Statistische Mechanik

Theoretische Physik IV Vorlesungs-Skriptum

Deutsche Fassung

Franz Wegner
Institut für Theoretische Physik
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Ich bin Karl Wunderle dankbar, dass er den Anstoß zu diesem Skriptum gegeben hat.

Hinweise auf Druckfehler nehme ich gerne entgegen. Ich bin Markus Gabrysch, Christoph Schönherr, Jan Tomczak, Boris Schulze und Michael Schmidt dankbar, dass sie mich auf eine erhebliche Anzahl von Druckfehlern aufmerksam gemacht haben.

Bücher:

W. Brenig, Statistische Theorie der Wärme: Gleichgewichtsphänomene, Springer C. Kittel, H. Kroemer, Physik der Wärme, Oldenbourg F. Reif, Physikalische Statistik und Physik der Wärme, de Gruyter L. Landau, E. Lifschitz, Statistische Physik (Band 5) K. Huang, Statistische Mechanik, Bibliographisches Institut

0 Einleitung

Gegenstand der Thermodynamik und Statistischen Mechanik ist die Beschreibung der makroskopischen Eigenschaften von Systemen mit sehr vielen Freiheitsgraden aus den mikroskopischen Gesetzen der Physik.
Eine vollständige Beschreibung ist in sehr großen Systemen nicht möglich. Die Zahl der Freiheitsgrade ist zu groß. Eine vollständige Messung ist nicht möglich und würde das System in den meisten Fällen auch in einen ganz anderen Zustand bringen. Stattdessen geht man zu einer unvollständigen Beschreibung über, wobei man nur einige wenige makroskopische Größen, zum Beispiel Energie, Volumen, Teilchenzahl angibt.
Ursprünglich wurden solche Systeme phänomenologisch im Rahmen der Thermodynamik beschrieben. Ausgangspunkt war die Irreversibilität ablaufender Prozesse (zweiter Hauptsatz), die es erlaubte neben der Temperatur auf eine Zustandsgröße Entropie zu schließen. Daraus konnte man thermodynamische Beziehungen ohne mikroskopische Begründung herleiten.
Ein modernerer Zugang, dem wir hier folgen werden, beruht auf einer statistischen mikroskopischen Begründung, die auf den Gesetzen der Mechanik, Quantenmechanik und Elektrodynamik aufbaut.
Im Rahmen dieser Theorie betrachtet man Gesamtheiten statt Einzelsystemen. Fragen, die dabei auftreten, sind: Wie sind diese Gesamtheiten oder Ensembles zu beschreiben? Sind ihre Mittelwerte repräsentativ? Es wird sich herausstellen, dass auf Grund des Gesetzes der großen Zahl die relativen Schwankungen in der Regel sehr klein werden. Eine weitere Frage ist: Wie steht es mit dem Übergang zum thermodynamischen Gleichgewicht?
Die Statistische Mechanik findet in der Physik der kondensierten Materie im weitesten Sinne ihre Anwendung. Dies gilt sowohl für Festkörper, wie auch für andere Phasenzustände bis zur Kern- und Elementarteilchenphysik hoher Energien und der Astrophysik.

A Statistische Grundbegriffe

1 Beschreibung quantenmechanischer Gesamtheiten

1.a Statistischer Operator oder Dichtematrix

Haben wir über ein quantenmechanisches System nur unvollständige Information, so beschreiben wir es durch eine *statistische Gesamtheit* oder ein *statistisches Ensemble*. Das System möge mit der Wahrscheinlichkeit p_i im Zustand $|i\rangle$ sein, wobei für die Wahrscheinlichkeiten

$$p_i \ge 0 \quad \text{und} \quad \sum_i p_i = 1 \tag{1.1}$$

gilt. Die Zustände $|i\rangle$ müssen dabei weder orthogonal zu einander noch vollständig sein, aber sie seien normiert. Dann ist der Erwartungswert eines Operators A gegeben durch

$$\langle A\rangle = \sum_i p_i \langle i|A|i\rangle. \tag{1.2}$$

Wir schieben nun einen vollständigen Satz orthogonaler und normierter Zustände $|\nu\rangle$ ein,

$$\sum_\nu |\nu\rangle\langle\nu| = \mathbb{1}. \tag{1.3}$$

Dann erhalten wir für den Erwartungswert von A

$$\langle A\rangle = \sum_{i,\nu} p_i\langle i|A|\nu\rangle\langle\nu|i\rangle = \sum_{i,\nu}\langle\nu|i\rangle p_i\langle i|A|\nu\rangle = \sum_\nu \langle\nu|\rho A|\nu\rangle = \mathrm{Sp}(\rho A), \tag{1.4}$$

wobei

$$\rho = \sum_i |i\rangle p_i \langle i| \tag{1.5}$$

der statistische Operator oder die Dichtematrix ist, der die statistische Gesamtheit beschreibt. Im allgemeinen kann man aus ρ nicht mehr auf die Zustände $|i\rangle$ und die Wahrscheinlichkeiten p_i zurückschließen.
Wir betrachten nun einige Eigenschaften von ρ: α) ρ ist hermitesch,

$$\rho^\dagger = \rho, \tag{1.6}$$

da die Wahrscheinlichkeiten p_i reell sind. β) Die Spur von ρ ist eins,

$$\mathrm{Sp}(\rho) = \sum_{i,\nu}\langle\nu|i\rangle p_i\langle i|\nu\rangle = \sum_i p_i \underbrace{\sum_\nu \langle i|\nu\rangle\langle\nu|i\rangle}_{\langle i|i\rangle=1} = \sum_i p_i = 1, \tag{1.7}$$

da die Summe der Wahrscheinlichkeiten eins ist. γ) ρ ist positiv semi-definit. Das heißt für jeden Zustand $|a\rangle$ gilt

$$\langle a|\rho|a\rangle = \sum_i \langle a|i\rangle p_i\langle i|a\rangle = \sum_i p_i |\langle a|i\rangle|^2 \ge 0, \tag{1.8}$$

da $p_i \ge 0$.

Da ρ hermitesch ist, lässt es sich diagonalisieren, das heißt es gibt eine orthonormale Basis $\{|n\rangle\}$, für die

$$\rho = \sum_n |n\rangle \rho_n \langle n| \tag{1.9}$$

gilt, wobei aus β) $\sum_n \rho_n = 1$ und aus γ) $0 \leq \rho_n \leq 1$ folgt.
Besteht das Ensemble nur aus einem reinen Zustand, so gilt

$$\rho_n = \begin{cases} 1 & \text{für ein } n, \\ 0 & \text{für alle anderen } n. \end{cases} \tag{1.10}$$

Beispiel Das Ensemble bestehe aus Neutronen, deren Spins mit Wahrscheinlichkeit p_1 in $+z$-Richtung und mit Wahrscheinlichkeit p_2 in $+x$-Richtung ausgerichtet sind, $p_1 + p_2 = 1$. Mit

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{1.11}$$

findet man aus $\sigma_z|+z\rangle = +|+z\rangle$ und $\sigma_x|+x\rangle = +|+x\rangle$

$$|+z\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \langle +z| = |+z\rangle^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad |+x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \langle +x| = |+x\rangle^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} \tag{1.12}$$

und damit

$$\rho = p_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} + p_2 \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 + \frac{p_2}{2} & \frac{p_2}{2} \\ \frac{p_2}{2} & \frac{p_2}{2} \end{pmatrix}. \tag{1.13}$$

Wir beobachten

$$\mathrm{Sp}\rho = p_1 + p_2 = 1 \tag{1.14}$$

und finden die Eigenwerte

$$\rho_{1,2} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{1}{2} p_1 p_2}. \tag{1.15}$$

1.b Verkürzte Dichtematrix

Häufig hat man es mit einer Situation zu tun, in der ein System aus zwei Teilsystemen besteht, die durch vollständige orthonormierte Basen $|\nu_1\rangle$, $|\nu_2\rangle$ beschrieben werden. Dabei können die beiden Teilsysteme eines untersuchten Gesamtsystems sein oder das Teilsystem 1 wird untersucht, das mit dem Teilsystem 2 in Wechselwirkung stand oder steht. Die Hibertraum-Vektoren $|\nu_1, \nu_2\rangle$ (direktes Produkt) bilden dann eine vollständige orthonormierte Basis des Gesamtsystems. Es sei ρ die Dichtematrix des Gesamtsystems und A_1 ein Operator im ersten Untersystem. Dann ist

$$\langle A_1 \rangle = \sum_{\nu_1, \nu_2} \langle \nu_1, \nu_2 | \rho A_1 | \nu_1, \nu_2 \rangle = \sum_{\nu_1, \nu_2, \mu_1, \mu_2} \langle \nu_1, \nu_2 | \rho | \mu_1, \mu_2 \rangle \langle \mu_1, \mu_2 | A_1 | \nu_1, \nu_2 \rangle. \tag{1.16}$$

Der Operator A_1 wirkt nur im Teilsystem 1; im Teilsystem 2 lässt er alles unverändert wirkt also wie der Eins-Operator $\mathbb{1}_2$,

$$\langle \mu_1, \mu_2 | A_1 | \nu_1, \nu_2 \rangle = \langle \mu_1, \mu_2 | A_1 \mathbb{1}_2 | \nu_1, \nu_2 \rangle = \langle \mu_1 | A_1 | \nu_1 \rangle \langle \mu_2 | \mathbb{1}_2 | \nu_2 \rangle = \langle \mu_1 | A_1 | \nu_1 \rangle \delta_{\mu_2, \nu_2}. \tag{1.17}$$

Daher können wir

$$\langle A_1 \rangle = \sum_{\nu_1, \nu_2, \mu_1} \langle \mu_1 | A_1 | \nu_1 \rangle \langle \nu_1, \nu_2 | \rho | \mu_1, \nu_2 \rangle = \sum_{\nu_1, \mu_1} \langle \nu_1 | \rho_1 | \mu_1 \rangle \langle \mu_1 | A_1 | \nu_1 \rangle = \mathrm{Sp}_1(\rho_1 A_1) \tag{1.18}$$

mit der reduzierten Dichtematrix ρ_1 schreiben, definiert durch

$$\langle \nu_1 | \rho_1 | \mu_1 \rangle = \sum_{\nu_2} \langle \nu_1, \nu_2 | \rho | \mu_1, \nu_2 \rangle. \tag{1.19}$$

Man bildet also die Spur über das Teilsystem 2 und schreibt auch

$$\rho_1 = \mathrm{Sp}_2\rho = \sum_{\nu_1,\mu_1} |\nu_1\rangle \sum_{\nu_2} \langle \nu_1, \nu_2|\rho|\mu_1, \nu_2\rangle\langle\mu_1|. \tag{1.20}$$

Im allgemeinen ist ρ_1 auch dann ein Gemisch, wenn ρ einem reinen Zustand entspricht. **Beispiel:** Zwei Elektronen haben Gesamtspin 0,

$$|\chi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \tag{1.21}$$

$$\rho = |\chi\rangle\langle\chi| = \frac{1}{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)(\langle\uparrow\downarrow| - \langle\downarrow\uparrow|), \tag{1.22}$$

$$\rho_1 = \frac{1}{2}|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + \frac{1}{2}|\downarrow\rangle\langle\downarrow|. \tag{1.23}$$

Beide Eigenwerte von ρ_1 sind 1/2; es handelt sich um ein Gemisch.

1.c von-Neumann-Gleichung

Im allgemeinen ist ρ eine Funktion der Zeit t. Wir leiten nun die Bewegungsgleichung her. Ausgehend von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}|i\rangle}{\mathrm{d}t} = H|i\rangle \leftrightarrow \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi_i(x,t)}{\partial t} = H\psi_i(x,t) \tag{1.24}$$

und ihrem hermitesch Adjungierten

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\langle i|}{\mathrm{d}t} = \langle i|H. \tag{1.25}$$

erhalten wir

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}\hbar\sum_i p_i\frac{\mathrm{d}|i\rangle\langle i|}{\mathrm{d}t} = \sum_i p_i(H|i\rangle\langle i| - |i\rangle\langle i|H) = [H,\rho]. \tag{1.26}$$

Dies ist die von-Neumann-Gleichung.

Stationäre Gesamtheiten Unter einer stationären Gesamtheit versteht man ein Ensemble, das zeitlich konstant ist, also der Bedingung

$$\dot{\rho} = 0, \text{ das heißt } [H,\rho] = 0 \tag{1.27}$$

genügt. In der Energie-Darstellung, das heißt in einer Basis von Zuständen, die Eigenzustände zum Hamilton-Operator sind, $H|n\rangle = E_n|n\rangle$, folgt aus

$$\langle m|H\rho - \rho H|n\rangle = 0 \tag{1.28}$$

die Bedingung

$$(E_m - E_n)\rho_{m,n} = 0, \tag{1.29}$$

d.h. $\rho_{m,n}$ verschwindet, falls $E_m \neq E_n$. Falls keine Entartung vorliegt, kann man

$$\rho = \sum_n \rho(E_n)|n\rangle\langle n| \tag{1.30}$$

schreiben.

2 Gesamtheiten der klassischen Mechanik

2.a Verteilungsfunktion

In der klassischen Mechanik ist ein System definiert durch die Impuls- und Lagekoordinaten seiner N Teilchen,

$$(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, ...\mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ...\mathbf{x}_N). \tag{2.1}$$

Diese Koordinaten spannen den $6N$-dimensionalen Konfigurationsraum (Phasenraum, Γ-Raum) auf. Es sei nun

$$\rho(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, ...\mathbf{x}_N)\mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x \tag{2.2}$$

die Wahrscheinlichkeit, ein System im Volumenelement $\mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x$ um $(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{x}_N)$ anzutreffen. Der Erwartungswert einer Funktion $A(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{x}_N)$ ist dann gegeben durch

$$\langle A(\mathbf{p}, \mathbf{x})\rangle = \int \mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x\,\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x})A(\mathbf{p}, \mathbf{x}). \tag{2.3}$$

Die Verteilungsfunktion ρ hat die Eigenschaften

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \geq 0, \quad \int \mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x\,\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = 1. \tag{2.4}$$

2.b Liouville-Gleichung und Liouville-Satz

Die Verteilungs-Funktion ist eine Funktion der Zeit, $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}, t)$. Ein einzelnes System wird durch einen Punkt im Γ-Raum beschrieben, der seine Koordinaten als Funktion der Zeit verändert. Da die Anzahl der Systeme erhalten bleibt, gilt eine Kontinuitätsgleichung im Phasenraum. Kontinuitätsgleichungen haben die Form $\frac{\partial\rho}{\partial t} + \mathrm{div}\,(\rho\mathbf{v}) = 0$. Im Phasenraum sind sowohl die Zeitableitungen von $\mathbf{x}$ wie auch $\mathbf{p}$ "Geschwindigkeiten $\mathbf{v}$". Daher lautet die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i,\alpha}\frac{\partial}{\partial x_{i\alpha}}(\rho\dot{x}_{i\alpha}) + \sum_{i,\alpha}\frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}}(\rho\dot{p}_{i\alpha}) = 0. \tag{2.5}$$

Dabei numeriert i die Teilchen und α die kartesischen Komponenten der Vektoren. Wir wollen nun die substantielle (=totale) Ableitung von ρ betrachten, das heißt, wir verfolgen, wie sich ρ verändert, wenn wir uns mit dem entsprechenden Punkt im Phasenraum bewegen,

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\rho(\mathbf{p}(t), \mathbf{x}(t), t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i,\alpha}\dot{x}_{i\alpha}\frac{\partial\rho}{\partial x_{i\alpha}} + \sum_{i,\alpha}\dot{p}_{i\alpha}\frac{\partial\rho}{\partial p_{i\alpha}}. \tag{2.6}$$

Drücken wir die partielle Ableitung $\frac{\partial\rho}{\partial t}$ durch die Kontinuitätsgleichung aus, so bleibt

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} + \sum_{i,\alpha}\left(\frac{\partial\dot{x}_{i\alpha}}{\partial x_{i\alpha}} + \frac{\partial\dot{p}_{i\alpha}}{\partial p_{i\alpha}}\right)\rho = 0. \tag{2.7}$$

Nun ist

$$\dot{x}_{i\alpha} = \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}, \quad \dot{p}_{i\alpha} = -\frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}}. \tag{2.8}$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial\dot{x}_{i\alpha}}{\partial x_{i\alpha}} + \frac{\partial\dot{p}_{i\alpha}}{\partial p_{i\alpha}} = \frac{\partial^2 H}{\partial x_{i\alpha}\partial p_{i\alpha}} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_{i\alpha}\partial x_{i\alpha}} = 0 \tag{2.9}$$

und damit der Liouville-Satz

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = 0. \tag{2.10}$$

Folgerung Ein System $\mathbf{p}_0$, $\mathbf{x}_0$ zur Zeit t_0 gehe in das System $\mathbf{p}$, $\mathbf{x}$ zur Zeit t über. Da die Dichte im Phasenraum erhalten bleibt, bleibt auch das Volumenelement erhalten,

$$\frac{\partial(\mathbf{p},\mathbf{x})}{\partial(\mathbf{p}_0,\mathbf{x}_0)} = 1. \tag{2.11}$$

Wir bestimmen noch die partielle Ableitung von ρ,

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} - \sum_{i\alpha} \dot{x}_{i\alpha}\frac{\partial\rho}{\partial x_{i\alpha}} - \sum_{i\alpha} \dot{p}_{i\alpha}\frac{\partial\rho}{\partial p_{i\alpha}} = -\sum_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}\frac{\partial\rho}{\partial x_{i\alpha}} + \sum_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}}\frac{\partial\rho}{\partial p_{i\alpha}} = -\{\rho, H\}, \tag{2.12}$$

wobei $\{\rho, H\}$ die Poisson-Klammer von ρ mit H ist.
Stationäre Gesamtheit Für diese gilt auch wieder $\dot{\rho} = 0$. Falls ρ nur von Erhaltungsgrößen abhängt, ist es stationär, $\rho = \rho(H, \mathbf{P}, \mathbf{L}, N)$. Da sich das System in der Regel (in nicht drehsymmetrischen) Gefäßen befindet, sind $\mathbf{P}$ und $\mathbf{L}$ in der Regel keine Erhaltungsgrößen, $\rho = \rho(H, N)$.

