hat hier die Dimension einer Kraft.

Zur Auswertung benutzen wir das "Faltungstheorem" für Laplace-Transformierte: Laplace-Transformierte einer Faltung = Produkt der Laplace-Transformierten
Das aus zwei Funktionen $g(t)$ und $h(t)$ gebildete Faltungsintegral ist definiert durch

$$(g * h)(t) := \int_0^t d\tau g(\tau) h(t - \tau) \equiv \int_0^t d\tau h(\tau) g(t - \tau) = (h * g)(t).$$

Mit Hilfe der Stufenfunktion $\Theta(x) := \begin{cases} 1 & (x > 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases}$ formen wir die Laplace-Transformierte um:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dt e^{-st} (g * h)(t) &= \int_0^\infty dt \int_0^t d\tau e^{-st} g(\tau) h(t - \tau) \\ &= \int_0^\infty dt \int_0^\infty d\tau \Theta(t - \tau) e^{-s\tau} e^{-s(t-\tau)} g(\tau) h(t - \tau) \\ &= \int_0^\infty d\tau e^{-s\tau} g(\tau) \cdot \int_0^\infty dt \Theta(t - \tau) e^{-s(t-\tau)} h(t - \tau) \\ &= \int_0^\infty d\tau e^{-s\tau} g(\tau) \cdot \int_0^\infty dt e^{-st} h(t) = \tilde{g}(s) \cdot \tilde{h}(s) \end{aligned}$$

Da eine der beiden Funktionen selbst wieder ein Faltungsintegral sein kann, faktorisiert die Laplace-Transformierte eines iterierten Faltungsintegrals entsprechend. Wie läßt sich demnach $Z(\beta, p, N)$ aus dem intermolekularen Wechselwirkungspotential $v(x)$ berechnen?

$Z(\beta, p, N)$ hat offenbar die Form

$$Z(\beta, p, N) = \lambda^{-N} \int_0^\infty dL e^{-\beta p L} \underbrace{(1 * f * f * f \dots f * 1)}_{N-1 \text{ Faktoren } f}(L)$$

und durch Anwendung des Faltungstheorems und $\int_0^\infty dL e^{-\beta p L} 1 = \frac{1}{\beta p}$ folgt

$$Z(\beta, p, N) = \frac{1}{\lambda^N (\beta p)^2} (\tilde{f}(\beta p))^{N-1} \quad \text{mit} \quad \tilde{f}(s) = \int_0^\infty d\ell e^{-s\ell} f(\ell) = \int_0^\infty d\ell e^{-s\ell - \beta v(\ell)}.$$

Damit ist die freie Enthalpie (bis auf subextensive Anteile)

$$G(T, p, N) = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -N k_B T \ln \frac{\tilde{f}(\beta p)}{\lambda}$$

mit den partiellen Ableitungen ($\tilde{f} \equiv \tilde{f}(\beta p)$)

$$L = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = -N \frac{\tilde{f}'}{\tilde{f}}, \quad S = -\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = N k_B \left(\ln \frac{\tilde{f}}{\lambda} + \frac{1}{2} - \beta p \frac{\tilde{f}'}{\tilde{f}} \right).$$

- b) Wir betrachten ein Wechselwirkungspotential mit einem hard-core der Ausdehnung a und einem regulären Anteil im Intervall $a < \ell < 2a$, also

$$v(\ell) = \begin{cases} \infty & \text{für } \ell < a \\ v_{\text{reg}}(\ell) & \text{für } a < \ell < 2a \\ 0 & \text{für } \ell > 2a \end{cases} \quad \hookrightarrow \quad \tilde{f}(s) = \int_a^{2a} d\ell e^{-s\ell - \beta v_{\text{reg}}(\ell)} + \frac{1}{s} e^{-2as};$$

speziell mit $v_{\text{reg}}(\ell) \equiv v_0$. Berechne und diskutiere die thermische Zustandsgleichung sowie die Wärmekapazität C_p für $v_0 = 0$ und $v_0 \neq 0$.

Ausführung des Laplace-Integrals ergibt $\tilde{f}(s) = \frac{1}{s}e^{-as} (e^{-\beta v_0} + e^{-as}(1 - e^{-\beta v_0}))$.
Spezialisiert auf $v_0 = 0$ (keine Wechselwirkung außer hard-core) folgt

$$\tilde{f}(s) = \frac{1}{s}e^{-as} \quad \text{und damit} \quad \frac{L}{Na} - 1 = -\frac{\tilde{f}'}{a\tilde{f}} - 1 = \frac{1}{\beta ap} = \frac{k_B T}{ap},$$

also die thermische Zustandsgleichung des Boltzmannngases unter Berücksichtigung des ausgeschlossenen Volumens Na . Für $v_0 \neq 0$ ergibt sich die Zustandsgleichung

$$\frac{L}{Na} - 1 = \frac{1}{\beta ap} + \frac{1 - e^{-\beta v_0}}{1 + e^{-\beta v_0}(e^{\beta ap} - 1)}.$$

Der zusätzlich auftretende Term auf der rechten Seite bewirkt bei gegebenem βap eine Vergrößerung von L durch ein abstoßendes Potential ($v_0 > 0$) und eine Verkleinerung durch ein anziehendes Potential ($v_0 < 0$). In der Hochtemperamentwicklung liefert der Zusatzterm ein βv_0 , was erst für Temperaturen $k_B T \lesssim \sqrt{apv_0}$ eine wesentliche Korrektur des Boltzmannverhaltens bewirkt. Das Tieftemperaturverhalten ist wegen der klassischen Näherung unrealistisch.

Aus der in a) berechneten Entropie $S = S(T, p, N)$ folgt die Wärmekapazität

$$\begin{aligned} \frac{C_p}{Nk_B} &= \frac{1}{Nk_B} T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = \beta \left. \frac{\partial}{\partial \beta} \right|_p (\beta p \frac{\tilde{f}'}{\tilde{f}} - \ln \frac{\tilde{f}}{\lambda}) = s \left. \frac{\partial}{\partial s} \right|_{s=\beta p} (s \frac{\tilde{f}'}{\tilde{f}} - \ln \frac{\tilde{f}}{\lambda}) \\ \lambda \propto s^{\frac{1}{2}} \hookrightarrow &= \frac{1}{2} + s^2 \left(\frac{\tilde{f}'}{\tilde{f}} \right)' \Big|_{s=\beta p} \\ &\vdots \\ &= \frac{3}{2} + (as)^2 e^{-as} e^{-\beta v_0} \frac{\left(\frac{v_0}{ap}\right)^2 (1 - e^{-as}) - (1 - e^{-\beta v_0})}{\left(1 - (1 - e^{-as})(1 - e^{-\beta v_0})\right)^2} \Big|_{s=\beta p} \end{aligned}$$

mit dem korrekten Hochtemperaturgrenzwert $\frac{3}{2}$, der im Fall $v_0 = 0$ für alle Temperaturen gilt.

Sowohl die thermische Zustandsgleichung, als auch die Wärmekapazität zeigt nicht nur für hohe Temperaturen, sondern auch für hohe Drucke das Idealgasverhalten. Dies ist ein Artefakt des modellhaft angenommenen Wechselwirkungspotentials. Bei sehr hohem Druck ist die Dichte so groß, daß sich praktisch alle Moleküle im Bereich des konstanten Potentials $-2v_0$ der beiden Nachbarn aufhalten, sich also kräftefrei bewegen.

25. Van-der-Waals Modell für Phasenübergang

Wir setzen (24.7) in die Zustandsgleichung ein:

$$p + an^2 = nk_{\text{B}}T [1 + bn + cn^2 + \dots] = \frac{Nk_{\text{B}}T}{V} \left[1 + b\frac{N}{V} + c\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots \right].$$

$b = 4\frac{4\pi}{3}r_0^3$ ist das Eigenvolumen (4-fach) der Moleküle. Näherungsweise kann man sich nach *van-der-Waals* eine geschlossene Formel verschaffen. Wegen des harten Kerns der Moleküle ist das effektiv zur Verfügung stehende Volumen des Gases kleiner als V . Man sollte also für thermodynamische Betrachtungen $V - V_{\text{ausgeschlossen}} = V - NB$ anstelle von V verwenden. Entwickelt man

$$\frac{1}{V - V_{\text{ausg}}} = \frac{1}{V - NB} = \frac{1}{V} \left[1 + B\frac{N}{V} + O\left(\frac{N^2}{V^2}\right) \right],$$

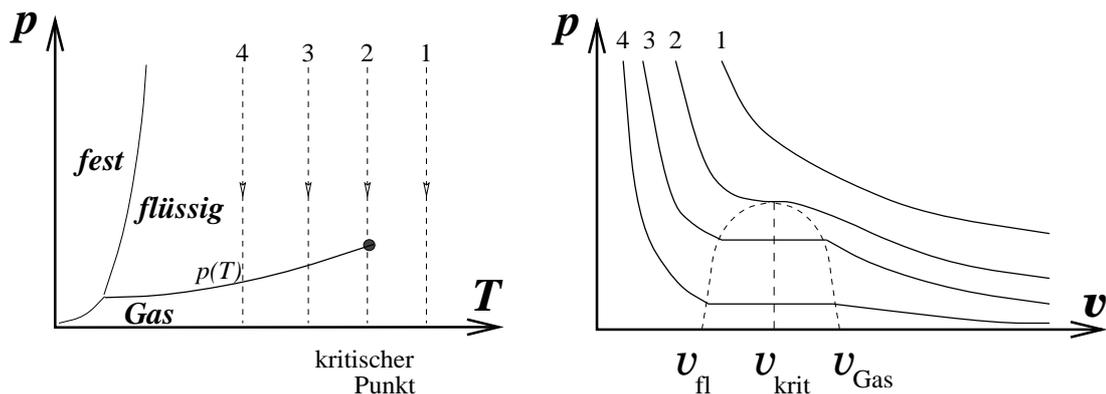
so folgt durch Vergleich $B = b$ und somit die *van-der-Waals* Gleichung

$$p + an^2 = \frac{k_{\text{B}}Tn}{1 - bn} \quad \text{oder} \quad \left(p + a\frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_{\text{B}}T. \quad (25.1)$$

Man studiert diese Gleichung meistens in der Form

$$p = \frac{k_{\text{B}}T}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad v = \frac{1}{n} = \text{spezifisches Volumen}. \quad (25.2)$$

Das *van-der-Waals* Gas zeigt einen Phasenübergang gasförmig \iff flüssig. Dazu zwei Diagramme



Unterhalb des kritischen Punktes haben wir beim Überqueren der Dampfdruckkurve $p(T)$ (zB beim Wasser kochen) eine Volumenvergrößerung von v_{fl} auf $v_{\text{Gas}} > v_{\text{fl}}$ bei konstantem Druck. Die “kritische Isotherme” hat bei $v = v_{\text{krit}}$ einen Wendepunkt im p, V -Diagramm mit $p = p_{\text{krit}}$ und $T = T_{\text{krit}}$.

Die Wendepunktbedingung bestimmt den

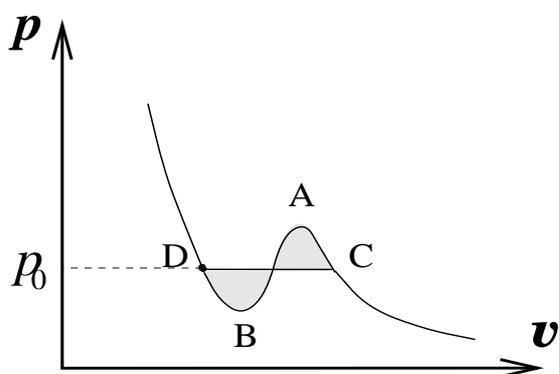
$$\text{Kritischen Punkt} \quad \frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \doteq 0. \quad (25.3)$$

Für das *van-der-Waals* Gas erhält man

$$0 = -\frac{k_B T}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}, \quad 0 = \frac{2k_B T}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} \quad \hookrightarrow$$

$$v_{\text{krit}} = 3b, \quad k_B T_{\text{krit}} = \frac{8}{27} \frac{a}{b}, \quad p_{\text{krit}} = \frac{a}{27b^2} \quad \hookrightarrow \quad \frac{p_{\text{krit}} v_{\text{krit}}}{T_{\text{krit}}} = \frac{3}{8}. \quad (25.4)$$

Die Kombination $\left(\frac{pv}{k_B T}\right)_{\text{krit}}$ sollte also den universellen Wert $\frac{3}{8}$ haben. Tatsächlich ist die einigermaßen erfüllt; Messungen liefern $\approx \frac{1}{3}$ für sphärische Moleküle. In Anbetracht der groben Näherung ist die Übereinstimmung mit dem Experiment erstaunlich gut.



Für $T > T_{\text{krit}}$ zeigt (25.2) den erwarteten Verlauf (Kurve 1), für $T = T_{\text{krit}}$ ebenfalls. Für $T < T_{\text{krit}}$ hat man das nebenstehend skizzierte Bild. Die schraffierten Flächen seien gleich groß. Zwischen A und B ist $\left.\frac{\partial p}{\partial v}\right|_T > 0$. Da allgemein $\kappa_T^{-1} = -V \left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_T > 0$ sein muß, ist die *van-der-Waals* Isotherme zumindest zwischen A und B falsch.

Korrektur: Da der Phasenübergang $v_G \rightarrow v_{\text{fl}}$ bei konstantem Druck p_0 erfolgt, sollte man die Kurve durch eine Horizontale bei p_0 korrigieren. Den richtigen Verlauf zwischen C und D liefert die **Maxwell-Konstruktion**:

Aus der Gleichgewichtsbedingung $\mu_{\text{fl}}(p, T) = \mu_G(p, T)$ und $F = -pV + \mu N$ folgt $\mu = \frac{F+pV}{N}$. Deshalb ergibt $\mu_{\text{fl}} = \mu_G$ mit $p = p_0$

$$p_0 \cdot (v_G - v_{\text{fl}}) = \frac{1}{N} (F_{\text{fl}} - F_G) = -\frac{1}{N} \int_{V_{\text{fl}}}^{V_G} \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T dV = \int_{v_{\text{fl}}}^{v_G} p(v) dv.$$

Dabei wird auf der rechten Seite längs der Isothermen von C über $A \rightarrow B \rightarrow D$ integriert und es folgt die Bedingung der Gleichheit der schraffierten Flächen zur Festlegung von p_0 .

Fazit: das *van-der-Waals* Modell liefert mit der **Maxwell-Konstruktion** ein qualitativ richtiges Verhalten für den Phasenübergang.

Bedeutung der Kurven $C \rightarrow A$ bzw $D \rightarrow B$: metastabile Zustände, Verzögerung des Phasenübergangs. Für $C \rightarrow A$ ist die Substanz unterkühlt, für $D \rightarrow B$ überhitzt.

25.1 Expansion des van-der-Waals Gases

Betrachte die Gay-Lussac'sche Expansion ("Sturz ins Vakuum") eines van-der-Waals Gases. Zeige zunächst, daß $\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = \frac{a}{v^2}$ gilt und berechne dann die Temperaturänderung bei einer differentiellen Expansion ΔV .

$$dE = TdS - pdV \hookrightarrow \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = -p + T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \stackrel{dF = -SdT - pdV}{=} -p + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

Für das vdW-Gas gilt

$$p = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \hookrightarrow \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{k_B}{v-b} = \frac{1}{T} \left(p + \frac{a}{v^2} \right) \hookrightarrow \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = \frac{a}{v^2}.$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_E = \frac{\partial(T, E)}{\partial(V, E)} = - \frac{\partial(E, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(E, V)} = - \frac{1}{C_V} \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = - \frac{a}{C_V v^2} < 0.$$

25.2 Das van-der-Waals Gas am kritischen Punkt

Das van-der-Waals (vdW-) Gas ist definiert durch die thermische Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (v - b) = k_B T \quad \text{mit} \quad v = \frac{1}{n} = \frac{V}{N}, \quad a, b = \text{const} > 0.$$

Der kritische Punkt ist gegeben durch

$$V_c = 3Nb, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad k_B T_c = \frac{8a}{27b}.$$

a) Zeige, daß die Zustandsgleichung, in den "reduzierten Größen"

$$\Phi := \frac{V}{V_c}, \quad \Pi := \frac{p}{p_c}, \quad \tau := \frac{T}{T_c}$$

geschrieben, die Form

$$\left(\Pi + \frac{3}{\Phi^2} \right) \cdot (3\Phi - 1) = 8\tau$$

annimmt. In diesem Sinne sind alle vdW-Gase einander "ähnlich".

Division der vdW-Gleichung durch $\frac{p_c v_c}{3} = \frac{a}{27b}$ liefert die dimensionslose Form.

b) Berechne die isotherme Kompressibilität κ_T , den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α , sowie die Differenz der spezifischen Wärmen des vdW-Gases in Abhängigkeit von τ und Φ .