3 Wahrscheinlichkeiten, Korrelationen und Schwankungen

3.a Wahrscheinlichkeit und Schwankung

Neben dem Erwartungswert einer Observablen A interessiert auch deren Schwankungsquadrat

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \tag{3.1}$$

Die Größe ΔA gibt an, wie sehr ein Messwert a von A für ein System vom Mittelwert $\langle A \rangle$ abweicht, $a = \langle A \rangle \pm \Delta A$. Dieses ΔA wird auch als Standard-Abweichung bezeichnet. Ist ΔA vernachlässigbar klein, so gibt $\langle A \rangle$ den zu erwartenden Messwert an.
Wir definieren nun eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für A,

$$w_A(a) = \langle \delta(a - A) \rangle = \mathrm{Sp}(\rho \delta(a - A)). \tag{3.2}$$

Dabei ist die Operator-wertige Funktion eines Operators folgendermassen zu verstehen: Es sei A ausgedrückt durch seine Eigenzustände $|i\rangle$

$$A = \sum_i |i\rangle a_i \langle i|. \tag{3.3}$$

Dann ist eine Funktion $f(A)$ definiert als

$$f(A) = \sum_i |i\rangle f(a_i) \langle i|. \tag{3.4}$$

Man überzeugt sich, dass diese Definition in Übereinstimmung mit den vier Grundrechenarten und der Taylor- und Laurent-Entwicklung ist. Die obige Definition stellt eine Erweiterung dar, wenn eine solche Entwicklung nicht möglich ist. Für die δ-Funktion schreiben wir dann dementsprechend

$$\delta(a - A) = \sum_i |i\rangle \delta(a - a_i) \langle i|. \tag{3.5}$$

Die Wahrscheinlichkeits-Verteilung ergibt sich dann zu

$$w_A(a) = \langle \delta(a - A) \rangle = \mathrm{Sp}(\rho \sum_i |i\rangle \delta(a - a_i) \langle i|) = \sum_i \langle i|\rho|i\rangle \delta(a - a_i). \tag{3.6}$$

Daraus folgt dann

$$\begin{aligned} \langle f(A) \rangle &= \sum_i f(a_i) \langle |i\rangle\langle i| \rangle = \sum_i f(a_i) \mathrm{Sp}(\rho |i\rangle\langle i|) = \sum_i f(a_i) \langle i|\rho|i\rangle \\ &= \int \mathrm{d}a f(a) \sum_i \delta(a - a_i) \langle i|\rho|i\rangle = \int \mathrm{d}a f(a) w_A(a). \end{aligned} \tag{3.7}$$

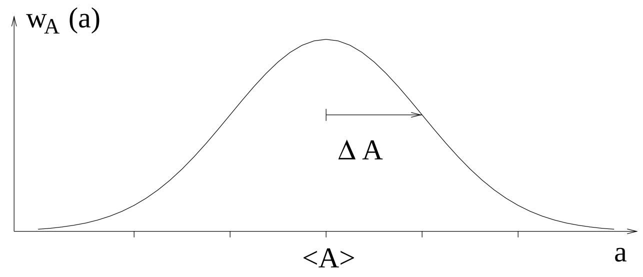
Hieraus ergibt sich dann unmittelbar

$$\int \mathrm{d}a\, w_A(a) = 1, \tag{3.8}$$

$$\int \mathrm{d}a\, a w_A(a) = \langle A \rangle, \tag{3.9}$$

$$\int \mathrm{d}a\, (a - \langle A \rangle)^2 w_A(a) = (\Delta A)^2. \tag{3.10}$$

Die halbe Breite der Verteilung ist etwa ΔA.
Beispiel: Gauss-Verteilung



Falls das Spektrum von A diskret ist, ersetzt man zweckmässigerweise die Distribution $\delta(a-A)$ durch das Kronecker-Delta

$$\delta_{a,A} = \sum_i \delta_{a,a_i} |i\rangle\langle i| \tag{3.11}$$

und das Integral durch die Summe

$$\begin{aligned} w_A(a) &= \mathrm{Sp}(\rho\delta_{a,A}) = \sum_i \delta_{a,a_i} \langle i|\rho|i\rangle, & (3.12)\\ \langle f(A)\rangle &= \sum_a w_A(a) f(a). & (3.13) \end{aligned}$$

Für die klassische statistische Mechanik gilt entsprechend

$$w_A(a) = \langle\delta(a-A)\rangle = \int \mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x\,\rho(\mathbf{p},\mathbf{x})\delta(a-A(\mathbf{p},\mathbf{x})). \tag{3.14}$$

Dies entspricht der Integration auf der Schale, auf der $a = A(\mathbf{p},\mathbf{x})$ ist.

3.b Korrelationen

Neben den Schwankungen einer Größe A interessieren oft Korrelationen zwischen mehreren Messgrößen A und B. Falls A und B kommutieren, ist ihre Korrelation definiert als

$$K_{A,B} = \langle (A - \langle A\rangle)(B - \langle B\rangle)\rangle = \langle AB\rangle - \langle A\rangle\langle B\rangle. \tag{3.15}$$

Falls $K_{A,B} \neq 0$, nennt man A und B korreliert.
Man kann auch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung angeben,

$$w_{A,B}(a,b) = \langle\delta(a-A)\delta(b-B)\rangle = \mathrm{Sp}(\rho\delta(a-A)\delta(b-B)) = \sum_i \langle i|\rho|i\rangle\delta(a-a_i)\delta(b-b_i) \tag{3.16}$$

für Eigenzustände $|i\rangle$ zu A und B. Damit folgt dann

$$\langle f(A,B)\rangle = \int \mathrm{d}a\,\mathrm{d}b\,w_{A,B}(a,b) f(a,b), \tag{3.17}$$

z.B.

$$\langle AB\rangle = \int \mathrm{d}a\,\mathrm{d}b\,w_{A,B}(a,b)ab. \tag{3.18}$$

Es gilt

$$\int \mathrm{d}b\,w_{A,B}(a,b) = w_A(a). \tag{3.19}$$

Falls $w_{A,B}(a,b) = w_A(a)w_B(b)$, heißen A und B statistisch unabhängig. Dann ist

$$\langle AB\rangle = \int \mathrm{d}a\,\mathrm{d}b\,ab w_{A,B}(a,b) = \int \mathrm{d}a\,w_A(a)\int \mathrm{d}b\,w_B(b) = \langle A\rangle\langle B\rangle, \tag{3.20}$$

also $K_{A,B} = 0$. Jedoch folgt aus $K_{A,B} = 0$ nicht notwendig die statistische Unabhängigkeit. Für klassische Systeme führt man analog die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$w_{A,B}(a,b) = \int \mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x\,\rho(\mathbf{p},\mathbf{x})\delta(a-A(\mathbf{p},\mathbf{x}))\delta(b-B(\mathbf{p},\mathbf{x})) \tag{3.21}$$

ein.

3.c Schwankungen im thermodynamischen Limes

Häufig hat man es in der statistischen Mechanik mit Dichten und deren Volumenintegral zu tun,

$$A = \int \mathrm{d}^3 r \hat{a}(r), \tag{3.22}$$

z.B. Teilchendichte, Energiedichte, Magnetisierung etc. Das Schwankungsquadrat dieser Größen ist

$$\begin{aligned}
(\Delta A)^2 &= \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' (\langle \hat{a}(r)\hat{a}(r')\rangle - \langle \hat{a}(r)\rangle\langle \hat{a}(r')\rangle) \\
&= \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' \langle (\hat{a}(r) - \langle \hat{a}(r)\rangle)(\hat{a}(r') - \langle \hat{a}(r')\rangle)\rangle \\
&= \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' K_{\hat{a}(r),\hat{a}(r')} = \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' K_{\hat{a}\hat{a}}(r, r').
\end{aligned} \tag{3.23}$$

Für makroskopische Größen haben diese Korrelationen meist eine endliche Reichweite. Messungen an weit von einander entfernten Orten sind dann statistisch unabhängig. Die Reichweite der Korrelation ist häufig von der Größenordnung der mikroskopischen Wechselwirkung (Ausnahmen: Kontinuierliche Phasenübergänge, langreichweitige Ordnung bei gebrochener Symmetrie). Dann ist $(\Delta A)^2$ von der Größenordnung des Volumens, wenn wir verwenden, dass K vielfach nur vom Abstand abhängt, $K_{\hat{a},\hat{a}}(r, r') = K_{\hat{a},\hat{a}}(r - r', 0)$.

$$(\Delta A)^2 = \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' K_{\hat{a},\hat{a}}(r - r', 0) = V \int \mathrm{d}^3 r K_{\hat{a},\hat{a}}(r, 0). \tag{3.24}$$

Da $\langle A\rangle$ als Volumenintegral ebenfalls proportional zum Volumen V ist, folgt

$$\frac{\Delta A}{\langle A\rangle} \propto \frac{\sqrt{V}}{V} = \frac{1}{\sqrt{V}}. \tag{3.25}$$

Für große Systeme werden damit die Fluktuationen vernachlässigbar klein und $\langle A\rangle$ stimmt mit dem gemessenen praktisch immer überein.

3.d Beispiel: Magnetische Momente

Wir betrachten N magnetische Momente μ_i, die statistisch unabhängig sind. Es sei $\mu_i = +\mu$ mit Wahrscheinlichkeit p_1, $\mu_i = -\mu$ mit Wahrscheinlichkeit p_2, $p_1 + p_2 = 1$. Dann folgt für das Gesamtmoment

$$\langle M\rangle = \sum_{i=1} \langle \mu_i\rangle = \sum_i (p_1 - p_2)\mu = N(p_1 - p_2)\mu. \tag{3.26}$$

und für das Schwankungsquadrat

$$(\Delta M)^2 = \langle (M - \langle M\rangle)(M - \langle M\rangle)\rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \langle (\mu_i - \langle \mu_i\rangle)(\mu_j - \langle \mu_j\rangle)\rangle. \tag{3.27}$$

Berücksichtigt man nun, dass die Momente statistisch unabhängig voneinander ausgerichtet sind, dann verschwinden in der Summe alle Beiträge für $i \neq j$ und es bleibt

$$(\Delta M)^2 = \sum_{i=1}^{N} \langle (\mu_i - \langle \mu_i\rangle)^2\rangle = \sum_{i=1}^{N} (\langle \mu_i^2\rangle - \langle \mu_i\rangle^2) = \sum_i (\mu^2 - \mu^2 (p_1 - p_2)^2) = 4N\mu^2 p_1 p_2, \tag{3.28}$$

da $(p_1 - p_2)^2 = (p_1 + p_2)^2 - 4p_1p_2 = 1 - 4p_1p_2$. Damit folgt dann auch

$$\frac{\Delta M}{\langle M\rangle} = \frac{2\sqrt{p_1 p_2}}{\sqrt{N}(p_1 - p_2)}. \tag{3.29}$$

Wahrscheinlichkeitsverteilung Wir betrachten noch die Wahrscheinlichkeitsverteilung. Es sei $w_{N_\uparrow}(n)$ die Wahrscheinlichkeit, dass genau n der insgesamt N Momente nach oben ausgerichtet sind,

$$w(n) = p_1^n p_2^{N-n} W. \tag{3.30}$$

Dabei gibt W an, wieviele Mengen von n Momenten man aus N Momenten herausgreifen kann,

$$W = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \tag{3.31}$$

Für große N kann man die Stirling-Formel (A.5) für n Fakultät $n! \approx (n/e)^n \sqrt{2\pi n}$ verwenden. Dann folgt

$$w(n) = \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} \left(\frac{p_1 N}{n}\right)^n \left(\frac{p_2 N}{N-n}\right)^{N-n}. \tag{3.32}$$

Uns interessiert $w(n)$ in der Nähe des Maximums. Wir entwickeln daher n um seinen Mittelwert $p_1 N$ und setzen $n = p_1 N + \nu$, $N - n = p_2 N - \nu$

$$w(n) = \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} \underbrace{\left(1 + \frac{\nu}{p_1 N}\right)^{-p_1 N - \nu} \left(1 - \frac{\nu}{p_2 N}\right)^{-p_2 N + \nu}}_{g}. \tag{3.33}$$

und entwickeln $\ln g$ nach ν. Wir finden

$$\begin{aligned}
\ln g &= (-p_1 N - \nu) \ln(1 + \frac{\nu}{p_1 N}) + (-p_2 N + \nu) \ln(1 - \frac{\nu}{p_2 N}) \\
&= (-p_1 N - \nu) \left(\frac{\nu}{p_1 N} - \frac{\nu^2}{2 p_1^2 N^2} + \frac{\nu^3}{3 p_1^3 N^3} - ...\right) \\
&+ (-p_2 N + \nu) \left(-\frac{\nu}{p_2 N} - \frac{\nu^2}{2 p_2^2 N^2} - \frac{\nu^3}{3 p_2^3 N^3} - ...\right) && (3.34) \\
&= 0 \cdot \nu - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{p_1 N} + \frac{1}{p_2 N}\right) \nu^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{1}{p_1^2 N^2} - \frac{1}{p_2^2 N^2}\right) \nu^3 + ... + \frac{...\nu^k}{N^{k-1}} + ... && (3.35)
\end{aligned}$$

Falls $\nu = O(N^{1/2})$, dann ist der ν^2/N Beitrag von der Ordnung $O(N^0)$. Der nächste $\nu^3/N^2 = O(N^{-1/2})$ und die höheren $\nu^k/N^{k-1} = O(N^{1-k/2})$ mit $k \geq 4$. Diese werden für große N vernachlässigbar klein und man erhält in diesem Limes die Gauss-verteilung

$$w(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi p_1 p_2 N}} \exp\left(-\frac{\nu^2}{2 p_1 p_2 N}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi p_1 p_2 N}} \exp\left(-\frac{(n - N p_1)^2}{2 p_1 p_2 N}\right). \tag{3.36}$$

B Gleichgewichtsgesamtheiten

4 Mikrokanonische Gesamtheit (klassisch)

4.a Beschreibung der Gesamtheit

Wir betrachten ein klassisches System mit vorgegebener Teilchenzahl N in einem Volumen V. Die Energie des Systems liege zwischen $E - \Delta$ und E. Weitere Information über den Zustand des Systems sei nicht bekannt. Wegen dieser fehlenden Information ersetzen wir das System durch ein Ensemble mit konstanter Verteilungsfunktion ρ_0 in diesem Energieintervall (Gleichverteilung).
Dem liegt die Idee Scharmittel gleich Zeitmittel zu Grunde. Das heißt, dass im Laufe einer hinreichend langen Zeit alle Bereiche dieser Energieschale so durchlaufen werden, dass das Zeitmittel von Beobachtungsgrößen mit dem Scharmittel, das heißt dem Mittel über die Schar aller Zustände übereinstimmt. Dieses wäre allerdings zu zeigen.
Wir setzen daher

$$\rho(H) = \begin{cases} \rho_0 & E - \Delta < H \leq E, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \tag{4.1}$$

Dieses mikrokanonische Ensemble ist ein stationäres Ensemble.
Das Phasenraumvolumen für die Zustände mit Energie $H \leq E$ beträgt

$$\Phi(E) = \int \mathrm{d}^{3N}x \mathrm{d}^{3N}p \Theta(E - H) \tag{4.2}$$

mit der bekannten Heavyside-Stufenfunktion

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x \geq 0 \end{cases} . \tag{4.3}$$

Wir haben hier etwas willkürlich $\Theta(0) = 1$ gesetzt, da wir die Zustände der Energie $H = E$ mitnehmen wollen.
Für die Konstante ρ_0 erhalten wir dann

$$\int \mathrm{d}^{3N}x \mathrm{d}^{3N}p \rho(H) = \rho_0(\Phi(E) - \Phi(E - \Delta)) = 1, \tag{4.4}$$

also

$$\rho_0 = \frac{1}{\Phi(E) - \Phi(E - \Delta)}. \tag{4.5}$$

Verlangen wir exakt $H = E$, so führen wir den Limes $\Delta \to 0$ durch und erhalten $\rho(H) = c\delta(E - H)$ mit

$$\int \mathrm{d}^{3N}x \mathrm{d}^{3N}p c\delta(E - H) = c \int \mathrm{d}^{3N}x \mathrm{d}^{3N}p \frac{\partial\Theta(E - H)}{\partial E} = c\frac{\partial\Phi(E)}{\partial E} = 1, \tag{4.6}$$

also

$$\rho = \left(\frac{\partial\Phi(E, V)}{\partial E}\right)^{-1} \delta(E - H). \tag{4.7}$$

4.b Einatomiges ideales Gas

Wir betrachten ein einatomiges ideales Gas. Der Hamilton-Operator besteht nur aus der kinetischen Energie

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N} p_i^2. \tag{4.8}$$

Für das Phasenraum-Volumen erhalten wir

$$\begin{aligned}
\Phi(E) &= \int \mathrm{d}^{3N}x\mathrm{d}^{3N}p\Theta(E-H) = V^N \int \mathrm{d}^{3N}p\Theta(2mE - \sum_i p_i^2) && (4.9)\\
&= V^N \times \text{Volumen der } 3N\text{-dimensionalen Kugel vom Radius } \sqrt{2mE} && (4.10)\\
&= V^N \Omega_{3N} \int_0^{\sqrt{2mE}} p^{3N-1}\mathrm{d}p = V^N \frac{\Omega_{3N}}{3N}(2mE)^{3N/2}, && (4.11)
\end{aligned}$$

wobei Ω_{3N} der volle Raumwinkel in $3N$ Dimensionen ist oder gleichbedeutend die Oberfläche der $3N$-dimensionalen Einheitskugel, das heißt der $3N$-dimensionalen Kugel mit Radius 1.
Diesen Raumwinkel können wir bestimmen, indem wir das folgende Integral auf zwei Arten auswerten

$$\begin{aligned}
\int \mathrm{d}^d\alpha \mathrm{e}^{-\alpha_1^2-\ldots-\alpha_d^2} &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\alpha_1 \mathrm{e}^{-\alpha_1^2}\right)^d = \pi^{d/2} && (4.12)\\
&= \Omega_d \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\alpha^2}\alpha^{d-1}\mathrm{d}\alpha = \frac{\Omega_d}{2}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\alpha^2}\left(\alpha^2\right)^{d/2-1}\mathrm{d}\alpha^2 = \frac{\Omega_d}{2}\left(\frac{d}{2}-1\right)! && (4.13)
\end{aligned}$$

Dabei schreibe ich vielfach $a!$ ("a Fakultät") auch für nicht ganzzahliges a, meine dabei aber stets $a! = \Gamma(a+1)$. Damit erhält man

$$\Omega_d = \frac{2\pi^{d/2}}{(\frac{d}{2}-1)!}. \tag{4.14}$$

Für $d=1$ erhält man mit $(-\frac{1}{2})! = \Gamma(\frac{1}{2}) = \pi^{1/2}$ das Ergebnis $\Omega_1 = 2$. Dies ist die Anzahl der Endpunkte der Strecke von -1 bis 1. Für $d=2$ hat man $0! = \Gamma(1) = 1$ und damit $\Omega_2 = 2\pi$, den Umfang des Einheitskreises und für $d=3$ erhält man $(\frac{1}{2})! = \frac{1}{2}(-\frac{1}{2})! = \pi^{1/2}/2$ und damit den dreidimensionalen Raumwinkel $\Omega_3 = 4\pi$.
Das sich ergebende Phasenraumvolumen

$$\Phi(E) = \frac{V^N(2mE)^{3N/2}\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \tag{4.15}$$

wächst als Funktion der Energie E extrem rasch an. Aus diesem Grund haben wir in (4.1) die Grenzen als E und $E-\Delta$ gewählt und nicht etwa $E+\Delta$ und E, da das Ergebnis stärker von der oberen als der unteren Grenze abhängt. Daher setzt man oft auch $\Delta = \infty$ und erhält damit ein Ergebnis, das Δ nicht mehr enthält. Man sagt auch: Fast das ganze Phasenraumvolumen ist in der Energieschale.
Man kann aber auch die Energieschale $H = E$ (4.7) wählen, also $\Delta = 0$. Dann erhalten wir für die Normierungskonstante c

$$\frac{1}{c} = \frac{\partial\Phi(E,V)}{\partial E} = \frac{V^N(2mE)^{3N/2-1}\pi^{3N/2}2m}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!.}. \tag{4.16}$$

Wir werden nach Bedarf die eine oder andere Möglichkeit wählen.