Mit $\Pi = \frac{8\tau}{3\Phi-1} - \frac{3}{\Phi^2}$ erhalten wir für die inverse Kompressibilität

$$\frac{1}{\kappa_T} = -V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = -\Phi p_c \left. \frac{\partial \Pi}{\partial \Phi} \right|_\tau = \Phi p_c \left(\frac{24\tau}{(3\Phi-1)^2} - \frac{6}{\Phi^3} \right) = 6\Phi p_c \frac{4\tau\Phi^3 - (3\Phi-1)^2}{\Phi^3(3\Phi-1)^2}$$

und mit $\tau = \frac{1}{8}(\Pi + \frac{3}{\Phi^2})(3\Phi - 1)$ für den Ausdehnungskoeffizienten

$$\begin{aligned}\alpha &= \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{1}{\Phi T_c} \frac{\partial \tau}{\partial \Phi} \right|_{\Pi}^{-1} = \frac{8}{3\Phi T_c} \frac{1}{\Pi + \frac{3}{\Phi^2} - \frac{2}{\Phi^3}(3\Phi - 1)} = \frac{8}{3\Phi T_c} \frac{1}{\frac{8\tau}{3\Phi - 1} - \frac{2}{\Phi^3}(3\Phi - 1)} \\ &= \frac{4}{3T_c} \frac{\Phi^2(3\Phi - 1)}{4\tau\Phi^3 - (3\Phi - 1)^2}\end{aligned}$$

und als Differenz der Wärmekapazitäten pro Teilchen

$$c_p - c_V = T v \frac{\alpha^2}{\kappa_T} = \frac{32}{3} \frac{p_c \Phi}{T_c^2} T v \frac{\Phi}{4\tau\Phi^3 - (3\Phi - 1)^2} = \frac{k_B}{1 - \frac{(3\Phi - 1)^2}{4\tau\Phi^3}},$$

wobei $\frac{p_c v_c}{T_c} = \frac{3}{8} k_B$ verwendet wurde.

- c) Wie verhalten sich die in b) berechneten Größen bei $T \sim T_C$ auf der "kritischen Isochoren" $\Phi = 1$?

Für $\Phi = 1$ divergieren α , κ_T und $c_p - c_V$ bei Annäherung an den kritischen Punkt $T = T_c$ wie $\sim \frac{1}{T - T_c}$:

$$\kappa = \frac{1}{6p_c} \frac{1}{\tau - 1} = \frac{T_c}{6p_c} \frac{1}{T - T_c}, \quad \alpha = \frac{2}{3T_c} \frac{1}{\tau - 1} = \frac{2}{3} \frac{1}{T - T_c}, \quad c_p - c_V = \frac{k_B}{1 - \frac{1}{\tau}} \sim \frac{k_B T_c}{T - T_c}$$

- d) Zeige anhand der Taylorentwicklung von Π an der Stelle $\Phi = \tau = 1$

$$\Pi = \left(1 - \frac{3}{2}(\Phi - 1)^3 \pm \dots\right) + 4(\tau - 1) \left(1 - \frac{3}{2}(\Phi - 1) + \frac{9}{4}(\Phi - 1)^2 \mp \dots\right),$$

daß auf der kritischen Isobaren $\Pi = 1$ für die Teilchendichte n gilt: $1 - 3bn = \left(\frac{8}{3T_c}(T - T_c)\right)^{\frac{1}{3}}$.

Die Taylorentwicklung von Π an der Stelle $\Phi = \tau = 1$ lautet

$$\begin{aligned}\Pi &= \frac{8\tau}{3\Phi - 1} - \frac{3}{\Phi^2} = 4 \frac{(\tau - 1) + 1}{1 + \frac{3}{2}(\Phi - 1)} - 3 \left(\frac{1}{1 + (\Phi - 1)}\right)^2 \\ &= 4((\tau - 1) + 1) \left(1 - \frac{3}{2}(\Phi - 1) + \frac{9}{4}(\Phi - 1)^2 - \frac{27}{8}(\Phi - 1)^3 \pm \dots\right) \\ &\quad - 3 \left(1 - 2(\Phi - 1) + 3(\Phi - 1)^2 - 4(\Phi - 1)^3 \pm \dots\right) \\ &= \left(1 - \frac{3}{2}(\Phi - 1)^3 \pm \dots\right) + 4(\tau - 1) \left(1 - \frac{3}{2}(\Phi - 1) + \frac{9}{4}(\Phi - 1)^2 \mp \dots\right)\end{aligned}$$

Für $\Pi = 1$ ist

$$\frac{3}{2}(\Phi - 1)^3 \sim 4(\tau - 1) \quad \text{oder} \quad 1 - 3bn = 1 - \Phi^{-1} \sim \left(\frac{8}{3}(\tau - 1)\right)^{\frac{1}{3}}.$$

- e) Aus welchen Gleichungen bestimmt sich die Dampfdruckkurve $p = p(T)$ des vdW-Gases? Mit welcher Steigung mündet sie in den kritischen Punkt?

Die Maxwell-Konstruktion besagt

$$(\Phi_G - \Phi_{fl}) \Pi(\tau) \doteq \int_{\Phi_{fl}}^{\Phi_G} \Pi d\Phi = \int_{\Phi_{fl}}^{\Phi_G} d\Phi \left(\frac{8\tau}{3\Phi - 1} - \frac{3}{\Phi^2} \right) = \frac{8\tau}{3} \ln \frac{3\Phi_G - 1}{3\Phi_{fl} - 1} - \left(\frac{3}{\Phi_{fl}} - \frac{3}{\Phi_G} \right)$$

oder

$$\Pi(\tau) \stackrel{(1)}{=} \frac{\frac{8}{3}\tau}{\Phi_G - \Phi_{fl}} \ln \frac{3\Phi_G - 1}{3\Phi_{fl} - 1} - \frac{3}{\Phi_G \Phi_{fl}} \quad \text{mit} \quad \Pi(\tau) \stackrel{(2)}{=} \frac{8\tau}{3\Phi_{fl} - 1} - \frac{3}{\Phi_{fl}^2} \stackrel{(3)}{=} \frac{8\tau}{3\Phi_G - 1} - \frac{3}{\Phi_G^2};$$

damit wären Φ_{fl} und Φ_G zu eliminieren. Durch Subtraktion der beiden letzten Gleichungen folgt

$$\frac{24\tau(\Phi_G - \Phi_{fl})}{(3\Phi_G - 1)(3\Phi_{fl} - 1)} = \frac{3(\Phi_G^2 - \Phi_{fl}^2)}{\Phi_G^2 \Phi_{fl}^2} \hookrightarrow (3\Phi_G - 1)(3\Phi_{fl} - 1) = \frac{8\tau \Phi_G^2 \Phi_{fl}^2}{\Phi_G + \Phi_{fl}} \quad (4)$$

und durch Addition

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{4\tau(3(\Phi_G + \Phi_{fl}) - 2)}{(3\Phi_G - 1)(3\Phi_{fl} - 1)} - \frac{3}{2} \frac{\Phi_G^2 + \Phi_{fl}^2}{\Phi_G^2 \Phi_{fl}^2} \stackrel{(4)}{=} \frac{\Phi_G + \Phi_{fl}}{2\Phi_G^2 \Phi_{fl}^2} (3(\Phi_G + \Phi_{fl}) - 2) - \frac{3}{2} \frac{\Phi_G^2 + \Phi_{fl}^2}{\Phi_G^2 \Phi_{fl}^2} \\ &= \frac{3}{\Phi_G \Phi_{fl}} - \frac{\Phi_G + \Phi_{fl}}{\Phi_G^2 \Phi_{fl}^2} = \frac{1}{\Phi_G \Phi_{fl}} \left(3 - \frac{1}{\Phi_G} - \frac{1}{\Phi_{fl}} \right) \quad (5) \end{aligned}$$

Aus

$$\Pi = \frac{8\tau}{3\Delta\Phi} \ln \left(1 + \frac{3\Delta\Phi}{3\Phi_{fl} - 1} \right) - \frac{3}{\Phi_G \Phi_{fl}} \quad \text{mit} \quad \Delta\Phi := \Phi_G - \Phi_{fl}$$

berechnen wir noch die Ableitung $\frac{d\Pi}{d\tau} := \Pi'$

$$\begin{aligned} \Pi' &= \left(\Pi + \frac{3}{\Phi_G \Phi_{fl}} \right) \left(\frac{1}{\tau} - \frac{(\Delta\Phi)'}{\Delta\Phi} \right) + \frac{8\tau(3\Phi_{fl} - 1)}{3\Delta\Phi(3\Phi_G - 1)} \left(\frac{3(\Delta\Phi)'}{3\Phi_{fl} - 1} - \frac{9(\Delta\Phi)\Phi'_{fl}}{(3\Phi_{fl} - 1)^2} \right) - \left(\frac{3}{\Phi_G \Phi_{fl}} \right)' \\ &= \left(\frac{8\tau}{3\Phi_G - 1} - \Pi - \frac{3}{\Phi_G \Phi_{fl}} \right) \frac{(\Delta\Phi)'}{\Delta\Phi} + \left(\Pi + \frac{3}{\Phi_G \Phi_{fl}} \right) \frac{1}{\tau} - \frac{24\tau\Phi'_{fl}}{(3\Phi_G - 1)(3\Phi_{fl} - 1)} - \left(\frac{3}{\Phi_G \Phi_{fl}} \right)' \\ &\stackrel{(3),(5)}{=} -\frac{3}{\Phi_G} \left(\frac{1}{\Phi_{fl}} - \frac{1}{\Phi_G} \right) \frac{(\Delta\Phi)'}{\Delta\Phi} + \left(6 - \frac{1}{\Phi_{fl}} - \frac{1}{\Phi_G} \right) \frac{1}{\tau \Phi_G \Phi_{fl}} \\ &\quad - \frac{24\tau\Phi'_{fl}}{(3\Phi_G - 1)(3\Phi_{fl} - 1)} + \frac{3}{\Phi_G^2 \Phi_{fl}^2} (\Phi'_{fl} \Phi_G + \Phi_{fl} \Phi'_G) \\ &\stackrel{(4)}{=} \left(6 - \frac{1}{\Phi_G} - \frac{1}{\Phi_{fl}} \right) \frac{1}{\tau \Phi_G \Phi_{fl}} \end{aligned}$$

Am kritischen Punkt ist $\tau = \Phi_G = \Phi_{fl} = 1$, die Dampfdruckkurve $p(T)$ mündet also mit der Steigung $4\frac{p_c}{T_c}$ in den kritischen Punkt ein.

26. Korrelationsfunktionen

Für ein klassisches System von N Teilchen hat die Verteilungsfunktion (1.5, 16.4) $\rho(\vec{p}_1, \vec{r}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_N)$ die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsverteilung. Da die Impulsabhängigkeit einfach abspaltet, können wir allein die Ortsbeschreibung betrachten:

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{Q_N} e^{-\beta W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}, \quad Q_N := \int d^{3N} \vec{r} e^{-\beta W}. \quad (26.1)$$

Greifen wir n Teilchen heraus und integrieren über den Rest, so bekommen wir die **Korrelationsfunktionen**

$$F_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) := V^n \int d^3 \vec{r}_{n+1} \dots d^3 \vec{r}_N \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (26.2)$$

mit der Interpretation

$$F_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \frac{d^3 \vec{r}_2}{V} \dots \frac{d^3 \vec{r}_n}{V} = \text{Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen bei } \vec{r}_1, \text{ ein zweites Teilchen bei } \vec{r}_2, \text{ ein drittes bei } \vec{r}_3 \text{ usw zu finden.}$$

F_n ist symmetrisch in $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$, da $W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ symmetrisch ist.

Für $m < n$ gilt

$$F_m(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_m) = \int \frac{d^3 \vec{r}_{m+1}}{V} \dots \frac{d^3 \vec{r}_n}{V} F_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n). \quad (26.3)$$

Speziell ist $F_1(\vec{r}_1)$ unabhängig von \vec{r}_1 (Translationsinvarianz) und daher $F_1(\vec{r}) \equiv 1$. Die **2-Teilchenkorrelationsfunktion** hängt nur von einem Argument ab:

$$F_2(\vec{r}, \vec{r}') = F_2(\vec{r} - \vec{r}', 0) := F_2(\vec{r} - \vec{r}') \quad \text{mit} \quad \int \frac{d^3 \vec{r}}{V} F_2(\vec{r}) = F_1 = 1. \quad (26.4)$$

Bemerkung: für das ideale Gas ist $W \equiv 0$ und damit alle $F_n \equiv 1$.

Wir betrachten jetzt Dichtekorrelationen. Der Teilchendichte“operator“ ist

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad \int d^3 r \rho(\vec{r}) = 1, \quad (26.5)$$

die mittlere Teilchendichte ist

$$\begin{aligned} \langle \rho(\vec{r}) \rangle_{\text{kan}} &= \sum_{i=1}^N \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle = N \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \rangle \\ &= \frac{N}{Q_N} \int d^3 r_1 \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) d^3 r_2 \dots d^3 r_N e^{-\beta W_N} = \frac{N}{V} \int d^3 r_1 \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) F_1(\vec{r}_1) = \frac{N}{V} = n, \end{aligned}$$

wie zu erwarten. Die Dichte–Dichte–Korrelation ist

$$\begin{aligned}\langle \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \rangle &= \sum_{i,j=1}^N \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)\delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)\delta(\vec{r}' - \vec{r}_i) \rangle + \sum_{i \neq j}^N \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)\delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \rangle \\ &= N \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_1)\delta(\vec{r}' - \vec{r}_1) \rangle + N(N-1) \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_1)\delta(\vec{r}' - \vec{r}_2) \rangle,\end{aligned}$$

also

$$\langle \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \rangle = n\delta(\vec{r} - \vec{r}') + n^2 F_2(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (26.6)$$

Der erste Teil ist die sogenannte Selbstkorrelation oder Autokorrelation. Für das ideale Gas ist $\langle \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \rangle = n\delta(\vec{r} - \vec{r}') + n^2$.

Wir zeigen, daß die Kenntnis von F_2 ausreicht, um die gesamte makroskopische Thermodynamik zu erhalten. Die Freie Energie F des wechselwirkenden Systems und die des Idealgases ($W \equiv 0$) sind

$$\begin{aligned}\beta F(T, V, N) &= -\ln \left\{ \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N e^{-\beta W} \right\} \\ \beta F_0 &= -\ln \left\{ \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} V^N \right\} \\ \beta(F - F_0) &= -\ln \left\{ \int \frac{d^{3N}r}{V^N} e^{-\beta W} \right\} := K(\beta) = \int_0^\beta d\beta' \frac{\partial K(\beta')}{\partial \beta'} \\ &= \int_0^\beta d\beta' \int d^{3N}r \frac{W(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{-\beta' W}}{Q_N(\beta')} = \int_0^\beta d\beta' \langle W(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rangle_{\beta'}\end{aligned}$$

Mit $W = \sum_{i < j} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ ist

$$\begin{aligned}\langle W \rangle_{\beta'} &= \sum_{i < j} \langle v(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \rangle_{\beta'} \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \frac{d^3r_1}{V} \frac{d^3r_2}{V} v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) F_2(\vec{r}_1 - \vec{r}_2; \beta') = \frac{N^2}{2V} \int d^3r v(\vec{r}) F_2(\vec{r}, \beta'),\end{aligned}$$

oder

$$F - F_0 = \frac{N^2}{2\beta V} \int_0^\beta d\beta' \int d^3\vec{r} v(\vec{r}) F_2(\vec{r}, \beta'). \quad (26.7)$$

Berücksichtigen wir nur die Wechselwirkung zwischen Teilchen 1 und 2, so ist $W(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \approx v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ und damit

$$\begin{aligned}F_2(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) &= \frac{V^2}{Q_N} \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta W} \\ &\approx \frac{\int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}}{\int \frac{d\vec{r}_1}{V} \frac{d\vec{r}_2}{V} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}} = \frac{e^{-\beta v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}}{\int \frac{d\vec{r}}{V} e^{-\beta v(\vec{r})}}\end{aligned}$$

Es folgt die schon bekannte (24.6) Darstellung des 2. Virialkoeffizienten mit Hilfe von Meyers f -Funktion

$$\begin{aligned}
 F - F_0 &\approx \frac{N^2}{2\beta V} \int_0^\beta d\beta' \frac{\int d\vec{r} v(r) e^{-\beta' v(\vec{r})}}{\int \frac{d\vec{r}}{V} e^{-\beta' v(\vec{r})}} \\
 &= -\frac{N^2}{2\beta} \int_0^\beta d\beta' \frac{\partial}{\partial \beta'} \ln \int d\vec{r} e^{-\beta' v(\vec{r})} \\
 &= -\frac{N^2}{2\beta} \ln \left[1 + \int \frac{d\vec{r}}{V} (e^{-\beta v(\vec{r})} - 1) \right] \\
 &\approx -\frac{N^2}{2\beta V} \int d\vec{r} f(r) = \frac{N^2}{V} \frac{b(T)}{\beta}
 \end{aligned}$$