5 Maxwell-Verteilung und Zustandsgleichung des idealen klassischen einatomigen Gases

5.a Maxwell-Verteilung

Wir stellen nun die Frage: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, $w_{\mathbf{p}_1}(\mathbf{p}_1)\mathrm{d}^3p_1$, das Atom # 1 im Impuls-Intervall $p_{1x}..p_{1x}+\mathrm{d}p_{1x}$, $p_{1y}..p_{1y}+\mathrm{d}p_{1y}$, $p_{1z}..p_{1z}+\mathrm{d}p_{1z}$ anzutreffen? Dazu berechnen wir

$$w(\mathbf{p}_1) = \int \rho(p,x)\mathrm{d}^3p_2...\mathrm{d}^3p_N\mathrm{d}^3x_1...\mathrm{d}^3x_N \tag{5.1}$$

mit

$$\rho(p,x) = \frac{1}{\frac{\partial\Phi}{\partial E}}\delta(E-H). \tag{5.2}$$

Wir führen jetzt die Hamilton-Funktion H' und die Energie E' für die $N-1$ übrigen Atome ein,

$$H' = \frac{1}{2m}(p_2^2+...p_N^2), \quad E' = E - \frac{1}{2m}p_1^2, \quad E-H = E'-H' \tag{5.3}$$

und erhalten

$$\begin{aligned} w(\mathbf{p}_1) &= \frac{1}{\frac{\partial\Phi_N(E)}{\partial E}}\int\delta(E'-H')\mathrm{d}^3p_2...\mathrm{d}^3p_N\mathrm{d}^3x_1...\mathrm{d}^3x_N = \frac{V\frac{\partial\Phi_{N-1}(E')}{\partial E'}}{\frac{\partial\Phi_N(E)}{\partial E}} \\ &= \frac{(\frac{3}{2}N-1)!}{\pi^{3/2}(\frac{3}{2}N-\frac{5}{2})!(2mE)^{3/2}}\left(\frac{E'}{E}\right)^{\frac{3N}{2}-\frac{5}{2}}. \end{aligned} \tag{5.4}$$

Für $a \ll \frac{3N}{2}$, $b \ll \frac{3N}{2}$, $1 \ll \frac{3N}{2}$ gilt

$$\frac{(\frac{3N}{2}-a)!}{(\frac{3N}{2}-b)!} \approx \frac{(\frac{3N}{2})!}{(\frac{3N}{2})^a}\frac{(\frac{3N}{2})^b}{(\frac{3N}{2})!} = \left(\frac{3N}{2}\right)^{b-a}, \tag{5.5}$$

da in $(\frac{3N}{2}-a)!$ a Faktoren ungefähr der Größe $\frac{3N}{2}$ zu $(\frac{3N}{2})!$ fehlen, was für ganzes a unmittelbar offensichtlich ist, aber auch für nicht ganzes a gilt. Letzteres kann man zum Beispiel aus der Stirling-Formel (A.5) herleiten. Damit folgt

$$w(\mathbf{p}_1) = \left(\frac{3N}{4\pi mE}\right)^{3/2}\left(1-\frac{p_1^2}{2mE}\right)^{\frac{3N}{2}-\frac{5}{2}}. \tag{5.6}$$

Im Mittel entfällt auf ein Atom die Energie $\frac{E}{N}$. Daher ist $p_1^2 = O(\frac{2mE}{N})$. Im Limes großer N können wir daher $(1-\frac{a}{N})^{bN} = \exp(-ab)$ verwenden und erhalten

$$\left(1-\frac{p_1^2}{2mE}\right)^{\frac{3N}{2}-\frac{5}{2}} = \exp(-\frac{3N}{2}\frac{p_1^2}{2mE}), \tag{5.7}$$

wobei $(...)^{-5/2}$ für große N gegen 1 geht. Mit der Abkürzung

$$\beta = \frac{3N}{2E} \tag{5.8}$$

erhält man die Maxwell-Verteilung

$$w(\mathbf{p}_1) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2}\exp\left(-\beta\frac{p_1^2}{2m}\right). \tag{5.9}$$

Wir können hieraus zum Beispiel den Erwartungswert von p_{1x}^2 berechnen,

$$\begin{aligned}
\langle p_{1x}^2 \rangle &= \int \mathrm{d}^3 p_1 p_{1x}^2 w(\mathbf{p}_1) && (5.10)\\
&= \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2} \int \mathrm{d}p_{1x} p_{1x}^2 \exp(-\beta \frac{p_{1x}^2}{2m}) \left(\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2} \int \mathrm{d}p_{1y} \exp(-\beta \frac{p_{1y}^2}{2m})\right)^2 && (5.11)\\
&= \frac{m}{\beta} 1^2 = \frac{2mE}{3N}. && (5.12)
\end{aligned}$$

5.b Zustandsgleichung

Zur Bestimmung des Druckes P nehmen wir an, das Gas sei in einem Kasten der Länge l eingesperrt und übe auf eine Begrenzungsfläche F die Kraft K aus. Dann ergibt sich der Druck zu

$$P = \frac{\langle K \rangle}{F}. \tag{5.13}$$

Der Impulsübertrag in der Zeit t ist durch die Kraft gegeben zu $\int K \mathrm{d}t = t\langle K \rangle$. Betrachten wir ein Atom, so ist sein Impulsübertrag bei einem Stoß $2p_{1x}$ und die Zeit t, nach der das Atom erneut an die Wand stoßen wird ist $t = 2lm/p_{1x}$. Damit folgt für den Druck

$$P = N\langle \frac{2p_{1x}}{tF} \rangle = N\langle \frac{2p_{1x}p_{1x}}{2lmF} \rangle = \frac{N}{Vm} \langle p_{1x}^2 \rangle = \frac{N}{V}\frac{1}{\beta}, \tag{5.14}$$

das heißt man erhält die Zustandsgleichung

$$PV = N\frac{1}{\beta}. \tag{5.15}$$

Der Vergleich mit der bekannten Zustandsgleichung

$$PV = Nk_{\mathrm{B}}T \tag{5.16}$$

zeigt, dass die Größe β mit der Temperatur T verknüpft ist,

$$\frac{1}{\beta} = k_{\mathrm{B}}T, \tag{5.17}$$

wobei $k_{\mathrm{B}} = 1.380 \cdot 10^{-16}$erg K^{-1} die Boltzmann-Konstante ist. Die Zustandsgleichung wird auch häufig für ein Mol eines Gases angegeben. Ein Mol enthält $N_{\mathrm{mol}} = 6.025 \cdot 10^{23}$ Atome (Loschmidt-Zahl). Daraus ergibt sich die Zustandsgleichung zu

$$PV = RT \tag{5.18}$$

mit der Gaskonstanten $R = N_{\mathrm{mol}}k_{\mathrm{B}} = 8.316 \cdot 10^7$erg K^{-1}. Schließlich geben wir noch die Energie als Funktion der Temperatur unter Verwendung von (5.8) an

$$E = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T. \tag{5.19}$$

Die Boltzmann-Konstante ist ein Umrechnungsfaktor zwischen Temperatur und Energie.

6 Mikrokanonische Gesamtheit (quantenmechanisch)

6.a Gesamtheit

Wie im klassischen Fall habe das System ein festes Volumen V und feste Teilchenzahl N. Die Energie liege zwischen $E-\Delta$ und E. Das Ensemble bestehe aus allen Zuständen in diesem Energieintervall mit gleicher Wahrscheinlichkeit

$$\rho = \rho_0 \sum_{n|_{E-\Delta<E_n\le E}} |n\rangle\langle n| = \rho_0(\Theta(E-H)-\Theta(E-\Delta-H)), \tag{6.1}$$

wobei die Zustände $|n\rangle$ Eigenzustände des Hamilton-Operators sind, $H|n\rangle = E_n|n\rangle$. Die Anzahl der Zustände mit Energien E_n bis E sei

$$W_N(E) = \mathrm{Sp}(\Theta(E-H)) = \sum_n \Theta(E-E_n). \tag{6.2}$$

Aus der Normierungsbedingung $\mathrm{Sp}(\rho)=1$

$$\rho_0 \underbrace{(W_N(E)-W_N(E-\Delta))}_{W} = 1 \tag{6.3}$$

errechnet sich ρ_0,

$$\rho_0 = \frac{1}{W}. \tag{6.4}$$

Für die mikrokanonische Gesamtheit führt man die Entropie durch die Beziehung

$$W = \mathrm{e}^{S/k_\mathrm{B}}, \quad S = k_\mathrm{B}\ln W \tag{6.5}$$

ein. Dies ist der Zusammenhang zwischen Entropie und der Anzahl der möglichen Zustände nach Boltzmann, oder ausgedrückt durch ρ_0

$$S = -k_\mathrm{B}\ln\rho_0. \tag{6.6}$$

6.b Beispiel: Freies Atom im Quader

Wir betrachten *ein* freies Teilchen ($N=1$) im Quader der Kantenlängen L_1,L_2 und L_3, $0\le x\le L_1$, $0\le y\le L_2$, $0\le z\le L_3$. Dabei betrachten wir zwei Randbedingungen:
Randbedingung 1 (RB1) Die Wellenfunktion verschwinde am Rand (z.B. im unendlich tiefen Potentialtopf. Dann kann man die Lösungen in der Form

$$\psi(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{V}}\sin(k_1x)\sin(k_2y)\sin(k_3z), \quad k_\alpha = \frac{\pi n_\alpha}{L_\alpha}, \quad n_\alpha = 1,2,3,... \tag{6.7}$$

schreiben. **Randbedingung 2** (RB2) Es gelten periodische Randbedingungen

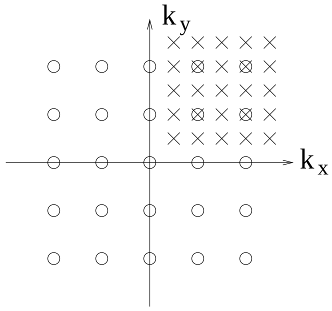
$$\psi(x,y,z) = \psi(x+L_1,y,z) = \psi(x,y+L_2,z) = \psi(x,y,z+L_3). \tag{6.8}$$

Dann können die Lösungen in der Form

$$\psi(x,y,z) = \frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad k_\alpha = \frac{2\pi n_\alpha}{L_\alpha}, \quad n_\alpha = 0,\pm1,\pm2,\pm3,... \tag{6.9}$$

geschrieben werden.

Wir betrachten nun die Dichte der Zustände im k-Raum (Impuls-Raum)



Dichte der Zustände im k-Raum. Kreuze geben die zulässigen k-Vektoren für RB1 an, die Kreise die für RB2.

Wir finden für die beiden Randbedingungen

$$\begin{aligned}
&\text{(RB1)} && \text{(RB2)} && (6.10)\\
\mathrm{d}W &= \frac{L_1 L_2 L_3}{\pi^3}\mathrm{d}^3k && \mathrm{d}W = \frac{L_1 L_2 L_3}{(2\pi)^3}\mathrm{d}^3k && (6.11)\\
&= \frac{V}{\pi^3}\mathrm{d}^3k && = \frac{V}{(2\pi)^3}\mathrm{d}^3k && (6.12)\\
&k_1 > 0, k_2 > 0, k_3 > 0. && && (6.13)\\
\Delta n_\alpha &= \frac{L_\alpha}{\pi}\Delta k_\alpha && \Delta n_\alpha = \frac{L_\alpha}{2\pi}\Delta k_\alpha && (6.14)
\end{aligned}$$

Damit erhält man für die Anzahl $W(E)$ der Zustände bis zur Energie E

$$\left.\begin{array}{ll} \text{(RB1)} & W = \frac{V}{\pi^3}\int \mathrm{d}^3k \\ \text{(RB2)} & W = \frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k \end{array}\right\} = \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{3}\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{6.15}$$

Für die Randbedingung 1 erstreckt sich das Integral über eine Achtelkugel, für die Randbedingung 2 über die ganze Kugel von Radius $(2mE/\hbar^2)^{1/2}$. Die Randbedingung 1 führt auf stehende Wellen. Beiträge mit der Komponente k_α des Wellenvektors schließen $-k_\alpha$ mit ein, so dass nur $k_\alpha > 0$ zu berücksichtigen ist. Dafür liegen die Zustände dann in jeder Richtung im **k**-Raum doppelt so dicht wie für periodische Randbedingungen. Insgesamt ergibt sich die gleiche Anzahl $W(E)$ von Zuständen. Meist arbeitet man mit periodischen Randbedingungen.

7 Vergleich zwischen quantenmechanischem und klassischem Verhalten

7.a Normierung des Phasenraumvolumens

Für *ein* freies Teilchen im Quader des Volumens V fanden wir (für $W \gg 1$)

$$W_1^{\rm qu}(E) = \frac{4\pi}{3}\frac{V(2mE)^{3/2}}{h^3}, \quad \Phi_1^{\rm cl}(E) = \frac{4\pi}{3}V(2mE)^{3/2}, \tag{7.1}$$

also den Zusammenhang

$$W_1^{\rm qu}(E) = \frac{1}{h^3}\Phi_1^{\rm cl}(E). \tag{7.2}$$

Im Allgemeinen wird es keine so einfache Beziehung zwischen $W_N^{\rm qu}$ und $\Phi_N^{\rm cl}$ geben. Es stellt sich aber die Frage, welche Beziehung zwischen $W_N^{\rm qu}$ und $\Phi_N^{\rm cl}$ besteht, wenn man in dem Grenzfall ist, in dem sich das quantenmechanische System auch in klassischer Näherung beschreiben lässt. Ist dann generell der Phasenraum $\mathrm{d}^3p\,\mathrm{d}^3x$ durch h^3 zu dividieren, womit der Phasenraum dann eine dimensionslose Zahl wird?
Wir betrachten, wie dicht ein vollständiges System von Wellenfunktionen im Phasenraum liegt und führen die Überlegung für *eine* Lagekoordinate x und *eine* Impulskoordinate p durch. Die Verallgemeinerung auf $3N$ Paare ist dann offensichtlich. Dazu teilen wir x in Intervalle der Länge x_0 ein; das n-te Intervall sei

$$nx_0 \le x \le (n+1)x_0, \quad n = 0, \pm1, \pm2, \pm3, ... \tag{7.3}$$

Eine vollständige orthonormierte Basis von Wellenfunktionen in diesem Intervall ist gegeben durch

$$\psi_{n,m}(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0}}\begin{cases} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} & \text{im Intervall} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{7.4}$$

mit $kx_0 = 2\pi m$, m ganz, das heißt

$$p = \hbar k = \frac{2\pi\hbar m}{x_0} = p_0 m, \quad p_0 = \frac{h}{x_0}. \tag{7.5}$$

Im (p,x)-Raum beansprucht eine Funktion den Raum $x_0p_0 = h$. Man findet daher im Phasenraum Φ etwa Φ/h Zustände. Für $3N$ Paare (p,x) erwartet man daher $W_N^{\rm cl}(E) = \Phi_N(E)/h^{3N}$, wobei $W_N^{\rm cl}(E)$ die Anzahl der quantenmechanischen Zustände in einer quasiklassischen Näherung ist.

7.b Ununterscheidbarkeit der Teilchen

Ein und dieselbe Sorte quantenmechanischer Teilchen sind ununterscheidbar, während klassische unterscheidbar sind. Im Phasenraum unterscheiden wir

$$p_1 = p,\ p_2 = p' \text{ und } p_1 = p',\ p_2 = p. \tag{7.6}$$

Generell sind die Zustände des Phasenraums, die durch Permutationen ineinander übergehen, quantenmechanisch ununterscheidbar. Daher ist im semiklassischen Limes Φ_N durch $N!$ zu dividieren,

$$W_N^{\rm cl}(E) = \frac{1}{h^{3N}N!}\Phi_N(E). \tag{7.7}$$

7.c Anwendung auf das ideale Gas

Wir wenden dieses Ergebnis auf das ideale Gas an

$$W_N^{\mathrm{cl}}(E) = \frac{1}{h^{3N}N!}\Phi_N(E) = \frac{V^N(2mE)^{3N/2}\pi^{3N/2}}{h^{3N}N!(\frac{3N}{2})!} = \frac{1}{\sqrt{6\pi N}}\left(\frac{V(2mE)^{3/2}\pi^{3/2}\mathrm{e}^{5/2}}{h^3N(\frac{3N}{2})^{3/2}}\right)^N \tag{7.8}$$

und führen das Volumen v pro Atom, die Energie ϵ pro Atom und die thermische de Broglie-Wellenlänge λ ein,

$$v = \frac{V}{N}, \quad \epsilon = \frac{E}{N}, \quad \lambda^2 = \frac{h^2}{\frac{4\pi}{3}m\epsilon} = \frac{h^2}{2\pi m k_{\mathrm{B}}T}. \tag{7.9}$$

Die thermische de Broglie-Wellenlänge ist die quantenmechanische Wellenlänge eines Teilchens der Energie $\frac{2\pi}{3}\epsilon = \pi k_{\mathrm{B}}T$. Dann können wir W ausdrücken durch

$$W_N^{\mathrm{cl}}(E,V) = \frac{1}{\sqrt{6\pi N}}\left(\frac{v}{\lambda^3}\mathrm{e}^{5/2}\right)^N. \tag{7.10}$$

Dies ist eine gute Näherung für ein quantenmechanisches Gas, so lange $v\lambda^{-3}\mathrm{e}^{5/2} \gg 1$, das heißt für ein dünnes heißes Gas. Die Entropie dieses Gases ergibt sich dann zu

$$S_N^{\mathrm{cl}}(E,V) = k_{\mathrm{B}}\ln W_N^{\mathrm{cl}}(E,V) = Nk_{\mathrm{B}}\ln\left(\frac{v\mathrm{e}^{5/2}}{\lambda^3}\right) - k_{\mathrm{B}}\ln(\sqrt{6\pi}N), \tag{7.11}$$

wobei für große Systeme der letzte Term gegen den vorhergehenden zu vernachlässigen ist.

8 Systeme im Wärmekontakt

Wir betrachten zwei Systeme mit Teilchenzahlen N_1, N_2 in Volumina V_1, V_2 beschrieben durch Hamilton-Operatoren H_1 und H_2, die in Wechselwirkung $H_{1,2}$ miteinander stehen. Das Gesamtsystem wird beschrieben durch

$$H = H_1 + H_2 + H_{1,2}. \tag{8.1}$$

Die Wechselwirkung erlaube einen Austausch der Energie zwischen den beiden Einzelsystemen. Wir nehmen jedoch an, dass der Beitrag $H_{1,2}$ zur Energie des Gesamtsystems vernachlässigbar sei. Die Maximalenergie des Gesamtsystems sei E und wir fragen nach der Zahl der Eigenwerte $E_n \leq E$ beziehungsweise im klassischen Fall nach dem entsprechend normierten Phasen-Raum des Gesamtsystems,

$$\text{quantenmechanisch} \qquad W(E) = \mathrm{Sp}\Theta(E - H) \tag{8.2}$$

$$\text{klassisch} \qquad W(E) = \frac{1}{N_1!N_2!h^{3N_1+3N_2}} \int \mathrm{d}^{3N_1+3N_2}p\, \mathrm{d}^{3N_1+3N_2}x\, \Theta(E - H). \tag{8.3}$$

Im quasiklassischen Fall gehen wir davon aus, dass wir zwischen den N_1 Teilchen im Volumen V_1 und den N_2 Teilchen im Volumen V_2 unterscheiden können. Unter Vernachlässigung von $H_{1,2}$ erhalten wir dann

$$\Theta(E - H) = \Theta(E - H_1 - H_2) = \int \mathrm{d}E_1 \int \mathrm{d}E_2 \Theta(E - E_1 - E_2)\delta(E_1 - H_1)\delta(E_2 - H_2). \tag{8.4}$$

Im quantenmechanischen Fall erhalten wir

$$\mathrm{Sp}\delta(E_1 - H_1)\delta(E_2 - H_2) = \mathrm{Sp}_1\delta(E_1 - H_1)\mathrm{Sp}_2\delta(E_2 - H_2) = \frac{\partial W_1(E_1)}{\partial E_1}\frac{\partial W_2(E_2)}{\partial E_2}. \tag{8.5}$$

Dabei sind Sp_1 und Sp_2 die Spuren in den Hilberträumen der Teilsysteme 1 und 2. Die Ableitungen

$$\frac{\partial W_i(E_i)}{\partial E_i} = \omega_i(E_i) \tag{8.6}$$

sind die Dichten der (N_i-Teilchen-)Zustände pro Energie. Damit folgt

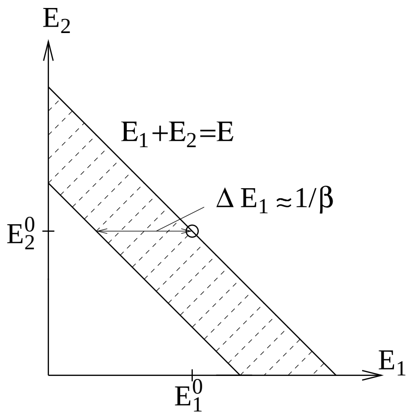
$$W(E) = \int \mathrm{d}E_1 \mathrm{d}E_2 \Theta(E - E_1 - E_2)\omega_1(E_1)\omega_2(E_2). \tag{8.7}$$

Der gleiche Ausdruck ergibt sich auch im klassischen Fall mit

$$\omega_i(E_i) = \frac{1}{N_i!h^{3N_i}} \frac{\partial \Phi_{N_i}(E_i, V_i)}{\partial E_i}. \tag{8.8}$$

Es ist daher das Produkt $\omega_1(E_1)\omega_2(E_2)$ über alle Energien $E_1 + E_2 \leq E$ aufzuintegrieren. Da $W_i(E_i)$ als Funktion der Energie sehr rasch anwächst, gilt das Gleiche für $\omega_i(E_i)$. Man erwartet daher das Maximum des Integranden $\omega_1\omega_2$ an einer Stelle, an der die Summe der beiden Energien ihren Maximalwert E erreicht haben, $E_1^0 + E_2^0 = E$.

Der Integrationsbereich E_1, E_2. Es wird über $E_1 + E_2 \leq E$ integriert. Der Hauptbeitrag rührt vom schraffierten Bereich her.



Für das Maximum gilt dann

$$\frac{\partial}{\partial E_1^0}\left(\omega_1(E_1^0)\omega_2(E-E_1^0)\right)=0, \tag{8.9}$$

das heißt, nach Division durch $\omega_1\omega_2$

$$\frac{\partial \ln\omega_1(E_1^0)}{\partial E_1^0}=\frac{\partial \ln\omega_2(E_2^0)}{\partial E_2^0}=:\beta. \tag{8.10}$$

Dies ist die Gleichgewichtsbedingung für zwei Systeme im thermischen Kontakt.
Zwei solche Systeme haben die gleiche Temperatur. Wir schließen daraus, dass β eine Funktion der Temperatur unabhängig vom jeweiligen System ist. Für das ideale Gas hatten wir bereits $\beta = 1/(k_\mathrm{B}T)$ gefunden. Wählen wir für das System 2 das ideale Gas, so folgt, dass für ein beliebiges System 1 der Zusammenhang $\beta = 1/(k_\mathrm{B}T)$ gilt.
Zur Abschätzung des Integrals für $W(E)$ integrieren wir $\partial\ln\omega_1/\partial E_1=\beta$ zu

$$\omega_1(E_1)=\omega_1(E_1^0)\mathrm{e}^{\beta(E_1-E_1^0)} \tag{8.11}$$

für Energien nahe E_1^0. Nochmalige Integration ergibt

$$W_1(E_1)=\frac{1}{\beta}\omega_1(E_1), \tag{8.12}$$

wobei keine Integrationskonstante hinzutritt, da $W_1(E_1)\ll W_1(E_1^0)$ für $\beta(E_1^0-E_1)\gg 1$ wird. Wir finden dann für $W(E)$

$$W(E)\approx\omega_1(E_1^0)\omega_2(E_2^0)\frac{1}{\beta}\Delta E_1=W_1(E_1^0)W_2(E_2^0)\beta\Delta E_1, \tag{8.13}$$

wobei $\Delta E_1/\beta$ die Fläche in der (E_1,E_2)-Ebene ist, in der $\omega_1\omega_2$ von der Größenordnung des Maximums dieser Funktion ist.
Große Zahlen und extrem große Zahlen Bei makroskopischen Systemen sind die Anzahl der Teilchen N und die Entropie in Einheiten der mikroskopischen Größe k_B von der Ordnung der Loschmidt-Zahl, also große Zahlen von der Ordnung 10^{23} oder ähnlich. Bei der Anzahl der Quantenzustände eines makroskopischen Systems haben wir es aber mit Zahlen von der Ordnung 10 hoch oder e hoch 10^{23} zu tun, also Zahlen, die sich nicht durch 23 oder eine ähnliche Anzahl von Stellen ausdrücken lassen sondern durch 10^{23} Stellen. Solche Zahlen bezeichnen wir als extrem groß. Die hier betrachteten Größen W und ω haben diese Eigenschaft. Auch die Zustandssummen, die wir später betrachten werden, haben diese Eigenschaft. Es wird nun wie hier immer wieder vorkommen, dass wir das Produkt zweier solcher Größen zu bilden haben und über eine Variable (hier die Energie) zu integrieren haben. Dann genügt es, das Maximum aufzusuchen und den entsprechenden Funktionswert zu nehmen. Genau genommen müssten wir noch mit der Breite, über die das Produkt abfällt, multiplizieren (das ΔE_1 in (8.13)). Dieser Faktor ist aber in der Regel klein gegen den Funktionswert im Maximum. Da wir letztendlich fast immer den Logarithmus benötigen, ist die Breite tatsächlich vernachlässigbar. Dies ist auch der Grund warum wir den letzten Term in (7.11) vernachlässigen können. Bisweilen wird aber die Breite benötigt, um die Fluktuation der Größe, über die integriert wurde, zu erhalten. Diese lässt sich aber meist aus der zweiten Ableitung des Logarithmus berechnen.

9 Entropie als additive und extensive Größe

9.a Additivität

Besteht ein System aus zwei Teilsystemen mit Volumina V_1, V_2 und Teilchenzahlen N_1, N_2, so gilt für das Volumen V und die Teilchenzahl N des Gesamtsystems

$$V = V_1 + V_2, \quad N = N_1 + N_2. \tag{9.1}$$

Man bezeichnet daher Volumen und Teilchenzahl als additive Größen. Auch Impuls, Drehimpuls, magnetisches und elektrisches Moment haben diese Eigenschaft. Dies gilt auch für die Energie zweier nicht wechselwirkender Systeme. Wenn sie wechselwirken, muss man die Wechselwirkungsenergie geeignet auf die Teilsysteme aufteilen.
Auch für die Entropie zweier nicht wechselwirkender (schwach wechselwirkender) Systeme gilt diese Eigenschaft, wenn die Einzelsysteme mikrokanonische Gesamtheiten sind. Enthält nämlich die Gesamtheit des Systems 1 W_1 Zustände $|n\rangle$ und die des Systems 2 W_2 Zustände $|m\rangle$, so enthält das Gesamtsystem $W = W_1 W_2$ Zustände $|n, m\rangle$. Daher ist dann die Entropie additiv

$$S = k_\mathrm{B} \ln W = k_\mathrm{B} \ln W_1 + k_\mathrm{B} \ln W_2 = S_1 + S_2. \tag{9.2}$$

Diese Gesamtheit ist jedoch nicht mikrokanonisch.
Im vorhergehenden Abschnitt hatten wir ein mikrokanonisches System bestehend aus zwei Teilsystemen im thermischen Kontakt betrachtet. Für dieses folgt aus $W = W_1 W_2 \beta \Delta E_1$,

$$S = S_1 + S_2 + k_\mathrm{B} \ln(\beta \Delta E_1), \tag{9.3}$$

wobei S_1 und S_2 die Entropien der Teilsysteme bei den definierten Energien E_1^0 und E_2^0 sind. Nun ist aber $S_1 + S_2$ für makroskopische Systeme (siehe ideales Gas) sehr groß gegen $k_\mathrm{B} \ln(\beta \Delta E_1)$, so dass dieser letzte Term vernachlässigt werden kann.

9.b Entropie als extensive Größe

Halbieren wir ein System in zwei Teilsysteme $V_1 = V_2 = \frac{1}{2}V$, $N_1 = N_2 = \frac{1}{2}N$, so findet man das im vorhergehenden Abschnitt gesuchte Maximum von $\omega_{N_1}(E_1)\omega_{N_2}(E - E_1 = E_2)$ in der Regel bei $E_1^0 = E_2^0 = \frac{1}{2}E$. Dann gilt für die Entropie

$$S(E, V, N) = 2S(\frac{E}{2}, \frac{V}{2} \frac{N}{2}). \tag{9.4}$$

Die gleiche Überlegung kann man anstellen für ν gleiche Systeme im thermischen Gleichgewicht. Dann gilt entsprechend

$$S(E, V, N) = \nu S(\frac{E}{\nu}, \frac{V}{\nu}, \frac{N}{\nu}). \tag{9.5}$$

Wir wählen nun $\nu = N/N_0$, wobei N_0 eine feste Teilchenzahl groß gegen 1 sei; dann folgt

$$S(E, V, N) = N\sigma(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}), \quad \sigma(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}) := \frac{1}{N_0} S(N_0 \frac{E}{N}, N_0 \frac{V}{N}, N_0). \tag{9.6}$$

Bei fester Energie- und Teilchendichte wächst daher die Entropie proportional zur Teilchenzahl an. Derartige Größen bezeichnet man als extensiv. Im Gegensatz dazu bezeichnet man Größen, die mit wachsender Systemgröße bei selber Qualität des Systems konstant bleiben als intensiv. Solche Größen sind zum Beispiel die Energiedichte und die Teilchendichte, aber auch die Temperatur oder der Druck
Bemerkungen: Für Gase und Flüssigkeiten muss man neben dem Energieaustausch auch den Teilchenaustausch zulassen. Er kann ähnlich wie der Energieaustausch behandelt werden. (Vgl. Abschnitt 12.) Wählt man die Teilsysteme sehr klein, so können die Terme $\beta \Delta E$, die dann in der $(\nu - 1)$-ten Potenz auftreten, wichtig werden. Dies kann jedoch ohne Schwierigkeiten berücksichtigt werden.

Schwieriger ist die Abschätzung der Wechselwirkungs-Beiträge aus $H_{1,2}$ an den Grenzflächen der Teilvolumina. Wir gehen hier nicht darauf ein. Falls langreichweitige Kräfte auftreten, wird die Situation besonders schwierig. Es gibt jedoch Beweise, dass die Entropie eines neutralen Systems bestehend aus positiven Kernen und negativen Elektronen (Fermionen!) mit Coulomb-Wechselwirkung extensiv ist. Vgl. Thirring, Vorlesungen über Mathematische Physik, Quantenmechanik großer Systeme und Lebowitz und Lieb, Adv. in Math. 9, 316 (1972). Im Falle der Gravitation ist die Entropie nicht extensiv (Sterne).

9.c Ableitung der Entropie nach der Energie

Wir leiten einen Zusammenhang zwischen β und der Entropie für makroskopische Systeme her. Nach Abschnitt 8 gilt

$$\beta = \left.\frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E}\right|_{V,N}, \quad \omega(E) = \beta W(E). \tag{9.7}$$

Daraus folgt mit $W = \mathrm{e}^{S/k_\mathrm{B}}$

$$\left.\frac{\partial S(E,V,N)}{\partial E}\right|_{V,N} = k_\mathrm{B} \left.\frac{\partial \ln W}{\partial E}\right|_{V,N} = k_\mathrm{B} \left.\frac{\partial \ln \omega}{\partial E}\right|_{V,N} - k_\mathrm{B} \left.\frac{\partial \ln \beta}{\partial E}\right|_{V,N}. \tag{9.8}$$

Der letzte Term ist von Ordnung $1/N$ und daher für große Systeme vernachlässigbar. Damit folgt

$$\left.\frac{\partial S(E,V,N)}{\partial E}\right|_{V,N} = k_\mathrm{B}\beta = \frac{1}{T}. \tag{9.9}$$

Für konstantes Volumen und Teilchenzahl folgt damit beim Übergang zwischen Gleichgewichtszuständen $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S$, wobei die Energie über thermische Kontakte zugeführt wird. Daher ist $T\mathrm{d}S$ die Wärmemenge, die dem System zugeführt wird.

10 Kanonische Gesamtheit

10.a Kanonische Gesamtheit: quantenmechanisch

Wir betrachten nochmals zwei Systeme im thermischen Kontakt und fragen nach dem statistischen Operator des Systems 1. Es sei

$$\rho = \rho_0 \Theta(E - H_1 - H_2) = \rho_0 \sum_{n,m} \Theta(E - E_n - E_m)|n,m\rangle\langle n,m|. \tag{10.1}$$

Dabei sind $|n\rangle$ die Energie-Eigenzustände im Teilsystem 1 und $|m\rangle$ die Zustände im Teilsystem 2. Wir berechnen die reduzierte Dichtematrix

$$\rho_1 = \mathrm{Sp}_2\rho = \rho_0 \sum_n \left(\sum_m \Theta(E - E_n - E_m) \right) |n\rangle\langle n| = \rho_0 \sum_n W_2(E - E_n)|n\rangle\langle n|. \tag{10.2}$$

Nun ist

$$\ln W_2(E - E_n) = \frac{1}{k_\mathrm{B}} S_2(E - E_n) = \frac{N_2}{k_\mathrm{B}} \sigma_2(\frac{E - E_n}{N_2}, \frac{V_2}{N_2}). \tag{10.3}$$

Dabei nützen wir aus, dass die Entropie extensiv ist (vgl. Abschnitt 9). Wir entwickeln nun nach E_n

$$\ln W_2(E - E_n) = \frac{N_2}{k_\mathrm{B}} \sigma_2(\frac{E}{N_2}) - \frac{E_n}{k_\mathrm{B}} \frac{\partial \sigma_2}{\partial(E/N_2)} + \frac{E_n^2}{2k_\mathrm{B}N_2} \frac{\partial^2 \sigma_2}{\partial(E/N_2)^2} - ... \tag{10.4}$$

Halten wir E/N_2, V_2/N_2 fest und lassen N_2 sehr groß werden, so bleibt

$$\ln W_2(E - E_n) = \ln W_2(E) - \beta E_n, \tag{10.5}$$

wobei $\beta = 1/(k_\mathrm{B}T)$ durch die Temperatur des zweiten Systems gegeben ist, da

$$\frac{\partial \sigma_2}{\partial(E/N_2)} = \frac{\partial S_2}{\partial E} = \frac{1}{T_2}. \tag{10.6}$$

Damit folgt

$$\rho_1 = \frac{1}{Z} \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n} |n\rangle\langle n| = \frac{1}{Z} \mathrm{e}^{-\beta H_1}. \tag{10.7}$$

In einem Wärmebad (System 2), das groß gegen das System 1 ist, ist das System 1 eine Gesamtheit beschrieben durch $\rho_1 \propto \mathrm{e}^{-\beta H_1}$. Diese Gesamtheit heißt kanonische Gesamtheit. (Wir lassen jetzt den Index 1 weg). Der Normierungsfaktor

$$Z(\beta, V, N) = \mathrm{Sp}\mathrm{e}^{-\beta H} = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n} = \int \mathrm{d}E \omega(E, V, N) \mathrm{e}^{-\beta E} \tag{10.8}$$

heißt kanonische Zustandssumme.