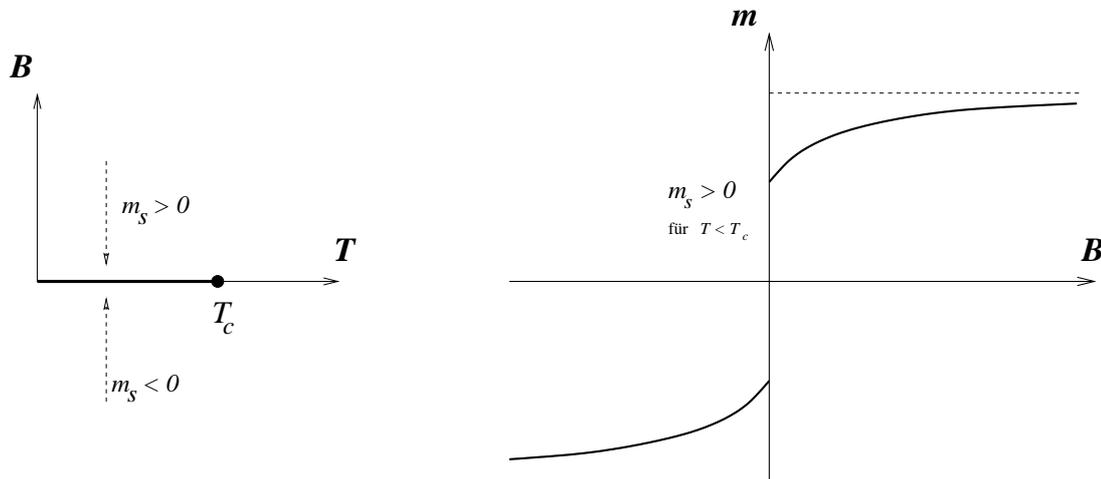
und damit der Anfang der Virialentwicklung

$$p = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = p_0 + \frac{N^2}{V^2} \frac{b}{\beta} = nk_{\text{B}} T [1 + nb(T)].$$

27. Phasenübergänge

Phasenübergänge sind dadurch gekennzeichnet, daß für gewisse Werte der Feldparameter wie B , T , μ etc das System nicht eindeutig ist. Das äußert sich in Singularitäten der Ableitungen der freien Energie, des thermodynamischen Potentials etc.

Beispiel Ferromagnetismus:



Das Magnetfeld B zeigt für positives B in die positive z -Richtung, für negatives B in die negative z -Richtung. Für $B = 0$ ist keine Richtung ausgezeichnet, das System entwickelt eine Symmetrie (bzg Rotation), da alle Richtungen gleichberechtigt sind. Man würde daher eine verschwindende Magnetisierung $m = 0$ für $B = 0$ erwarten. Tatsächlich aber bleibt die Magnetisierung bei einem endlichen Wert $m_s > 0$ hängen, wenn wir B von $B > 0$ her gegen Null gehen lassen, und beim entgegengesetzten Wert $-m_s < 0$, wenn B von negativen Werten herkommend verschwindet. Also:

Phasenübergang \iff spontane Brechung der Symmetrie

Eine kleine Änderung von B von 0^- nach 0^+ bewirkt einen endlichen Sprung der Magnetisierung von $-m_s$ nach $+m_s$. Der drastische Response des Systems zeigt sich in Singularitäten gewisser Meßgrößen (hier der magnetischen Suszeptibilität). Dies alles passiert bei Temperaturen unterhalb einer kritischen Temperatur T_c , für $T > T_c$ ist $m_s = 0$ und das thermodynamische Potential $\Phi(B, T)$ ist analytisch in B und T . Der Endpunkt der Singularitäten ist der **kritische Punkt**.

Eine approximative Beschreibung des kritischen Verhaltens liefert die **Weiß'sche Näherung** oder auch **Molekularfeldnäherung**. Der Hamiltonoperator sei (mit $g\mu_B \equiv 1$)

$$H = - \sum_{ij} \frac{1}{2} J(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - B \sum_i S_{iz} .$$

Eine analytische Berechnung der kanonischen Zustandssumme ist (für eine nichttriviale Wechselwirkung $J(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ in $d = 3$ Raumdimensionen) nicht möglich. Idee der Molekularfeldnäherung: greift man einen Spin \vec{S}_i heraus, so ist die Wirkung der umgebenden Spins \vec{S}_j ähnlich der eines Hilfsmagnetfeldes B' , das sich zu dem äußeren Feld B addiert und ein **effektives Feld** B_{eff} liefert, also

$$B \longrightarrow B_{\text{eff}} = B + B' = B + \lambda m ,$$

dh das Hilfsfeld B' wird selbst proportional zur Magnetisierung angesetzt. Wir nehmen dabei an, daß bei isotroper Wechselwirkung $J = J(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ die x - und die y -Richtung nicht voreinander ausgezeichnet sind, die Magnetisierung und das Hilfsfeld also in Richtung des äußeren Feldes (z -Richtung) liegen.

Das (konstante) Hilfsfeld ist natürlich eine Näherung, da die Nachbarspins S_{jz} verschiedene Werte annehmen können, also nicht fest $= \langle S_{jz} \rangle = m$ sind. Wir vernachlässigen damit, daß die Größe $S_{jz} - \langle S_{jz} \rangle$ fluktuiert.

Mit $S_{kz} = (S_{kz} - m) + m$, $m := \langle S_{kz} \rangle$, $k = i, j$ erhalten wir den Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} H &= - \sum_{ij} \frac{1}{2} J(\vec{r}_i - \vec{r}_j) (S_{ix} S_{jx} + S_{iy} S_{jy} + S_{iz} S_{jz}) - B \sum_i S_{iz} \\ &= - \sum_{ij} \frac{1}{2} J(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \left[\underbrace{S_{ix} S_{jx} + S_{iy} S_{jy} + (S_{iz} - m)(S_{jz} - m)}_{\text{quadratische Fluktuationen} \approx 0} + m(S_{iz} + S_{jz}) - m^2 \right] - B \sum_i S_{iz} . \end{aligned}$$

Die mit festem i über alle j gebildete Summe $v_0 := \sum_{i \text{ fest}}^j J(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ ist wegen der Translationsinvarianz des Systems unabhängig von i . Bei Vernachlässigung der Fluktuationen folgt deshalb

$$H \approx \frac{N}{2} v_0 m^2 - B_{\text{eff}} \sum_i S_{iz} \quad \text{mit} \quad B_{\text{eff}} = B + v_0 m \quad (\text{also } \lambda \equiv v_0)$$

als Molekularfeldnäherung für den Hamiltonoperator. Dies sieht aus wie freie Spins in einem äußeren Feld B_{eff} . Mit $S_{iz} = \pm \frac{1}{2}$ folgt sofort

$$\begin{aligned} m = \langle S_{1z} \rangle &= \frac{\sum_{\{S_{iz}\}} S_{1z} e^{\beta B_{\text{eff}} \sum_i S_{iz}}}{\sum_{\{S_{iz}\}} e^{\beta B_{\text{eff}} \sum_i S_{iz}}} = \frac{\frac{1}{2} (e^{\frac{\beta}{2} B_{\text{eff}}} - e^{-\frac{\beta}{2} B_{\text{eff}}}) \sum_{\{S_{iz}\}}^{i>1} e^{\beta B_{\text{eff}} \sum_{i>1} S_{iz}}}{(e^{\frac{\beta}{2} B_{\text{eff}}} + e^{-\frac{\beta}{2} B_{\text{eff}}}) \sum_{\{S_{iz}\}}^{i>1} e^{\beta B_{\text{eff}} \sum_{i>1} S_{iz}}} \\ &= \frac{1}{2} \tanh \frac{\beta B_{\text{eff}}}{2} = \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{\beta}{2} (B + v_0 m) \right] . \end{aligned}$$

Diese Gleichung hat evtl mehrere Lösungen. Falls mehrere Lösungen vorhanden sind, ist diejenige stabil, für die das Potential $\Phi(B, m, T)$ minimal wird. Das bedeutet, daß $m = m(B, T)$ gerade so gewählt wird, daß $\frac{\partial \Phi}{\partial m} \stackrel{!}{=} 0$ und $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial m^2} > 0$ ist.