10.b Klassischer Fall

Entsprechende Überlegungen gelten auch im klassischen Limes. Dort findet man

$$\rho_1(p^{(1)}, x^{(1)}) = \int \mathrm{d}^{3N_2} p^{(2)} \mathrm{d}^{3N_2} x^{(2)} \rho_0 \Theta(E - H_1 - H_2) = \rho_0 \Phi^{(2)}_{N_2}(E - H_1) = \rho_0 N_2! h^{3N_2} W^{(2)}(E - H_1) \tag{10.9}$$

und im Limes eines großen Systems 2 (Wärmereservoir)

$$\rho_1(p^{(1)}, x^{(1)}) \propto \mathrm{e}^{-\beta H_1}. \tag{10.10}$$

Definieren wir nun (wir lassen die Indices 1 weg) die Zustandssumme

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} x \mathrm{e}^{-\beta H}, \tag{10.11}$$

so folgt

$$\rho(p, x) = \frac{1}{Z\, h^{3N} N!} \mathrm{e}^{-\beta H}. \tag{10.12}$$

Für

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + H_{\mathrm{pot}}(x) \tag{10.13}$$

kann man die p-Integration ausführen und erhält

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2} \int \mathrm{d}^{3N} x \mathrm{e}^{-\beta H_{\mathrm{pot}}(x)} = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \mathrm{d}^{3N} x \mathrm{e}^{-\beta H_{\mathrm{pot}}(x)} \tag{10.14}$$

mit der thermischen de Broglie-Wellenlänge (Abschnitt 7)

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_{\mathrm{B}} T}}. \tag{10.15}$$

10.c Barometrische Höhenformel

Wir betrachten nun ein Gas, dessen Atome sich in einem äußeren Potential $V(\mathbf{x})$ befinden, aber untereinander nicht wechselwirken.

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(x_i)\right). \tag{10.16}$$

In diesem wechselwirkungsfreien System ist

$$\rho(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, ...\mathbf{x}_N) = \prod_{i=1}^{N} \rho_1(\mathbf{p}_i, \mathbf{x}_i) \tag{10.17}$$

mit

$$\rho_1(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = c \mathrm{e}^{-\beta p^2/(2m) - \beta V(x)}. \tag{10.18}$$

Für die Teilchendichte $n(\mathbf{x})$ am Ort $\mathbf{x}$ folgt

$$n(\mathbf{x}) = \sum_i \langle \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \rangle = N \int \mathrm{d}^3 p \rho_1(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = n_0 \mathrm{e}^{-\beta V(x)} \tag{10.19}$$

mit

$$n_0 = \frac{N}{\int \mathrm{d}^3 x \mathrm{e}^{-\beta V(x)}} \tag{10.20}$$

Die barometrische Höhenformel (10.19) lässt sich auch aus dem mechanischen Gleichgewicht herleiten. Es sei $P(\mathbf{x})$ der Druck am Ort $\mathbf{x}$. Die Kraft auf ein Teilchen ist $-\operatorname{grad} V(\mathbf{x})$. Die mittlere Kraftdichte ist daher $\mathbf{k}(\mathbf{x}) = -n(\mathbf{x}) \operatorname{grad} V(\mathbf{x})$. Diese muss im Gleichgewicht mit dem Gradienten des Drucks übereinstimmen

$$\operatorname{grad} P(\mathbf{x}) = -n(\mathbf{x}) \operatorname{grad} V(\mathbf{x}). \tag{10.21}$$

Andererseits gilt die Zustandsgleichung $P(\mathbf{x}) = n(\mathbf{x}) k_{\mathrm{B}} T$. Daraus folgt dann

$$\begin{aligned} k_{\mathrm{B}} T \operatorname{grad} n(\mathbf{x}) &= -n(\mathbf{x}) \operatorname{grad} V(\mathbf{x}), & (10.22)\\ k_{\mathrm{B}} T \operatorname{grad} \ln n(\mathbf{x}) &= -\operatorname{grad} V(\mathbf{x}), & (10.23)\\ n(\mathbf{x}) &= n_0 \mathrm{e}^{-\beta V(\mathbf{x})}. & (10.24) \end{aligned}$$

11 Gleichverteilungssatz und Virialsatz

11.a Gleichverteilungssatz

Wir leiten den Gleichverteilungssatz her, der für klassische Systeme gilt, wobei wir die kanonische Gesamtheit ($\rho \propto \mathrm{e}^{-\beta H}$) zu Grunde legen. Hierzu betrachten wir

$$\int \mathrm{d}^{3N}p\mathrm{d}^{3N}x \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}}(A(\mathbf{p},\mathbf{x})\rho(\mathbf{p},\mathbf{x})) = \int \mathrm{d}^{3N}p\mathrm{d}^{3N}x \left(\frac{\partial A}{\partial p_{i\alpha}} - \beta A \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}\right)\rho = \langle \frac{\partial A}{\partial p_{i\alpha}}\rangle - \beta \langle A \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}\rangle = 0. \tag{11.1}$$

Das Integral verschwindet, falls $A\rho$ hinreichend schnell als Funktion von $p_{i\alpha}$ abfällt, da dann das Integral über $p_{i\alpha}$ verschwindet. Daraus folgt dann

$$\langle A \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}\rangle = k_{\mathrm{B}}T \langle \frac{\partial A}{\partial p_{i\alpha}}\rangle. \tag{11.2}$$

Ähnlich zeigt man

$$\langle A \frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}}\rangle = k_{\mathrm{B}}T \langle \frac{\partial A}{\partial x_{i\alpha}}\rangle. \tag{11.3}$$

Daraus folgt dann zum Beispiel

$$\langle p_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}\rangle = k_{\mathrm{B}}T, \tag{11.4}$$

$$\langle x_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}}\rangle = k_{\mathrm{B}}T. \tag{11.5}$$

Die letztere Beziehung gilt allerdings nur dann, wenn das Potential, das der Massenpunkt spürt, hinreichend stark anwächst. Für

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + H_{\mathrm{pot}}(\mathbf{x}) \tag{11.6}$$

folgt dann

$$\langle \frac{p_{i\alpha}^2}{m_i}\rangle = k_{\mathrm{B}}T, \tag{11.7}$$

$$\langle x_{i\alpha} \frac{\partial H_{\mathrm{pot}}}{\partial x_{i\alpha}}\rangle = k_{\mathrm{B}}T. \tag{11.8}$$

Für den harmonischen Oszillator $H_{\mathrm{pot}} = \frac{f}{2}x_\alpha^2$ folgt dann

$$\langle \frac{f}{2}x_\alpha^2\rangle = \frac{1}{2}k_{\mathrm{B}}T. \tag{11.9}$$

Für einen harmonischen Festkörper, genauer gesagt, für einen Festkörper, dessen Atome aus der Ruhelage im Mittel so wenig ausgelenkt sind, dass es reicht, das Potential bis zur zweiten Ordnung der Auslenkungen $\mathbf{x}$ zu entwickeln,

$$H_{\mathrm{pot}} = \frac{1}{2}\sum f_{i\alpha,j\beta}x_{i\alpha}x_{j\beta} \tag{11.10}$$

(und der andererseits bereits so stark angeregt ist, dass das quantenmechanische Verhalten keine Rolle mehr spielt), folgt dann

$$\sum_{i\alpha}\langle x_{i\alpha}\frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}}\rangle = 2\langle H_{\mathrm{pot}}\rangle = 3Nk_{\mathrm{B}}T, \tag{11.11}$$

$$\sum_{i\alpha}\langle p_{i\alpha}\frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}\rangle = 2\langle H_{\mathrm{kin}}\rangle = 3Nk_{\mathrm{B}}T. \tag{11.12}$$

Hieraus folgt das Dulong-Petit-Gesetz

$$\langle H\rangle = 3Nk_{\mathrm{B}}T. \tag{11.13}$$

Für reale Festkörper ergeben sich Abweichungen: Bei tiefen Temperaturen durch das Einfrieren der Freiheitsgrade (Quanteneffekte), bei hohen durch die Anharmonizitäten in der Wechselwirkung.

11.b Virialsatz klassisch

Für ein Gas oder eine Flüssigkeit, die in einem Behälter eingesperrt ist, setzt sich die potentielle Energie aus der Wechselwirkungsenergie w zwischen den Atomen oder Molekülen und der Wechselwirkung $W_{\rm a}$ mit der Wand zusammen,

$$H_{\rm pot} = H_{\rm int} + H_{\rm w}, \quad H_{\rm w} = \sum_i W_{\rm a}(\mathbf{x}_i), \quad H_{\rm int} = \frac{1}{2}\sum_{ij} w(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j). \tag{11.14}$$

Wir formen nun zunächst die Summe

$$\begin{aligned}\sum_{i\alpha} x_{i\alpha}\frac{\partial H_{\rm int}}{\partial x_{i\alpha}} &= \frac{1}{2}\sum_{i\alpha,j,k} x_{i\alpha}\frac{\partial w(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)}{\partial x_{i\alpha}} \\ &= \frac{1}{2}\sum_{i\alpha,j,k\beta} x_{i\alpha}\frac{\partial w(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)}{\partial(x_{j\beta} - x_{k\beta})}\frac{\partial(x_{j\beta} - x_{k\beta})}{\partial x_{i\alpha}} \\ &= \frac{1}{2}\sum_{i\alpha,j,k\beta} x_{i\alpha}\frac{\partial w(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)}{\partial(x_{j\beta} - x_{k\beta})}(\delta_{ij} - \delta_{ik})\delta_{\alpha\beta} \\ &= \frac{1}{2}\sum_{j,k}(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)\frac{\partial w(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)}{\partial(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)} \end{aligned} \tag{11.15}$$

um. Andererseits ist

$$\sum_i \langle \mathbf{x}_i \frac{\partial W_{\rm a}}{\partial \mathbf{x}_i}\rangle = \int \mathbf{x}\cdot\mathbf{k}\mathrm{d}^3x = \int \mathbf{x}\cdot P\mathbf{d}f = P\int \operatorname{div}\mathbf{x}\mathrm{d}^3x = 3PV. \tag{11.16}$$

Dabei ist $\mathbf{k}$ die Kraftdichte (Kraft pro Volumen) auf die Wand. Ihre Reichweite ist natürlich durch die Reichweite von $W_{\rm a}$ gegeben. Wir haben den Gaussschen Satz und $\operatorname{div}\mathbf{x} = 3$ verwendet. Aus (11.11), (11.15) und (11.16) folgt der Virialsatz

$$PV = Nk_{\rm B}T - \frac{1}{6}\sum_{ij}\langle \mathbf{x}_{ij}\frac{\partial w}{\partial \mathbf{x}_{ij}}\rangle. \tag{11.17}$$

11.c Virialsatz quantenmechanisch

Einen Gleichverteilungssatz wie für klassische Systeme können wir für quantenmechanische Systeme nicht herleiten. Zwar bewirkt ein Kommutator von $x_{j\alpha}$ mit $A\rho$ im Wesentlichen auch eine Ableitung von $A\rho$ nach $p_{j\alpha}$. Da aber der Kommutator von H mit $x_{j\alpha}$ im Allgemeinen nicht mit H kommutiert, lässt sich der Kommutator von $x_{j\alpha}$ mit $\rho \propto \mathrm{e}^{-\beta H}$ nicht einfach ausdrücken.
Stattdessen betrachten wir den Kommutator von H mit $A\rho$, wobei A ein noch zu wählender Operator ist. Dann gilt

$$\mathrm{Sp}([H, A\rho]) = 0 = \mathrm{Sp}([H, A]\rho), \tag{11.18}$$

da $[H, \rho] = 0$. Damit folgt

$$\langle [H, A]\rangle = 0. \tag{11.19}$$

Mit $A = \sum_j \mathbf{x}_j \cdot \mathbf{p}_j$ und dem Hamilton-Operator (11.6) folgt

$$[H, A] = \sum_{ji\alpha}[\frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i}, \mathbf{x}_j]\cdot\mathbf{p}_j + \sum_j \mathbf{x}_j\cdot[H_{\rm pot}(\mathbf{x}), \mathbf{p}_j] = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\sum_{j\alpha}\frac{p_{j\alpha}^2}{m_j} + \mathrm{i}\hbar\sum_i \mathbf{x}_i\cdot\frac{\partial H_{\rm pot}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}_i}. \tag{11.20}$$

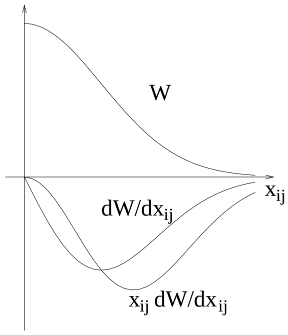
Daraus folgt

$$\sum_{i\alpha}\langle x_{i\alpha}\frac{\partial H_{\rm pot}}{\partial x_{i\alpha}}\rangle = 2\langle H_{\rm kin}\rangle. \tag{11.21}$$

Unter Verwendung von (11.15), (11.21) folgt dann

$$PV = \frac{2}{3}\langle H_{\mathrm{kin}}\rangle - \frac{1}{6}\sum_{ij}\langle \mathbf{x}_{ij}\frac{\partial w}{\partial \mathbf{x}_{ij}}\rangle. \tag{11.22}$$

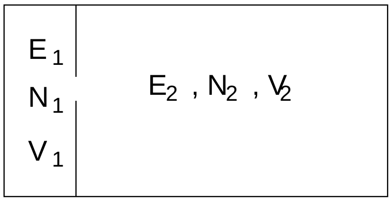
Beispiel: W, $\partial W/\partial x$ und $x\partial W/\partial x$ für ein abstoßendes Potential



12 Systeme mit Teilchenaustausch: Großkanonische Gesamtheit

Wir teilen nun ein mikrokanonisches System in zwei Teilsysteme mit Volumina V_1 und V_2 ein. Zwischen den beiden Teilsystemen kann sowohl ein Energieaustausch als auch ein Teilchenaustausch stattfinden, nur eine Obergrenze E für die Gesamtenergie als auch die Gesamtzahl N der Teilchen sei festgelegt.

Zwei Teilsysteme



$$E_1 + E_2 \leq E, \quad N_1 + N_2 = N. \tag{12.1}$$

Die Behandlung der Teilsysteme erfolgt ähnlich wie beim Wärmeaustausch. Der statistische Operator des Gesamtsystems ist

$$\rho = \rho_0 \Theta(E - H_1 - H_2)\delta_{N,\hat{N}_1+\hat{N}_2} = \rho_0 \sum_{n,m} \Theta(E - E_n^{(1)} - E_m^{(2)})\delta_{N,N_n^{(1)}+N_m^{(2)}} |n,m\rangle\langle n,m|, \tag{12.2}$$

wobei die $|n,m\rangle$ Eigenzustände zu den Hamilton-Operatoren und Teilchenzahl-Operatoren sind,

$$H_1|n,m\rangle = E_n^{(1)}|n,m\rangle, \quad H_2|n,m\rangle = E_m^{(2)}|n,m\rangle, \quad \hat{N}_1|n,m\rangle = N_n^{(1)}|n,m\rangle, \quad \hat{N}_2|n,m\rangle = N_m^{(2)}|n,m\rangle. \tag{12.3}$$

Bilden wir nun die Spur über das Teilsystem 2, so bleibt für das System 1 der reduzierte Dichteoperator

$$\rho_1 = \mathrm{Sp}_2\rho = \rho_0 \sum_n W^{(2)}(E - E_n^{(1)}, N - N_n^{(1)}, V_2)|n\rangle\langle n|. \tag{12.4}$$

Wir formen nun den Logarithmus von $W^{(2)}$ ähnlich wie früher um, indem wir zunächst ausnützen, dass die Entropie extensiv ist (9.6),

$$\ln W^{(2)}(E,N,V_2) = \frac{1}{k_\mathrm{B}} S^{(2)}(E,N,V_2) = \frac{1}{k_\mathrm{B}} V_2 \frac{N}{V_2} \sigma(\frac{E/V_2}{N/V_2}, \frac{1}{N/V_2}) = \frac{1}{k_\mathrm{B}} V_2 \tilde{\sigma}(\frac{E}{V_2}, \frac{N}{V_2}). \tag{12.5}$$

Dann können wir

$$\ln W^{(2)}(E - E_n^{(1)}, N - N_n^{(1)}, V_2) = \frac{1}{k_\mathrm{B}} V_2 \tilde{\sigma}(\frac{E}{V_2} - \frac{E_n^{(1)}}{V_2}, \frac{N}{V_2} - \frac{N_n^{(1)}}{V_2}) \tag{12.6}$$

schreiben. Wir halten nun E/V_2 und N/V_2 konstant und lassen V_2 sehr groß werden. Dann folgt

$$\ln W^{(2)}(E - E_n^{(1)}, N - N_n^{(1)}, V_2) = \ln W^{(2)}(E,N,V_2) - E_n^{(1)} \underbrace{\frac{1}{k_\mathrm{B}} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial E}}_{\beta} - N_n^{(1)} \underbrace{\frac{1}{k_\mathrm{B}} \frac{\partial S^{(2)}}{\partial N}}_{\alpha} + O(\frac{1}{V_2}), \tag{12.7}$$

woraus dann im Limes $V_2 \to \infty$

$$\rho_1 = \frac{1}{Y} \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n^{(1)} - \alpha N_n^{(1)}} |n\rangle\langle n| \tag{12.8}$$

folgt. Diese Gesamtheit bezeichnet man als großkanonische Gesamtheit. Sie enthält Zustände beliebiger Teilchenzahl $N_n^{(1)}$. Von dem Reservoir System 2 wirken sich nur die beiden Größen α und β auf das System 1 aus.

Für zwei Systeme im Teilchenaustausch gilt ähnlich wie für den Energieaustausch

$$\frac{\partial \ln W^{(1)}}{\partial N^{(1)}} = \frac{\partial \ln W^{(2)}}{\partial N^{(2)}} = \alpha, \tag{12.9}$$

da $W^{(1)}(N^{(1)})W^{(2)}(N^{(2)} = N - N^{(1)})$ ein Maximum als Funktion von $N^{(1)}$ annehmen muss. Man schreibt üblicherweise $\alpha = -\beta\mu$ und bezeichnet μ als das chemische Potential. Im Gleichgewicht gilt bei Wärme- und Teilchenaustausch

$$\beta_1 = \beta_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \tag{12.10}$$

Wie wir dem System 2 entnehmen, Gl. (12.7), gilt

$$\mathrm{d}\ln W = \frac{1}{k_\mathrm{B}}\mathrm{d}S = \beta \mathrm{d}E - \beta\mu \mathrm{d}N \tag{12.11}$$

und auf Grund von (9.9, 12.9) gilt das in gleicher Weise für System 1. Also erhalten wir

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu \mathrm{d}N \tag{12.12}$$

für festes Volumen V.
Wir können nun den Dichte-Operator ρ der großkanonischen Gesamtheit in der Form

$$\rho = \frac{1}{Y}\sum_n \mathrm{e}^{-\beta(E_n - \mu N_n)}|n\rangle\langle n| = \frac{1}{Y}\mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})} \tag{12.13}$$

schreiben. Der Normierungsfaktor Y ist die großkanonische Zustandssumme

$$Y(\mu, \beta, V) = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta(E_n - \mu N_n)} = \mathrm{Sp}\mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})} = \sum_N Z(N, \beta, V)\mathrm{e}^{\beta\mu N}. \tag{12.14}$$

Im Exponenten haben wir nun

$$H - \mu\hat{N} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_i (V_1(r_i) - \mu) + \frac{1}{2}\sum_{i,j} V_2(r_i - r_j). \tag{12.15}$$

Sobald die Teilchenzahl variabel ist, gibt es keine willkürliche additive Konstante zum Einteilchen-Potential V_1 mehr. Sie wird vielmehr durch das chemische Potential μ festgelegt. Wir beobachten weiterhin in (12.13), dass ein größeres μ größere Teilchenzahlen begünstigt. Daher wächst N mit μ.

13 Druck und Enthalpie

Bisher haben wir Systeme in festen Volumina V betrachtet. Stattdessen können wir das System mit einem Stempel abschließen, der einen Druck P ausübt. Die Fläche des Stempels sei F. Der Druck kann etwa durch eine Masse $m = PF/g$ realisiert werden. Die potentielle Energie des Stempels beträgt dann

$$mgz = PFz = PV. \tag{13.1}$$

Den Gesamtbetrag aus der inneren Energie E des Systems und der potentiellen Energie des Stempels bezeichnet man als Enthalpie

$$I = E + PV. \tag{13.2}$$

Im mikrokanonischen Ensemble folgt dann (klassisch, ähnlich quantenmechanisch)

$$\tilde{W}_N(I,P) = \frac{1}{h^{3N}N!a}\int \mathrm{d}^{3N}x\mathrm{d}^{3N}p\mathrm{d}z\Theta(I - H(\mathbf{p},\mathbf{x}) - PV(z)), \tag{13.3}$$

wobei a eine mikroskopische Länge ist, die $\tilde{W}$ dimensionslos macht. Genaugenommen müsste man auch die kinetische Energie des Stempels berücksichtigen. Mit der zugehörigen Impulsintegration wäre an Stelle von a wieder h zu schreiben. Nach der Impuls-Integration findet man dann, dass a die thermische de-Broglie-Wellenlänge des Stempels ist. In der Praxis spielt dieser Vorfaktor keine Rolle. Wir führen nun die **x**- und **p**-Integrationen durch,

$$\tilde{W}_N(I,P) = \frac{1}{a}\int \mathrm{d}zW_N(I - PV(z), V(Z)). \tag{13.4}$$

Wir werten nun das Integral durch Aufsuchen des Maximums des Integranden aus

$$\tilde{W}_N(I,P) \approx \max_V W_N(I - PV, V) = W_N(E,V) = \mathrm{e}^{S/k_\mathrm{B}}. \tag{13.5}$$

Die Bestimmungsgleichung für V lautet

$$\frac{\partial W_N(I-PV,V)}{\partial V} = -P\frac{\partial W_N}{\partial E} + \frac{\partial W_N}{\partial V} = \left(-\frac{P}{k_\mathrm{B}}\frac{\partial S}{\partial E} + \frac{1}{k_\mathrm{B}}\frac{\partial S}{\partial V}\right)\mathrm{e}^{S/k_\mathrm{B}}, \tag{13.6}$$

also erhalten wir

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{N,E} = P\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{N,V} = \frac{P}{T}. \tag{13.7}$$

14 Erster Hauptsatz: Energieerhaltung

14.a Energie-Bilanz

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik beinhaltet die Erhaltung der Energie. Seine Gültigkeit ergibt sich unmittelbar aus dem Satz von der Erhaltung der Energie in Mechanik, Elektrodynamik und Quantenmechanik, generell aus der zeitlichen Translationsinvarianz, muss also hier nicht bewiesen werden. Ursprünglich war nicht klar, dass Wärme auch eine Form der Energie ist, was auch zu unterschiedlichen Einheiten der mechanischen und thermischen Energie (Kalorien) führte. Es bleibt uns daher hier, die verschiedenen Formen von Energieänderungen zu betrachten. Wir hatten hergeleitet (12.12), (13.7)

$$\left.\frac{\partial S(E,V,N)}{\partial E}\right|_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{E,V} = -\frac{\mu}{T}, \quad \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,N} = \frac{P}{T}. \tag{14.1}$$

Es gilt daher

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}E - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}N + \frac{P}{T}\mathrm{d}V \tag{14.2}$$

oder nach $\mathrm{d}E$ aufgelöst

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V. \tag{14.3}$$

Zwei Beiträge haben eine einfache Bedeutung: a) Halten wir das Volumen und die Teilchenzahl fest, so wird Energie nur in Form von Wärme zu- und abgeführt. Bezeichnen wir die zugeführte Wärme mit δQ, so gilt

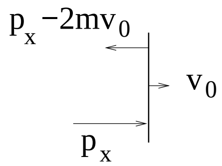
$$\delta Q = T\mathrm{d}S. \tag{14.4}$$

Die Wärmemenge Q ist keine Zustandsgröße; daher schreiben wir hier nicht $\mathrm{d}Q$, sondern δQ. b) Isolieren wir das System thermisch, so dass es keine Wärme aufnehmen oder abgeben kann, und leisten wir mechanische Arbeit an dem System durch Kompression, so ist die aufgewendete mechanische Arbeit

$$\delta A = -P\mathrm{d}V \tag{14.5}$$

bei langsamer Bewegung des Stempels. Da dies zugleich die dem System zugeführte Energie ist, folgt, dass bei dem Prozess die Entropie erhalten bleibt (adiabatische Invarianz, Erhaltung des Phasenraumvolumens). Allerdings muss der Prozess langsam durchgeführt werden, so dass das System stets im Gleichgewicht ist. Sonst gilt der Ausdruck für $\mathrm{d}E$ nicht mehr. Tatsächlich ist bei schneller Bewegung $\delta A \neq -P\mathrm{d}V$, da die Gasmoleküle nicht den Impuls $2p_x$, sondern $2(p_x - mv_x)$ an den Stempel abgeben.

Reflektion eines Gasmoleküls am Stempel



c) Schließlich bleibt noch der dritte Beitrag

$$\delta_N E = \mu\mathrm{d}N \tag{14.6}$$

beim Einbringen von $\mathrm{d}N$ Teilchen ohne Änderung von Entropie und Volumen. Dieser Prozess ist unanschaulich. Stattdessen leiten wir eine Beziehung für μ her, indem wir dem System $\mathrm{d}N$ Teilchen in einem Volumen $\mathrm{d}V$ und mit der Energie $\mathrm{d}E$ von gleicher Qualität hinzufügen, das heißt mit gleicher Temperatur, Druck und chemischem Potential,

$$\mathrm{d}V = \frac{\mathrm{d}N}{N}V, \quad \mathrm{d}E = \frac{\mathrm{d}N}{N}E. \tag{14.7}$$

Da die Entropie extensiv ist, folgt

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}N}{N}S \tag{14.8}$$

und damit

$$\mathrm{d}E = \frac{\mathrm{d}N}{N} E = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V = \frac{\mathrm{d}N}{N}(TS + \mu N - PV), \tag{14.9}$$

das heißt wir erhalten die Beziehung

$$E = TS + \mu N - PV \tag{14.10}$$

und daher für μ

$$\mu = \frac{E - TS + PV}{N}. \tag{14.11}$$

Durch Bilden des totalen Differentials von (14.10) folgt

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N + N\mathrm{d}\mu - P\mathrm{d}V - V\mathrm{d}P \tag{14.12}$$

woraus mit (14.3)

$$S\mathrm{d}T + N\mathrm{d}\mu - V\mathrm{d}P = 0 \tag{14.13}$$

folgt. Diese Beziehung heißt Gibbs-Duhem-Beziehung.

14.b Enthalpie

Ähnlich wie für die Energie können wir auch für die Enthalpie das Differential angeben. Aus

$$I = E + PV, \quad \mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V \tag{14.14}$$

folgt

$$\mathrm{d}I = \mathrm{d}E + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N + V\mathrm{d}P. \tag{14.15}$$

Wir haben I durch eine Legendre-Transformation aus E erhalten, indem wir die natürliche Variable V durch P ersetzt haben.

$$\begin{array}{ccc} E & & S, N, V \\ & \text{natürliche Variable} & \\ I & & S, N, P \end{array} \tag{14.16}$$

Für das ideale klassische Gas können wir die Entropie auch durch I, N, P ausdrücken. Wir benützen

$$I = E + PV = E + Nk_\mathrm{B}T = \frac{5}{3}E, \quad E = \frac{3}{5}I, \quad PV = \frac{2}{3}E = \frac{2}{5}I, \quad V = \frac{2I}{5P}. \tag{14.17}$$

womit dann

$$S = k_\mathrm{B}N \ln\left(\frac{VE^{3/2}}{N^{5/2}}\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{5/2}\right) \tag{14.18}$$

$$= k_\mathrm{B}N \ln\left(\frac{I^{5/2}}{PN^{5/2}}\left(\frac{4\pi m}{5h^2}\right)^{3/2} \frac{2}{5}\mathrm{e}^{5/2}\right) \tag{14.19}$$

folgt. Löst man diese beiden Beziehungen nach E bzw. I auf, so erhält man diese Größen als Funktion ihrer natürlichen Variablen.

15 Zustandssummen und Potentiale

15.a Kanonische Zustandssumme und freie Energie

Die kanonische Zustandssumme

$$Z(\beta, N, V) = \mathrm{Sp}\mathrm{e}^{-\beta H} = \int \mathrm{d}E\omega(E, N, V)\mathrm{e}^{-\beta E} \tag{15.1}$$

lässt sich annähern durch das Maximum des Integranden in Bezug auf E

$$Z \approx \max_E(\omega(E, N, V)\mathrm{e}^{-\beta E}) \approx \max_E(W(E, N, V)\mathrm{e}^{-\beta E}), \tag{15.2}$$

wobei E bestimmt ist durch

$$\frac{\partial}{\partial E}(W\mathrm{e}^{-\beta E}) = 0. \tag{15.3}$$

Wegen $\frac{\partial W}{\partial E} = \beta(E)W$ folgt

$$\beta(E) - \beta = 0. \tag{15.4}$$

Hier ist $\beta(E)$ die logarithmische Ableitung von W (inverse Temperatur des Systems), während β in Z als Parameter (inverse Temperatur des Reservoirs) eingeführt wird. Man bezeichnet

$$F(T, N, V) = -k_\mathrm{B}T \ln Z(T, N, V) \tag{15.5}$$

als die freie Energie (auch Helmholtzsche freie Energie). Offensichtlich gilt

$$F = -k_\mathrm{B}T \ln(W\mathrm{e}^{-\beta E}) = -k_\mathrm{B}T \ln W + E = E - TS, \tag{15.6}$$

d.h. $F = E - TS = \mu N - PV$. Aus $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V$ folgt

$$\mathrm{d}F(T, N, V) = -S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V. \tag{15.7}$$

Ausgehend von der Definition von Z betrachten wir die Ableitung $\partial Z/\partial\beta$. Aus $Z = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n}$ folgt

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\sum_n E_n \mathrm{e}^{-\beta E_n} = -Z\langle H\rangle, \tag{15.8}$$

also

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\langle H\rangle = -E, \tag{15.9}$$

das heißt

$$\left.\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right|_{N,V} = \frac{E}{k_\mathrm{B}T^2} = \frac{\partial(-F/k_\mathrm{B}T)}{\partial T}, \tag{15.10}$$

also

$$E = -k_\mathrm{B}T^2 \frac{\partial(F(T, N, V)/k_\mathrm{B}T)}{\partial T}. \tag{15.11}$$

15.b Kanonische Zustandssumme und freie Enthalpie

Analog zu $Z(\beta, N, V)$ betrachten wir auch $\tilde{Z}(\beta, N, P)$ für ein System im thermischen Kontakt unter Druck P,

$$\tilde{Z}(\beta, N, P) = \frac{1}{a}\int \mathrm{d}z Z(\beta, N, V(z))\mathrm{e}^{-\beta PV(z)}. \tag{15.12}$$

Wir approximieren das Integral durch das Maximum des Integranden

$$\tilde{Z} \approx \max_V(Z\mathrm{e}^{-\beta PV}) = \max_V(\mathrm{e}^{-\beta F - \beta PV}) \tag{15.13}$$

mit V bestimmt durch

$$\frac{\partial}{\partial V}(-\beta F - \beta P V)\bigg|_{\beta,N} = \beta(P(V) - P) = 0, \tag{15.14}$$

wobei $P(V)$ der Druck im System, P der äußere Druck ist. Wir führen nun die freie Enthalpie (auch Gibbssche freie Energie) ein

$$G = -k_{\mathrm{B}} T \ln \tilde{Z}, \tag{15.15}$$

Für diese folgt

$$G = F + PV = I - TS = E - TS + PV = \mu N. \tag{15.16}$$

Die Beziehung $G = \mu N$ wird auch als Gibbs-Duhem-Beziehung bezeichnet. Weiter gilt

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + \mu \mathrm{d}N + V\mathrm{d}P. \tag{15.17}$$

Man überzeugt sich leicht durch Ableiten von

$$\tilde{Z} = \mathrm{Sp} \mathrm{e}^{-\beta(H + P\hat{V})} \tag{15.18}$$

nach β und P, dass

$$\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \beta}\bigg|_{P,N} = -\langle H + P\hat{V}\rangle = -E - PV = -I \tag{15.19}$$

und

$$\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial P}\bigg|_{\beta,N} = -\beta\langle \hat{V}\rangle = -\beta V \tag{15.20}$$

gilt.

15.c Großkanonische Zustandssumme und großkanonisches Potential

Schließlich betrachten wir noch die großkanonische Zustandssumme

$$Y(\beta, \mu, V) = \mathrm{Sp} \mathrm{e}^{-\beta(H - \mu\hat{N})} = \sum_N Z(\beta, N, V) \mathrm{e}^{\beta\mu N}. \tag{15.21}$$

Nähern wir auch hier Y durch den größten Term in der Summe, so folgt

$$Y = \max_N (Z \mathrm{e}^{\beta\mu N}) = \max_N \mathrm{e}^{-\beta F + \beta\mu N} \tag{15.22}$$

mit

$$\frac{\partial}{\partial N}(-F + \mu N) = 0. \tag{15.23}$$

Dazu gehört das großkanonische Potential

$$J = -k_{\mathrm{B}} T \ln Y(\beta, \mu, V). \tag{15.24}$$

Es folgt

$$J = F - \mu N = E - TS - \mu N = -PV, \quad \mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu - P\mathrm{d}V. \tag{15.25}$$

15.d Übersicht über die Potentiale

Wir bringen eine Übersicht über die Gesamtheiten und die Potentiale. Wir können aus den drei Paaren (T, S), (μ, N) und (P, V) jeweils eine Variable als natürliche Variable auswählen. Die andere erhält man jeweils als partielle Ableitung nach dieser Variablen. Allerdings muss mindestens eine der Variablen extensiv sein. Daher ist die Kombination der drei natürlichen Variablen T, μ, P nicht möglich. Versucht man die entsprechenden Legendre-Transformationen durchzuführen, so erhält man "Null". Tatsächlich ist stets eine der drei Größen T, μ, P durch die beiden anderen bestimmt, während die Größe des Systems unbestimmt bleibt.
Bei den ersten vier Gesamtheiten ist die Entropie natürliche Variable. Die Gesamtheit ist von der Form $\Theta(... - H)$, die Spur darüber (quantenmechanisch) die Anzahl W der Zustände, der Logarithmus davon ist die Entropie durch Boltzmann-Konstante. Allerdings sind zwei dieser Gesamtheiten ungebräuchlich. Bei den zweiten vier Gesamtheiten ist die Temperatur natürliche Variable. Sie sind von der Form $\exp(-\beta(H \pm ...))$. Ihre Spur ist eine Zustandssumme, deren Logarithmus multipliziert mit $-k_{\mathrm{B}}T$ das zugehörige Potential. Die verschiedenen Potentiale gehen durch Legendre-Transformationen auseinander hervor. Die verschiedenen Anzahlen der quantenmechanischen Zustände W, die für die ersten vier Ensembles der Übersicht bestimmt werden wie auch die Zustandssummen der weiteren Ensembles wurden durch geeignete Integrationen oder Summationen aus dem W der mikrokanonischen Gesamtheit gewonnen.