Das thermodynamische Potential zu $H = \frac{N}{2}v_0m^2 - (B + v_0m) \sum_i S_{iz}$ ist $\Phi = -\frac{1}{\beta} \ln Z$ mit

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{S_{iz}\}} e^{-\beta H} = e^{-\beta \frac{N}{2}v_0m^2} \cdot \sum_{\{S_{iz}\}} \prod_{i=1}^N e^{\beta(B+v_0m)S_{iz}} \\ &= e^{-\beta \frac{N}{2}v_0m^2} \cdot \prod_{i=1}^N Z_i \quad \text{mit} \quad Z_i = e^{\frac{\beta}{2}(B+v_0m)} + e^{-\frac{\beta}{2}(B+v_0m)} \\ &= e^{-\beta \frac{N}{2}v_0m^2} \left(2 \cosh \frac{\beta}{2}(B + v_0m) \right)^N \end{aligned}$$

also

$$\Phi = \frac{N}{2}v_0m^2 - \frac{N}{\beta} \ln \left[2 \cosh \frac{\beta}{2}(B + v_0m) \right]$$

bei unbestimmtem m . Die Minimalbedingung $\frac{\partial \Phi}{\partial m} = 0$ liefert dann

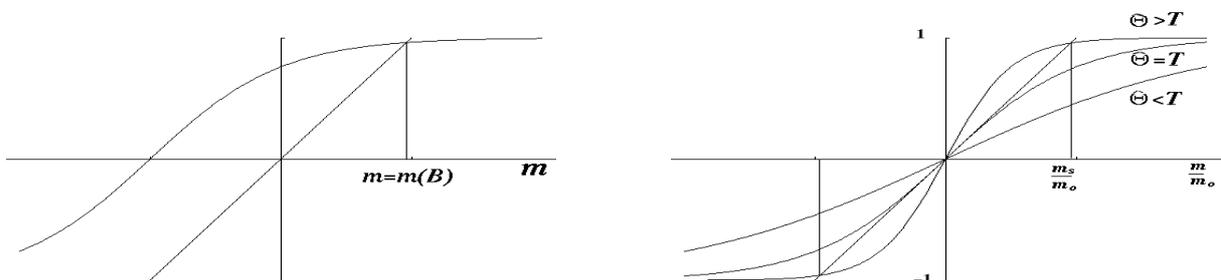
$$0 = Nv_0m - \frac{N}{\beta} \frac{2 \sinh \dots}{2 \cosh \dots} \cdot \frac{\beta}{2}v_0 \quad \hookrightarrow \quad m = \frac{1}{2} \tanh \frac{\beta}{2}(B + v_0m),$$

wie oben.

Die Lösungsmenge dieser transzendenten Gleichung für $m = m(B)$ macht man sich am besten grafisch klar. Für $B > 0$ gibt es offenbar genau einen Schnittpunkt der tanh-Kurve mit der Winkelhalbierenden (siehe linke untere Skizze), dh es gibt eine eindeutige Lösung $m > 0$. Wenn B kleiner wird, verkleinert sich m . Die Frage ist, ob auch für $B = 0$ ein $m \neq 0$ existieren kann, dh ob es nichttriviale Lösungen der Gleichung

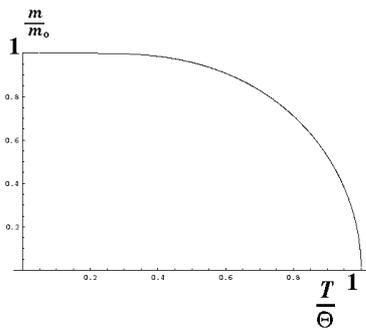
$$\frac{m}{m_0} = \tanh \frac{\Theta}{T} \frac{m}{m_0} \quad \text{mit} \quad m_0 := \frac{1}{2}, \quad \Theta := \frac{1}{4k_B}v_0$$

gibt.



Dazu betrachten wir die Kurven $\tanh \frac{\Theta}{T} \frac{m}{m_0}$ in Abhängigkeit von $\frac{m}{m_0}$ für verschiedene Werte von $\frac{\Theta}{T} \geq 1$ (rechte Skizze).

Für $T > \Theta$ gibt es nur die Lösung $m = 0$ (für $B = 0$). Dagegen gibt es für $T < \Theta$ eine nichttriviale Lösung $\pm m_s \neq 0$, dh unterhalb der Temperatur Θ haben wir eine spontane Magnetisierung $\pm m_s$. Da die Richtung der Magnetisierung nicht durch ein Feld B vorgegeben ist, liegt eine Symmetriebrechung vor. Das Modell beschreibt das Phänomen des Ferromagnetismus und Θ spielt die Rolle der **Curie-Temperatur**.



Die nebenstehende Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung ergibt sich durch numerische Auflösung von

$$\frac{m}{m_0} = \tanh \frac{\Theta}{T} \frac{m}{m_0}$$

nach $\frac{m}{m_0}$.

$\Theta = T_c$ ist die **kritische Temperatur**. Bei Temperaturerniedrigung $T \searrow T_c$ bereitet sich das System vor, einen Phasenübergang zu vollziehen, dh sich spontan zu ordnen mit positiver oder negativer Magnetisierung $m_s > 0$ oder $m_s < 0$. Da an der spontanen Ordnung das gesamte System beteiligt ist, spielen Fluktuationen bzw Korrelationen von Fluktuationen eine große Rolle. Es ist daher zu erwarten, daß die Weiß'sche Näherung, welche ja gerade Fluktuationsgrößen in H vernachlässigt, bei T_c nicht korrekt ist.

Wir untersuchen jetzt das physikalische Verhalten in der Umgebung von $\Theta = T_c$. Wegen $m_s \rightarrow 0$ bei T_c können wir das thermodynamische Potential Φ nach den kleinen Größen m , B , $T - T_c$ entwickeln:

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{N}{2} v_0 m^2 - \frac{N}{\beta} \ln 2 - \frac{N}{\beta} \ln \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta}{2} \right)^2 (B + v_0 m)^2 + O(m^4) \right] \\ &\stackrel{v_0 = 4k_B \Theta}{=} -\frac{N}{\beta} \ln 2 + \frac{N}{2} v_0 m^2 - \frac{N\beta}{8} (B + v_0 m)^2 + O(m^4) \\ &= N \left[\underbrace{-\frac{\ln 2}{\beta} - \frac{\beta}{8} B^2}_{=: \Phi_0/N} - \beta B k_B \Theta m + 2k_B \Theta (1 - k_B \Theta \beta) m^2 + O(m^4) \right] \end{aligned}$$

oder – wenn wir T_c anstelle von Θ und $\bar{m} := \frac{m}{m_0} = 2m$ anstelle von m verwenden –

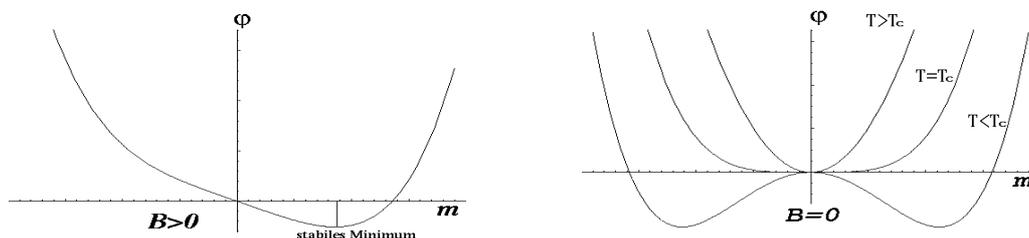
$$\frac{\Phi}{N} = \frac{\Phi_0}{N} - \frac{1}{2} \frac{T_c}{T} B \bar{m} + \frac{k_B}{2} \frac{T_c}{T} (T - T_c) \bar{m}^2 + b(T) \bar{m}^4.$$

Φ_0 ist das Potential bei T_c . Für die Abweichung pro Teilchen ergibt sich für $T \sim T_c$ (unter Weglassung überflüssiger Konstanten) die Form einer Landau-Entwicklung

$$\varphi := \frac{\Phi - \Phi_0}{N} = \frac{1}{2}(T - T_c)\bar{m}^2 + b\bar{m}^4 - B\bar{m} \quad \text{mit } b > 0.$$

\bar{m} bestimmt sich aus $\frac{\partial \varphi}{\partial \bar{m}} = 0$.

Den qualitativen Verlauf des Potentials φ zeigen folgende Skizzen für $B > 0$ (links) bzw. $B = 0$ (rechts). Das doppelte Minimum im Fall $B = 0$, $T < T_c$ ist der Grund für den Symmetriebruch.