Übersicht über die Potentiale

Summary of the Potentials

Energie Energy	E	$= E$	$= TS + \mu N - PV$	$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu \mathrm{d}N - P\mathrm{d}V$	$\Theta(E - H)$
Enthalpie Enthalpy	I	$= E + PV$	$= TS + \mu N$	$\mathrm{d}I = T\mathrm{d}S + \mu \mathrm{d}N + V\mathrm{d}P$	$\Theta(I - H - P\hat{V})$
	B	$= E - \mu N$	$= TS - PV$	$\mathrm{d}B = T\mathrm{d}S - N\mathrm{d}\mu - P\mathrm{d}V$	$\Theta(B - H + \mu\hat{N})$
	C	$= E - \mu N + PV$	$= TS$	$\mathrm{d}C = T\mathrm{d}S - N\mathrm{d}\mu + V\mathrm{d}P$	$\Theta(C - H + \mu\hat{N} - P\hat{V})$
Freie Energie Helmholtz free energy	F	$= E - TS$	$= \mu N - PV$	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \mu \mathrm{d}N - P\mathrm{d}V$	$\exp(-\beta H)$
Freie Enthalpie Gibbs free energy	G	$= E - TS + PV$	$= \mu N$	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + \mu \mathrm{d}N + V\mathrm{d}P$	$\exp(-\beta(H + P\hat{V}))$
Großkanonisches Potential Grandcanonical potential	J	$= E - TS - \mu N$	$= -PV$	$\mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu - P\mathrm{d}V$	$\exp(-\beta(H - \mu\hat{N}))$
”Null” ”Zero”	0	$= E - TS - \mu N + PV$	$= 0$	$0 = -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu + V\mathrm{d}P$	$\exp(-\beta(H - \mu\hat{N} + P\hat{V}))$

C Ideale Quantengase

16 Ideales einatomiges quantenmechanisches Gas

16.a Das großkanonische Potential

Das einatomige quantenmechanische Gas lässt sich am bequemsten mit Hilfe des großkanonischen Ensembles behandeln. Ein ideales Gas zeichnet sich dadurch aus, dass keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen besteht. Wir bezeichnen die Einteilchenzustände mit $|\mathbf{k},m\rangle$. Diese Zustände seien Eigenzustände zum Hamilton-Operator H und zum Impuls-Operator $\mathbf{P}$,

$$H|\mathbf{k},m\rangle = \epsilon_{\mathbf{k},m}|\mathbf{k},m\rangle, \quad \mathbf{P}|\mathbf{k},m\rangle = \hbar\mathbf{k}|\mathbf{k},m\rangle. \tag{16.1}$$

Mit m können weitere Quantenzahlen, z.B. die z-Komponente des Spins bezeichnet werden,

$$S_z|\mathbf{k},m\rangle = m|\mathbf{k},m\rangle, \quad \epsilon_{\mathbf{k},m} = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 - \mu_{\mathrm{B}} g m H_z. \tag{16.2}$$

(Genauer müsste man die Aufspaltung in Landau-Niveaus berücksichtigen.)
Der Vielteilchen-Zustand besteht aus symmetrisierten (Bosonen) oder antisymmetrisierten (Fermionen) Wellenfunktionen, die bestimmt sind durch die Besetzungszahlen $n_{\mathbf{k},m}$ für jeden Einteilchenzustand. Dabei ist

$$\begin{array}{ll} n_{\mathbf{k},m} = 0,1,2,... & \text{für Bosonen} \\ n_{\mathbf{k},m} = 0,1 & \text{für Fermionen} \end{array} \tag{16.3}$$

Die Besetzungszahlen $n_{\mathbf{k},m}$, die angeben, wieviele Teilchen in dem jeweiligen Zustand sind, können als Eigenwerte zu Besetzungszahl-Operatoren $\hat{n}_{\mathbf{k},m}$ betrachtet werden. Teilchenzahl-Operator $\hat{N}$ und Hamilton-Operator H lassen sich dann ausdrücken

$$\hat{N} = \sum_{\mathbf{k},m} \hat{n}_{\mathbf{k},m}, \quad H = \sum_{\mathbf{k},m} \epsilon_{\mathbf{k},m}\hat{n}_{\mathbf{k},m}. \tag{16.4}$$

Zur Berechnung der großkanonischen Zustandssumme müssen wir unabhängig, das heißt für jedes $\mathbf{k},m$ über die Besetzungszahlen summieren. Das ergibt ein Produkt über alle $\mathbf{k},m$,

$$Y = \mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})}) = \sum_{\dots n_{\mathbf{k},m}\dots} \mathrm{e}^{-\beta(E(\{n\})-\mu N(\{n\})} = \prod_{\mathbf{k},m}\left(\sum_{n_{\mathbf{k},m}} \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu)n_{\mathbf{k},m}}\right) = \prod_{\mathbf{k},m} y_{\mathbf{k},m} \tag{16.5}$$

mit

$$y_{\mathbf{k},m} = \left\{ \begin{array}{ll} \dfrac{1}{1-\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu)}} & \text{Bosonen} \\ 1+\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu)} & \text{Fermionen} \end{array} \right. \tag{16.6}$$

Daraus ergibt sich dann das großkanonische Potential

$$J(\beta,\mu,V) = -k_{\mathrm{B}}T\ln Y = -k_{\mathrm{B}}T\sum_{\mathbf{k},m}\ln y_{\mathbf{k},m} = \pm k_{\mathrm{B}}T\sum_{\mathbf{k},m}\ln(1\mp\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu)}), \tag{16.7}$$

wobei das obere Vorzeichen für Bosonen, das untere für Fermionen gilt.

16.b Teilchenzahlen

Die gemittelte Teilchenzahl des Systems ergibt sich zu

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = k_B T \sum_{\mathbf{k},m} \frac{\partial \ln y_{\mathbf{k},m}}{\partial \mu} = \sum_{\mathbf{k},m} \frac{e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}{1 \mp e^{-\beta(\epsilon-\mu)}} = \sum_{\mathbf{k},m} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \mp 1}. \tag{16.8}$$

Die Summanden sind die mittleren Besetzungszahlen

$$\bar{n}_B = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \qquad \text{Bose-Funktion,} \tag{16.9}$$

$$\bar{n}_F = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \qquad \text{Fermi-Funktion.} \tag{16.10}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Einteilchen-Zustand n-fach besetzt ist, ergibt sich mit $q = e^{-\beta(\epsilon-\mu)}$ zu

$$\text{Bosonen} \qquad w_{\hat{n}} = \frac{q^n}{\sum_{n'=0}^{\infty} q^{n'}} = q^n(1-q), \tag{16.11}$$

$$\text{Fermionen} \qquad w_{\hat{n}} = \frac{q^n}{1+q} \tag{16.12}$$

Daraus ergibt sich die mittlere Besetzung

$$\text{Bosonen} \qquad \bar{n}_B = \langle \hat{n} \rangle = (1-q)(q + 2q^2 + 3q^3 + ...) = q + q^2 + q^3 + ... = \frac{q}{1-q}, \tag{16.13}$$

$$\text{Fermionen} \qquad \bar{n}_F = \langle \hat{n} \rangle = \frac{q}{1+q}. \tag{16.14}$$

Wir sehen hieraus

$$q = \frac{\bar{n}}{1 \pm \bar{n}}. \tag{16.15}$$

Die mittlere Gesamt-Teilchenzahl beträgt dann

$$N = \sum_{\mathbf{k},m} \langle \hat{n}_{\mathbf{k},m} \rangle = \sum_{\mathbf{k},m} \bar{n}_{\mathbf{k},m}. \tag{16.16}$$

16.c Entropie

Die Entropie erhalten wir aus

$$S = -\frac{\partial J}{\partial T} = \mp k_B \sum \ln(1 \mp q) + \frac{1}{T} \sum \frac{(\epsilon-\mu)q}{1 \mp q}, \tag{16.17}$$

wobei

$$1 \mp q = \frac{1}{1 \pm \bar{n}}, \quad \frac{\epsilon-\mu}{T} = -k_B \ln q = -k_B \ln \frac{\bar{n}}{1 \pm \bar{n}}. \tag{16.18}$$

Damit folgt

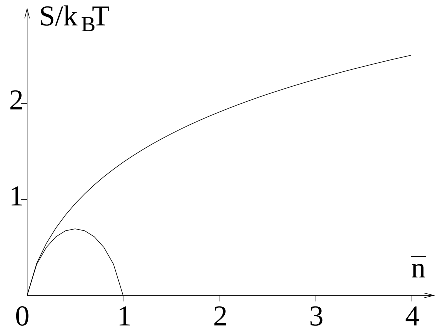
$$S = \pm k_B \sum \ln(1 \pm \bar{n}) - k_B \sum \bar{n} \ln \frac{\bar{n}}{1 \pm \bar{n}} \tag{16.19}$$

und damit

$$S_{\text{Bose}} = k_B \sum_{\mathbf{k},m} \left((1 + \bar{n}_{\mathbf{k},m}) \ln(1 + \bar{n}_{\mathbf{k},m}) - \bar{n}_{\mathbf{k},m} \ln \bar{n}_{\mathbf{k},m} \right), \tag{16.20}$$

$$S_{\text{Fermi}} = k_B \sum_{\mathbf{k},m} \left(-(1 - \bar{n}_{\mathbf{k},m}) \ln(1 - \bar{n}_{\mathbf{k},m}) - \bar{n}_{\mathbf{k},m} \ln \bar{n}_{\mathbf{k},m} \right). \tag{16.21}$$

Entropie als Funktion der mittleren Teilchenzahl $\bar{n}$ für Fermionen und Bosonen



16.d Energie

Für die Energie erhalten wir

$$\begin{aligned} E &= TS + \mu N - PV = TS + \mu N + J \\ &= \mp k_{\mathrm{B}} T \sum \ln(1 \mp q) + \sum \frac{(\epsilon - \mu) q}{1 \mp q} + \sum \frac{\mu q}{1 \mp q} \pm k_{\mathrm{B}} T \sum \ln(1 \mp q) \\ &= \sum \epsilon \frac{q}{1 \mp q} = \sum_{\mathbf{k},m} \epsilon_{\mathbf{k},m} \bar{n}_{\mathbf{k},m}, \end{aligned} \tag{16.22}$$

wobei wir das Endergebnis ohnehin schon erwartet hatten. Jedes Teilchen mit Quantenzahlen $\mathbf{k}, m$ trägt die Energie $\epsilon_{\mathbf{k},m}$ bei.

17 Verdünntes ideales Gas: Der klassische Limes

Wir hatten die mittlere Besetzungszahl der Einteilchen-Zustände zu

$$\bar{n}_{\mathbf{k},m} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu)} \mp 1} \tag{17.1}$$

gefunden. Den klassischen Limes erhält man, wenn die mittlere Besetzung klein gegen 1 ist. Dann muss $\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)} \gg 1$ für alle $\mathbf{k}, m$ sein. Dann können wir den Logarithmus in (16.7) entwickeln und erhalten für das großkanonische Potential

$$J = \pm k_\mathrm{B}T \sum_{\mathbf{k},m} \ln(1 \mp \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon-\mu)}) = -k_\mathrm{B}T \sum_{\mathbf{k},m} \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon-\mu)} \mp \frac{k_\mathrm{B}T}{2} \sum_{\mathbf{k},m} \mathrm{e}^{-2\beta(\epsilon-\mu)} - ... \tag{17.2}$$

Es sei nun $\epsilon_k = \hbar^2 k^2/(2m)$. Wir verwenden weiter aus Abschnitt 6 $\sum_\mathbf{k} \to V/(2\pi)^3 \times \int \mathrm{d}^3k$ und erhalten

$$\begin{aligned} J &= -k_\mathrm{B}T(2S+1)\mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k \mathrm{e}^{-\beta\hbar^2k^2/(2m)} \\ &\mp \frac{k_\mathrm{B}T}{2}(2S+1)\mathrm{e}^{2\beta\mu}\frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k \mathrm{e}^{-\beta\hbar^2k^2/m} - ... \\ &= -(k_\mathrm{B}T)^{5/2}V\mathrm{e}^{\beta\mu}(2S+1)\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\left(1 \pm \frac{\mathrm{e}^{\beta\mu}}{\sqrt{32}} + ...\right) \end{aligned} \tag{17.3}$$

Die Teilchenzahl ergibt sich dann zu

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = (k_\mathrm{B}T)^{3/2}V\mathrm{e}^{\beta\mu}(2S+1)\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\left(1 \pm \frac{\mathrm{e}^{\beta\mu}}{\sqrt{8}} + ...\right). \tag{17.4}$$

In niedrigster Ordnung ist dann

$$\mathrm{e}^{\beta\mu} = \frac{N\lambda^3}{V(2S+1)} \tag{17.5}$$

mit der thermischen de Broglie Wellenlänge $\lambda = \left(2\pi\hbar^2/(mk_\mathrm{B}T)\right)^{1/2}$ aus Gl. (7.7). Damit folgt dann

$$PV = -J = Nk_\mathrm{B}T\left(1 \mp \frac{\mathrm{e}^{\beta\mu}}{\sqrt{32}} + ...\right) = Nk_\mathrm{B}T\left(1 \mp \frac{N\lambda^3}{V(2S+1)\sqrt{32}} + ...\right) \tag{17.6}$$

Der zweite Term in der Klammer ergibt die Abweichung vom klassischen Verhalten auf Grund der Quantenstatistik. Er ist proportional zu $\lambda^3 \propto \hbar^3$. Die Energie ergibt sich aus dem Virialsatz (11.22) zu

$$E = \frac{3}{2}PV. \tag{17.7}$$

18 Photonen im Strahlungshohlraum

Photonen sind Bosonen mit Spin 1, aber es gibt keine longitudinalen Photonen, daher gibt es zu jedem Wellenvektor $\mathbf{k}$ nur zwei Polarisationsrichtungen ($\mathbf{E}, \mathbf{B} \perp \mathbf{k}$). Wir müssen daher den Faktor $2S+1$ durch 2 ersetzen. Für die Energie der Photonen gilt

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}} = \hbar ck = cp. \tag{18.1}$$

Für Photonen gibt es keine Teilchenzahl-Erhaltung, sie können emmitiert und absorbiert werden. Daher ist $\mu = 0$ zu setzen. Wir erhalten dann

$$\begin{aligned} PV &= k_{\mathrm{B}}T \ln Y = -2k_{\mathrm{B}}T \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}) \\ &= -\frac{2k_{\mathrm{B}}TV}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}^3k \ln(1 - \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}). \end{aligned} \tag{18.2}$$

Mit $x = \beta\hbar ck$ folgt dann

$$P = -\frac{2}{(2\pi)^3}(k_{\mathrm{B}}T)^4 \frac{1}{\hbar^3 c^3} \int \mathrm{d}^3x \ln(1 - \mathrm{e}^{-x}). \tag{18.3}$$

Das Integral lässt sich auswerten zu (siehe Anhang)

$$-\int \mathrm{d}^3x \ln(1 - \mathrm{e}^{-x}) = -4\pi \int_0^\infty \mathrm{d}x x^2 \ln(1 - \mathrm{e}^{-x}) = \frac{4\pi^5}{45} \tag{18.4}$$

Mit der Stefan-Boltzmann-Konstante

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_{\mathrm{B}}^4}{60\hbar^3 c^2} = 5.67 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{ergs}^{-1}\,cm^{-2}\,\mathrm{K}^{-4} \tag{18.5}$$

ergibt sich der Druck zu

$$P = \frac{4\sigma}{3c}T^4 \tag{18.6}$$

und die Energie zu

$$E = -T^2 \frac{\partial(J/T)}{\partial T} = T^2 \frac{\partial(PV/T)}{\partial T} = \frac{4\sigma}{c} VT^4. \tag{18.7}$$

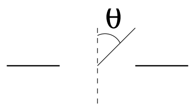
Die Energieflussdichte pro Raumwinkel ist gegeben durch Energiedichte mal Lichtgeschwindigkeit durch voller Raumwinkel

$$\frac{\frac{E}{V}}{4\pi}c = \frac{\sigma T^4}{\pi}. \tag{18.8}$$

Der Energiefluss (Energiemenge pro Zeiteinheit) in einer Richtung durch die Fläche F ergibt sich dann zu

$$\int \text{Energieflussdichte} \times F \cos\theta \mathrm{d}\Omega = \frac{\sigma T^4}{\pi} F \int_0^1 \cos\theta \mathrm{d}\cos\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi = \sigma T^4 F. \tag{18.9}$$

Zum Energiefluss durch eine Fläche



Tatsächlich wurde die Stefan-Boltzmann-Konstante für diesen Energiefluss eingeführt. Dieses Gesetz heißt Stefan-Boltzmann-Gesetz
Wir betrachten noch die spektrale Verteilung der Energiedichte pro Frequenz ω,

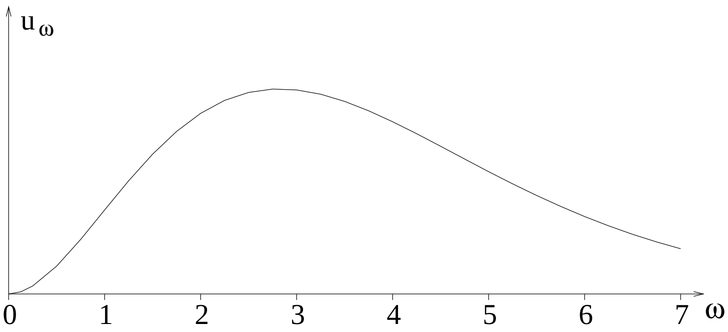
$$\mathrm{d}E = 2\hbar\omega n_{\mathbf{k}} \frac{V}{(2\pi)^3}\mathrm{d}^3k = \frac{V}{4\pi^3}\frac{\hbar\omega \mathrm{d}^3k}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{V}{\pi^2}\frac{\hbar\omega k^2 \mathrm{d}k}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{V}{\pi^2 c^3}\frac{\hbar\omega^3 \mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1} = Vu_\omega \mathrm{d}\omega, \tag{18.10}$$

wobei

$$u_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1)} \tag{18.11}$$

die spektrale Verteilung der Energiedichte ist. (Planck 1900)

Spektrale Energiedichte der Schwarzkörperstrahlung.
ω in $k_{\mathrm{B}}T/\hbar$



Das Maximum liegt bei $\hbar\omega_{\max} = 2.82 k_{\mathrm{B}}T$ (Wiensches Verschiebungs-Gesetz). Bezieht man die spektrale Energiedichte auf die Wellenlänge, so erhält man andere Ergebnisse. Für kleine Frequenzen erhält man das Rayleigh-Jeans-Gesetz

$$u_\omega \approx \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 \beta\hbar\omega} = \frac{k_{\mathrm{B}}T\omega^2}{\pi^2 c^3}, \tag{18.12}$$

das man klassisch erhalten kann. Für große Frequenzen ergibt sich

$$u_\omega = c_1 \omega^3 \mathrm{e}^{-c_2\omega/T}, \tag{18.13}$$

das von Wien 1896 ohne Deutung der Konstanten angegeben wurde.

19 Phononen im Festkörper

Wir wollen annehmen, dass die Phononen in harmonischer Näherung betrachtet werden, das heißt das Potential wird nur bis in zweiter Ordnung der Auslenkung entwickelt. (Anharmonizitäten wirken sich vor allem bei höheren Temperaturen aus.) Man transformiert auf Normalkoordinaten und erhält damit entkoppelte harmonische Oszillatoren. Die Anregungen sind dann wie in einem Bose-System: Phononen sind Quasi-Teilchen. Der Hamilton-Operator lässt sich

$$H = E_0 + \sum \hbar\omega_{\mathbf{k},m}(\hat{n}_{\mathbf{k},m} + \frac{1}{2}) \tag{19.1}$$

schreiben. Sind in einem Kristall r Atome in einer Gitterzelle, so hat man $3r$ Gitterschwingungen für jeden Wellenvektor $\mathbf{k}$, $m = 1, ...3r$. Davon sind $3(r-1)$ Äste optische Äste, die drei anderen sind akustische Äste, ein longitudinaler und zwei transversale.
Für die Energie des Systems folgt dann

$$E = E_0 + \sum_{\mathbf{k},m} \hbar\omega_{\mathbf{k},m}\langle\hat{n}_{\mathbf{k},m} + \frac{1}{2}\rangle = E_0 + \sum_{\mathbf{k},m} \hbar\omega_{\mathbf{k},m}\left(\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k},m}} - 1} + \frac{1}{2}\right). \tag{19.2}$$

19.a Hohe Temperaturen

Bei hohen Temperaturen, $k_\mathrm{B}T \gg \hbar\omega_\mathrm{max}$ entwickelt man

$$\frac{1}{\mathrm{e}^x - 1} + \frac{1}{2} = \frac{1}{x} + \frac{x}{12} + O(x^3), \quad x \ll 1. \tag{19.3}$$

Damit folgt

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \sum_{\mathbf{k},m} \hbar\omega_{\mathbf{k},m}\left(\frac{k_\mathrm{B}T}{\hbar\omega_{\mathbf{k},m}} + \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k},m}}{12k_\mathrm{B}T} + ...\right) \\ &= E_0 + 3Nrk_\mathrm{B}T + \frac{1}{12k_\mathrm{B}T}\sum_{\mathbf{k},m}(\hbar\omega_{\mathbf{k},m})^2 + O(T^{-3}). \end{aligned} \tag{19.4}$$

Dabei ist N die Anzahl der Elementarzellen, Nr die Anzahl der Atome.
Für die spezifische Wärme folgt dann

$$C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V = 3Nrk_\mathrm{B} - \frac{1}{12k_\mathrm{B}T^2}\sum_{\mathbf{k},m}(\hbar\omega_{\mathbf{k},m})^2 + ... \tag{19.5}$$

Der erste Term gibt das Dulong-Petit-Gesetz wieder. Der zweite zeigt, dass bei tiefen Temperaturen die spezifische Wärme abnimmt.