Kritische Exponenten bei T_c :

1. Spezifische Wärme

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}$$

da $\frac{\partial \varphi}{\partial \bar{m}} = 0 \hookrightarrow \frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{1}{2}\bar{m}^2 \longrightarrow \begin{cases} \equiv 0 & (T > T_c) \\ \neq 0 & (T < T_c) \end{cases}$

Mit $B = 0$ gilt für $T < T_c$

$$0 \doteq \frac{\partial}{\partial \bar{m}} \left(\frac{1}{2}(T - T_c)\bar{m}^2 + b\bar{m}^4 \right) \hookrightarrow \bar{m}^2 = \frac{T_c - T}{4b} \quad \text{oder} \quad \bar{m} = \frac{1}{2\sqrt{b}} \sqrt{T_c - T}.$$

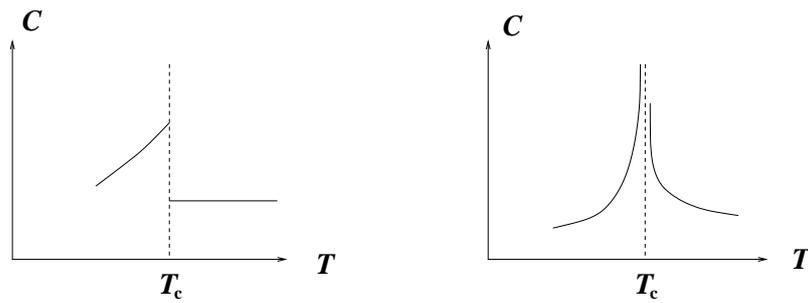
Also ist

$$C = C_0 - T \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} = \begin{cases} C_0 - \frac{T}{2} \frac{\partial}{\partial T} \frac{T_c - T}{4b} = C_0 + \frac{T_c}{8b} & (T < T_c) \\ C_0 & (T > T_c) \end{cases},$$

dh C zeigt einen Sprung! Tatsächlich verhält sich C jedoch wie

$$C \sim C_0 + (T - T_c)^{-\alpha} \quad \text{mit } \alpha > 0 \quad \text{meistens.}$$

α heißt **kritischer Exponent** (der spezifischen Wärme). Das aus der Molekularfeldnäherung hergeleitete Sprungverhalten (siehe nachfolgende Skizze links) entspricht dem Wert $\alpha = 0$, dieser ist jedoch falsch. Realistischer ist das rechts skizzierte Verhalten ($\alpha > 0$), wobei allerdings im Experiment bzw. bei Simulationsläufen an endlich großen Systemen die divergente Spitze abgerundet erscheint.



2. Spontane Magnetisierung

Bei $B = 0$ gilt für $T \lesssim T_c$

$$\bar{m} = \frac{1}{2\sqrt{b}}(T_c - T)^{\frac{1}{2}} \quad \text{in Molekularfeldnäherung.}$$

Allgemein gilt $\bar{m} \sim (T_c - T)^\beta$ mit kritischem Exponenten $\beta \neq \frac{1}{2}$ meistens.

Die Molekularfeldnäherung liefert also für die Magnetisierung den kritischen Exponenten $\beta = \frac{1}{2}$. Dagegen ergibt beispielsweise die exakte Onsager-Lösung des 2-d Isingmodells den Wert $\beta = \frac{1}{8}$.

3. Suszeptibilität $\chi(T) := \left. \frac{\partial \bar{m}}{\partial B} \right|_{B=0}$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \bar{m}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad (T - T_c)\bar{m} + 4b\bar{m}^3 - B = 0$$

$$(T - T_c)\chi + 12b\bar{m}^2\chi = 1 \quad \Leftrightarrow \quad \chi = \frac{1}{T - T_c + 12b\bar{m}^2} = \frac{1}{2} \frac{1}{T_c - T}$$

$$\text{Allgemein gilt : } \chi \sim \frac{1}{|T - T_c|^\gamma} \quad \text{mit } \gamma \neq 1 \text{ meistens,}$$

dh auch der in der Molekularfeldnäherung hergeleitete kritische Exponent $\gamma = 1$ für die Suszeptibilität ist im allgemeinen falsch.

4. Magnetisierung bei $T = T_c$:

$$\bar{m} = \bar{m}(B) \quad \Leftrightarrow \quad \bar{m}^3 = \frac{B}{4b} \quad \Leftrightarrow \quad \bar{m} \sim |B|^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{Allgemein gilt : } \bar{m} \sim |B|^{\frac{1}{\delta}} \quad \text{mit } \delta \neq 3 \text{ meistens,}$$

zB liefert das 2-d Isingmodell für den kritischen Exponenten δ den Wert 15.

Fazit: Das Verhalten thermodynamischer Größen am kritischen Punkt wird durch kritische Exponenten beschrieben. Die Molekularfeldnäherung ist eine im allgemeinen qualitative Beschreibung der Phasenübergänge, jedoch zu grob, da sie Fluktuationen vernachlässigt. Diese sind am kritischen Punkt wichtig und führen zu Abweichungen in den kritischen Exponenten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ von den durch die Molekularfeldnäherung vorhergesagten Werten (auch "klassische" Werte genannt).

In der letzten Zeit gab es Fortschritte in der Theorie der kritischen Phänomene durch Renormierungsgruppen (Wilson).

Index

6–12 Potential 138
abgeschlossenes System 21 25
Adiabaten der idealen Quantengase 106
adiabatisch 52 73
Aktivierungsverhalten 128
Anregungen 120ff
Anregungen, innere 108
Arbeit 50 56 68 74
Arbeitsmaschine 69
Ausdehnungskoeffizient, thermischer 57 65 145 77
Autokorrelation 149
barometrische Höhenformel 85
Besetzungszahldarstellung 102
Besetzungszahlen 37 102 105 112 122 134
Binomialverteilung 14 18
Boltzmann–Gas 47 59 71 76 100
Boltzmannstatistik 105
Bose–Einstein 105
Bose–Anregungen 127
Bose–Gas 100
Bose–Gas, Photonengas als ideales 112
Bose–Statistik 93 122
Bosonen 97 102 121
Brennglas 118
Carnot–Prozeß 69 73 119
chemisches Potential 39 54 82 101 103 112 122
Clausius, Satz von 73
Clausius–Clapeyron 83
Comptonwellenlänge 98
Curie–Temperatur 153
Dampfdruckerniedrigung 89
Dampfdruckkurve 82 85 143 146
de–Broglie Wellenlänge 94 98
Debye–Modell 125
Dichtekorrelationen 148
Dichteoperator 2 5 7 22 24

Dichteschwankungen 14
dielektrisches Medium 67
Differential, vollständiges 50
Diffusion 76
Diffusionsgleichung 20
dissoziieren 110
Doppelfakultät 28
Drosselventil 72 76
Druck 39
Druckgesamtheit 40 59 64 140
Duhem–Gibbs 44 51 55 59 87
Dulong–Petit 125
Durchmischung zweier Gase 76
effektive Masse 133
Einheitskugel, n -dimensional 28
Elektronen 95 98 122 130 131
Elementaranregungen 121
Energieaustausch 31
Energienullpunkt 22
Energiesatz 44 55
Energieschwankung 31 58
Energiespektrum 32 121
Energieverteilung 32
Energie, Freie 56
Ensemble 10
Ensemblemittel 11
Entartung 77 131
Enthalpie 56 72
Enthalpie, Freie 56
Entropie 43 54 61
Entropie, Extremaleigenschaft der 44
Ergodenproblem 11
Erhaltungsgrößen 21 41
erzeugende Funktion 14 19 26
Expansion eines Gases 62 73
extensive Variable 24ff 32 42
Fakultät 27
Faltungintegral 140

Fehlerfunktion 16
Felder (intensive Variable) 22 39 41 54
Fermi–Dirac 105
Fermi–Verteilungsfunktion 130
Fermienergie 131
Fermi–Gas 98 100 135
Fermiimpuls 131
Fermikugel 134
Fermionen 97 102 121
Fermionensystem, allgemeines 130
Fermi–Statistik 93 122
Fermitemperatur 131
Ferromagnetismus 151
Fluktuationen, Vernachlässigung von 152
Freiheitsgrad, statistischer 111
Gammafunktion 27 79
Gas, klassisches eindimensionales 140
Gasphase 84ff
Gasthermometer 31
Gaußintegral 28
Gaußverteilung 15 26 47
Gay–Lussac 62 73 145
Gefrierpunktserniedrigung 89
Gesamtheiten, allgemein 10 24
Gesamtheiten, Äquivalenz der 41
Gesamtheit, großkanonische 22 25 39
Gesamtheit, kanonische 31ff
Gesamtheit, mikrokanonische 30
Gewicht, statistisches 38
Gibbs’sche Phasenregel 88
Gleichgewicht 21 25 45 49
Gleichgewichtseinstellzeiten (Relaxationszeiten) 9 50 52 76
Gleichverteilungssatz 95 110
großkanonische Gesamtheit 22 25 39
großkanonisches Potential 56
großkanonische Zustandssumme 22 94
großkanonischer Dichteoperator 39
Grüneisen–Verhältnis 64 74 106

Grundzustand 32 77 121
Hamiltonoperator 91 102
hard-core Potential 141
harmonischer Oszillator 35 124
harte Kugeln 139
Hauptsatz, erster 44 50
Hauptsatz, zweiter 52
Hauptsatz, dritter 77
Heizeffektivität 69
Helium 121 127
Hochtemperatur-Näherung 91
Höhenformel, barometrische 85
Hohlraumstrahlung 112
ideale Gase 100
ideale Quantengase 64 101ff
identische Teilchen 93
Impulsfreiheitsgrad 95
Impulsintegration 94
Impulssummation 103
Index-Wechsel 60
Integrabilitätsbedingungen 60
intensive Variable (Felder) 22 39 41 54
Invarianzeigenschaften 23
Inversion der Besetzungszahlen 37
irreversibel 46 51 68 72
isentropisch 106
Isingmodell 156
Isolierung 10 24
Jacobi-Determinante 60
Joule-Thomson-Prozeß 72 76
kanonische Gesamtheit 24 31 41
kanonische Verteilung 47
kanonische Zustandssumme 24 31 34 92
kanonischer Dichteoperator 31 92
Kettenmolekül 64
klassische ideale Gase 63 100
klassische Näherung 91 95
klassischer Grenzfall 92

klassisches eindimensionales Gas 140
Koexistenz 81
Koexistenzbedingung 82
Kommutator 92
Kompressibilität 57f 106 145
Konfigurationsintegral 94 137
Konzentration 87 104
Korrelationsfunktion 42 148
Kreisprozess 62 68
Kristallstrukturen 81
kritische Exponenten 155
kritische Temperatur 151ff
kritischer Punkt 83 143 145 151ff
Kühlmaschinen 69
Landau-Entwicklung 154
Laplace-Transformation 34 140
latente Wärme 83
Legendre-Transformation 55
Lichtquanten 112
Limes, thermodynamischer 12 25
Linksprozesse 69
Liouville-Gleichung 4
Lösungen 89 103
Magnetisierung, spontane 153f
Magnonen 120
Makrovariable 49
Makrozustand 9 21
Maschinen 68
Maximaltemperatur 34 37 53
Maxwell-Konstruktion 144 147
mehrkomponentige Systeme 87
Meßfehler 26
Meßgrößen 22
metastabile Zustände 144
Meyers f -Funktion 150
mikrokanonische Gesamtheit 24 30 41 55
Mikrozustand 1 9
Mischung von Zuständen 1 5 6

Mittelwert 26 41
Modell-Zustandsdichte 78
Moleküle, mehratomige 108
Molekularfeldnäherung, Weiß'sche 151ff
Momente 11 14
nackte Fermionen 130
negative Temperaturen 33 34 37 53
 N -Niveau-System 37
Nernst-Theorem 77 95 135
Nichtgleichgewichtszustand 51
Nichtvertauschbarkeit 92ff
normalflüssig 81
normalleitend 81
offenes System 25 31 39
Onsager-Lösung 156
Oszillator, harmonischer 35 124
paramagnetisch 81
Pauli-Paramagnetismus 136
Paulimatrizen 6ff
Permutation 93ff
Phasenregel, Gibbs'sche 89
Phasenübergang 143 151ff
Phasendiagramm 127
Phasengleichgewicht 81 88
Phasengrenzen 73
Phasenpunkt 3 4 11
Phasenraum 3 94
Phasentrajektorie 3
Phasenvolumen 36
Phononen 121ff
Photonen 64 112
Photonenzahl, Schwankung der 115
Planck-Verteilung 114
Poisson-Klammer 4 92 96
Poisson-Verteilung 15
Polarisierung 67
Polaron 122
Potentiale, thermodynamische 55

Potential, großkanonisches 56
Projektor 1
quadratisches Mittel 26
Quantengase, ideale 64 74 98 101ff 121ff
Quantenkorrekturen 93
Quantenstatistik 2
quasistatisch 50 52 76
Quasiteilchen 98 121
Quasiteilchennäherung 91
random walk 18 66
Raoult'sches Gesetz 89
Rayleigh–Jeans-Gesetz 114
Rechtsprozeß 69
Reichweite von Wechselwirkungen 25 94 98
reiner Zustand 1 5
Relationen, thermodynamische 60 62
relative Schwankung 26 42 115
relativistisch 98
Relaxationszeiten (Gleichgewichtseinstellzeiten) 9 50 52 76
Renormierungsgruppen 156
Response 151
reversibel 52
Rotation von Molekülen 101 108 111
Roton 122 1277
Sattelpunktsintegration 27 34
Schallwellen 124
Schmelzen 89
Schmelzkurve 82
Schmelzwärme 83
Schwankung 12 17 26 41 42
Schwankung der Photonenzahl 115
Schwankungserscheinungen 25
Schwankungsquadrat 14
Selbstkorrelation 149
semipermeable Wand 76
Siedepunktserhöhung 89
Sonnenstrahlung 117
Spektraldarstellung 2 38

Spektrum 32 37 78
spezifische Wärme 57 77 80 110 120 155
Spin 6 7 13
Spin-Statistik-Theorem 100
Stabilität 61
Stationarität 46
statistisches Gewicht 38
Stefan-Boltzmann-Konstante 113
Stirling-Formel 27
Strahlungsdruck 117
Sturz ins Vakuum 62 73 145
Sublimationskurve 82
Sublimationswärme 83
Superfluidität 127
suprafluid 81 121
Suszeptibilität 136 151 156
Symmetrie 151ff
Symmetriebrechung 153
Symmetriekorrelationen 93 97
Symmetrietransformationen 23
Teilchenabstand 94ff
Teilchenzahlerhaltung 122
Teilchenzahlschwankung 39 41
Temperatur, Definition 31
Temperatur, maximale 34 37 53
Temperaturen, negative 33 34 37 53
Temperaturausgleich 73
thermische de-Broglie Wellenlänge 94 98
thermische Zustandsgleichung 40 100 108 141
thermischer Ausdehnungskoeffizient 57 77
thermodynamische Potentiale 55
thermodynamische Relationen 60 62
thermodynamischer Limes 12 25
Tieftemperaturphysik 91 121
Tripelpunkt 82 85
Unabhängigkeit, statistische 12 21 43
Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts 78
Ungleichungen 61 73

Ununterscheidbarkeit 102 105
van-der-Waals Gas 143ff
van-der-Waals Wechselwirkung 138
Variable, natürliche 55
Variable, extensive 24ff 32 42
Variable, intensive 22 39 41 54
Verdampfen 89
Verdampfungswärme 83 85
Verkürzung von Dichteoperatoren 13
Verschiebungsgesetz, Wien'sches 114 117
Verteilungsfunktion 3 148
Vibrationsfreiheitsgrade 108
Virialentwicklung 91 137
Virialkoeffizient 135 138 150
Virialsatz 95 106
vollständiges Differential 50
Volumen 22
von-Neumann-Gleichung 2 21 46
Wärmeaustausch 53
Wärmekapazität 57 77 80 110 120 155
Wärmepumpen 69
Wahrscheinlichkeitsverteilung 26 46
Wartezeit 17
Wechselwirkung 91 121 130 138
Weiß'sche Molekularfeldnäherung 151
Wien'sches Verschiebungsgesetz 114 117
Wigner 92
Wirkungsgrad 69
Zeitmittel 11
Zentraler Grenzwertsatz 26
Zufallsbewegung 18 66
Zufallsvariablen 26
Zustand, gemischter 1
Zustand, reiner 1 5
Zustände, Mischung von 1 5 6
Zustand, thermodynamischer 49
Zustandsdiagramm 49
Zustandsdichte 30 32 34 44 46

Zustandsgleichung 49 74 137

Zustandsgleichung, thermische 40 100 108 141

Zustandsgleichung, kalorische 100

Zustandssumme, großkanonische 22 94

Zustandssumme, kanonische 24 31 34 92