19.b Tiefe Temperaturen

Für tiefe Temperaturen $k_\mathrm{B}T \ll \hbar\omega_\mathrm{max}$ genügt es, die akustischen Äste zu betrachten, die optischen (siehe 19.d) sind ausgefroren. Für die akustischen Äste setzen wir an $\omega_{\mathbf{k},m} \approx c_\mathrm{l}k, c_\mathrm{t}k$ für die longitudinalen und transversalen akustischen Schwingungen. Dabei wird die longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit c_l und c_t als richtungs-unabhängig angenähert. Dann folgt

$$E = E_0' + \frac{V}{(2\pi)^3}\sum_{m=1}^{3}\int \mathrm{d}^3k \frac{\hbar c_m k}{\mathrm{e}^{\beta\hbar c_m k} - 1}, \tag{19.6}$$

mit der Grundzustandsenergie $E_0' = E_0 + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},m}\hbar\omega_{\mathbf{k},m}$. Setzen wir nun ähnlich wie bei den Photonen im Strahlungshohlraum $x = \beta\hbar c_m k$, so folgt

$$E = E_0' + \frac{V}{(2\pi)^3}\sum_m \frac{(k_\mathrm{B}T)^4}{(\hbar c_m)^3}\int \mathrm{d}^3x \frac{x}{\mathrm{e}^x - 1}. \tag{19.7}$$

Da der Integrand rasch abfällt, integrieren wir bis ∞,

$$\int \mathrm{d}^3 x \frac{x}{\mathrm{e}^x - 1} = 4\pi \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^3 \mathrm{e}^{-x}}{1 - \mathrm{e}^{-x}} = 24\pi\zeta(4) = \frac{4\pi^5}{15} \tag{19.8}$$

Damit ergibt sich die Energie zu

$$E = E_0' + \frac{\pi^2 (k_\mathrm{B} T)^4 V}{30\hbar^3} (\frac{1}{c_\mathrm{l}^3} + \frac{2}{c_\mathrm{t}^3}) \tag{19.9}$$

und eine spezifische Wärme proportional zu T^3.

19.c Debye-Näherung für mittlere Temperaturen (akustische Schwingungen)

Man führt die Zustandsdichte $z(\omega)$ ein. Dabei ist $z(\omega)\mathrm{d}\omega$ die Anzahl der Normalschwingungen im Intervall $\omega ... \omega + \mathrm{d}\omega$. Die Anzahl der Normalschwingungen mit $\omega \le \omega_0$ ergibt sich zu

$$\int_0^{\omega_0} \mathrm{d}\omega z(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} \left[\left(\frac{\omega_0}{c_\mathrm{l}} \right)^3 + 2 \left(\frac{\omega_0}{c_\mathrm{t}} \right)^3 \right] = \frac{C}{3} \omega_0^3, \tag{19.10}$$

da die Volumina von Kugeln mit den Radien ω_0 / c im k-Raum eingehen. Mit der Konstanten

$$C = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_\mathrm{l}^3} + \frac{2}{c_\mathrm{t}^3} \right) \tag{19.11}$$

folgt dann

$$z(\omega) = C\omega^2. \tag{19.12}$$

Wir nehmen nun an, dass dieses Verhalten bei einer Frequenz ω_D, die man Debye-Frequenz nennt, abgeschnitten ist,

$$z(\omega) = \begin{cases} C\omega^2 & \omega \le \omega_\mathrm{D}, \\ 0 & \omega > \omega_\mathrm{D}. \end{cases} \tag{19.13}$$

Es muss dann

$$\int_0^{\omega_\mathrm{D}} z(\omega)\mathrm{d}\omega = 3N = \frac{C}{3} \omega_\mathrm{D}^3 \tag{19.14}$$

gelten, also

$$\frac{1}{\omega_\mathrm{D}^3} = \frac{C}{9N} = \frac{V}{18\pi^2 N} \left(\frac{1}{c_\mathrm{l}^3} + \frac{2}{c_\mathrm{t}^3} \right), \tag{19.15}$$

da es insgesamt $3N$ akustische Schwingungen gibt. Dann ergibt sich die Energie zu

$$E = E_0' + \int_0^{\omega_\mathrm{D}} z(\omega) \frac{\hbar\omega \mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1} = E_0' + \frac{9N}{\omega_\mathrm{D}^3} \int_0^{\omega_\mathrm{D}} \frac{\hbar\omega^3 \mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1}. \tag{19.16}$$

Mit $x = \beta\hbar\omega$ folgt dann

$$E = E_0' + \frac{9N(k_\mathrm{B}T)^4}{\hbar^3 \omega_\mathrm{D}^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_\mathrm{D}} \frac{x^3 \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} = E_0' + 3Nk_\mathrm{B}TD(\frac{T}{\Theta_\mathrm{D}}) \tag{19.17}$$

mit der Debye-Temperatur Θ_D, die sich aus $k_\mathrm{B}\Theta_\mathrm{D} = \hbar\omega_\mathrm{D}$ bestimmt, und der Debye-Funktion

$$D(y) = 3y^3 \int_0^{1/y} \frac{x^3 \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1}. \tag{19.18}$$

Für kleines y findet man $D(y) = \pi^4 y^3 / 5$ und für großes y erhält man $D(y) = 1$ in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen für tiefe und hohe Temperaturen.

19.d Optische Schwingungen

Nimmt man die Frequenzen $\omega_{\rm opt}$ der optischen Schwingungen als annähernd unabhängig von $\mathbf{k}$ an, so folgt ein Beitrag

$$\Delta E_{\rm opt} = N \sum_{m({\rm opt})} \hbar\omega_m \frac{1}{{\rm e}^{\beta\hbar\omega_m} - 1} \tag{19.19}$$

zur Energie und

$$C_{V,{\rm opt}} = N k_{\rm B} \sum_{m({\rm opt})} \left(\frac{\hbar\omega_m}{k_{\rm B}T}\right)^2 \frac{{\rm e}^{\beta\hbar\omega_m}}{({\rm e}^{\beta\hbar\omega_m} - 1)^2}. \tag{19.20}$$

zur spezifischen Wärme. Für Temperaturen $k_{\rm B}T \ll \hbar\omega_m$ wird die Exponential-Funktion sehr groß, so dass der Beitrag der spezifischen Wärme mit $Nk_{\rm B}(\hbar\omega_m/(k_{\rm B}T))^2{\rm e}^{-\hbar\omega_m/(k_{\rm B}T)}$ verschwindet. Sobald aber $k_{\rm B}T \approx \hbar\omega_m$, tragen auch die optischen Phononen wesentlich bei. Für hohe Temperaturen $k_{\rm B}T \gg \hbar\omega_m$ folgt der Beitrag $k_{\rm B}N$ zur spezifischen Wärme.
Insgesamt muss man natürlich alle Beiträge addieren,

$$E = E_0' + 3Nk_{\rm B}TD(\frac{T}{\Theta_D}) + N \sum_{m({\rm opt})} \hbar\omega_m \frac{1}{{\rm e}^{\beta\hbar\omega_m} - 1}. \tag{19.21}$$

20 Bose-Einstein-Kondensation

Wir betrachten nun ein ideales Bose-Gas bei tiefen Temperaturen. Für dieses finden wir die Teilchenzahl, wenn wir der Einfachheit halber annehmen, die Bosonen haben Spin 0

$$N = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}. \tag{20.1}$$

Damit dieser Ausdruck Sinn macht, muss μ für alle k kleiner als ϵ_k sein. Für eine Dispersion

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{20.2}$$

muss μ daher negativ sein. Was passiert im Limes $\mu = 0$? Wir führen zunächst den Übergang $\sum_k \to V(2\pi)^{-3} \int d^3k$ durch. Dann erhalten wir für $\mu = 0$

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{1}{e^{\beta\hbar^2 k^2/(2m)} - 1} \tag{20.3}$$

Mit der Substitution $x = \beta\hbar^2 k^2/(2m)$ folgt

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{4\pi}{2} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} = \zeta(3/2) V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} = \zeta(3/2) V/\lambda(T)^3 \tag{20.4}$$

mit $\zeta(3/2) = 2.612$.
Was passiert, wenn die Teilchendichte größer als $\zeta(3/2)/\lambda^3$ wird? Dann ist μ so nahe an 0, dass der Zustand bei $k = 0$ alles an Teilchen aufnimmt, was nicht in die oben berechnete Teilchenzahl N hineinpasst. Dann hat man für $k = 0$ eine makroskopische Besetzung

$$N_0 = N - \zeta(3/2) V/\lambda(T)^3. \tag{20.5}$$

Unterhalb einer kritischen Temperatur T_c, die sich aus

$$N = \zeta(3/2) V/\lambda(T_c)^3 \tag{20.6}$$

ergibt, erhält man

$$N_0 = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right). \tag{20.7}$$

Gleichung (20.4) gibt daher für $T < T_c$ nur die Anzahl der angeregten Bosonen an, aber nicht die vollständige Anzahl.
Für die Energie des Systems gilt dann

$$E = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\hbar^2 k^2}{2m(e^{\beta\hbar^2 k^2/(2m)} - 1)}. \tag{20.8}$$

Mit der Substitution $x = \beta\hbar^2 k^2/(2m)$ folgt

$$\begin{aligned} E &= \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{5/2} 2\pi \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} \\ &= \frac{3}{2} V \zeta(5/2) k_B T/\lambda^3(T) = 0.770 N k_B T^{5/2} T_c^{-3/2}, \end{aligned} \tag{20.9}$$

wobei sich der Faktor 0.770 aus $3\zeta(5/2)/(2\zeta(3/2))$ ergibt. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen steigt dann mit

$$C_V = 1.926 N k_B \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \tag{20.10}$$

an. Für den Druck erhält man aus dem Virialsatz

$$P = 2E/(3V) = \zeta(5/2)k_\mathrm{B}T/\lambda^3(T) \tag{20.11}$$

Er steigt proportional zu $T^{5/2}$ unabhängig von der Teilchendichte an. Diese Unabhängigkeit liegt daran, dass die Teilchen mit Impuls 0 nicht zum Druck beitragen, die Teilchendichte der übrigen Teilchen aber nur von der Temperatur abhängt.
Für $T > T_\mathrm{c}$ wird μ negativ. Man hat keine makroskopische Besetzung des Zustands mit $k = 0$ mehr. Knapp oberhalb T_c können wir μ aus

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k \frac{1}{\mathrm{e}^{x-\beta\mu}-1} - \left(\frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k \frac{1}{\mathrm{e}^{x}-1} - \zeta(3/2)\frac{V}{\lambda(T)^3}\right) \tag{20.12}$$

berechnen, wobei der Ausdruck in Klammern gleich 0 ist. Wir bilden also die Differenz zwischen der Teilchenzahl zur Temperatur T und der, die man erhielte, wenn $T = T_\mathrm{c}$ wäre. Daraus folgt

$$N = \zeta(3/2)\frac{V}{\lambda(T)^3} + \frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k \frac{\mathrm{e}^x(1-\mathrm{e}^{-\beta\mu})}{(\mathrm{e}^x-1)(\mathrm{e}^{x-\beta\mu}-1)}. \tag{20.13}$$

Der Hauptbeitrag dieses Integrals rührt von kleinen x her. Man kann daher im Zähler $\mathrm{e}^x = 1$ und im Nenner $\mathrm{e}^x - 1 = x$ und $\mathrm{e}^{x-\beta\mu} - 1 = x - \beta\mu$ ersetzen. Da $\beta\mu$ klein ist, setzen wir auch $1 - \mathrm{e}^{-\beta\mu} = \beta\mu$ und erhalten

$$N = \zeta(3/2)\frac{V}{\lambda(T)^3} + \frac{V\beta\mu}{(2\pi)^3}\int \frac{\mathrm{d}^3k}{x(x-\beta\mu)} = \frac{V}{\lambda(T)^3}\left(\zeta(3/2) - 2\sqrt{-\pi\beta\mu}\right) \tag{20.14}$$

Für konstantes N und V folgt für T nahe T_c, dass $\sqrt{-\mu}$ proportional $T - T_\mathrm{c}$ ist, das heißt $\mu \propto -(T-T_\mathrm{c})^2$.
Wir können noch die Energie betrachten. Aus

$$\frac{\partial(\beta J)}{\partial\beta} = E - \mu N, \quad \frac{\partial(\beta J)}{\partial\mu} = -\beta N \tag{20.15}$$

folgt für die gemischte Ableitung

$$\frac{\partial^2(\beta J)}{\partial\beta\partial\mu} = \frac{\partial E}{\partial\mu} - N - \mu\frac{\partial N}{\partial\mu} = -N - \beta\frac{\partial N}{\partial\beta} \tag{20.16}$$

und damit

$$\frac{\partial E}{\partial\mu} = \mu\frac{\partial N}{\partial\mu} - \beta\frac{\partial N}{\partial\beta}, \tag{20.17}$$

was mit der obigen Näherung für N

$$\frac{\partial E}{\partial\mu} = \frac{3}{2}N \tag{20.18}$$

und damit

$$E = E(T, \mu = 0) + \frac{3}{2}N\mu \tag{20.19}$$

ergibt. Da $\mu \propto -(T-T_\mathrm{c})^2$, folgt eine Abweichung der Energie oberhalb T_c von dem Verhalten (20.9) proportional zu $(T-T_\mathrm{c})^2$ und damit der spezifischen Wärme proportional zu $T - T_\mathrm{c}$. Die spezifische Wärme zeigt also einen Knick bei T_c. Es sei bemerkt, dass eine Bose-Einstein-Kondensation in flüssigem He^4 bei etwa 2 K und in den letzten Jahren auch bei extrem tiefen Temperaturen (10^{-7} K) in Gasen von Alkali-Atomen gefunden wurde. Allerdings ist das Verhalten auf Grund der Wechselwirkung erheblich modifiziert.

21 Zweiatomige Gase

In mehratomigen Gasen sind nicht nur die translatorischen Freiheitsgrade, sondern auch innere Anregungen zu berücksichtigen. Diese können bei Molekülen Rotationen und Vibrationen, also Bewegungen der Atome gegeneinander sein. Schließlich sind (auch im einatomigen Fall) auch elektronische Anregungen möglich. Diese liefern in verdünnten Gasen additive Beiträge zu Energie und Entropie.

21.a Rotationen

Wir betrachten Rotationen zweiatomiger Moleküle. Betrachten wir sie modellmäßig als zwei Massen m_1 und m_2 im Abstand r_0, dann ist das Trägheitsmoment

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2. \tag{21.1}$$

Der Drehimpuls ist $\hbar l$, und die zugehörige Energie

$$\epsilon_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} = k_\mathrm{B}\Theta_\mathrm{rot}\frac{l(l+1)}{2}, \tag{21.2}$$

wobei Θ_rot die charakteristische Temperatur für Rotationen ist. Da für gegebenes l eine $2l+1$-fache Entartung besteht, folgt für die Zustandssumme eines Moleküls

$$z_\mathrm{rot} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\mathrm{e}^{-l(l+1)\Theta_\mathrm{rot}/(2T)}. \tag{21.3}$$

Für N Moleküle ist die N-te Potenz zu nehmen, da jedes Molekül unabhängig vom anderen seine Rotations-Zustände einnehmen kann, $Z_\mathrm{rot} = z_\mathrm{rot}^N$.
Falls die Atome unterscheidbar sind, treten alle Werte $l = 0, 1, 2, ...$ auf. Handelt es sich um gleiche Atome, so muss man die Statistik (Bose-Fermi) berücksichtigen.
Für Fermionen (beispielsweise H_2) im Spin-Singulet-Zustand ($S = 0$) ist die Spinfunktion antisymmetrisch und die Ortsfunktion symmetrisch (Para-Zustand). Damit ist $l = 0, 2, 4, ...$ möglich. Im Spin-Triplet Zustand ($S = 1$) ist die Ortsfunktion antisymmetrisch (Ortho-Zustand) und $l = 1, 3, 5, ...$
Für Bosonen mit atomarem Spin $S_1 = S_2 = 0$ ist die Wellenfunktion symmetrisch (Para-Zustand) mit geraden l. Für Bosonen mit atomarem Spin $S_1 = S_2 = 1$ (beispielsweise D_2) erhält man Para-Zustände für das Spin-Singulet ($S = 0$) und das Spin-Quintuplet ($S = 2$) und Ortho-Zustände für das Spin-Triplet ($S = 1$).
Bei tiefen Temperaturen, das heißt für $T \ll \Theta_\mathrm{rot}$ ergibt sich dann:
Für unterscheidbare Atome

$$\begin{aligned}
Z_\mathrm{rot} = z_\mathrm{rot}^N &= \left(1 + 3\mathrm{e}^{-\Theta_\mathrm{rot}/T} + ...\right)^N && (21.4)\\
E_\mathrm{rot} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= 3Nk_\mathrm{B}\Theta_\mathrm{rot}\mathrm{e}^{-\Theta_\mathrm{rot}/T} + ... && (21.5)\\
C_{V,\mathrm{rot}} = \frac{\partial E}{\partial T} &= 3Nk_\mathrm{B}\left(\frac{\Theta_\mathrm{rot}}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{-\Theta_\mathrm{rot}/T} + ... && (21.6)
\end{aligned}$$

Für Para-Zustände erhält man

$$\begin{aligned}
Z_\mathrm{rot} &= \left(1 + 5\mathrm{e}^{-3\Theta_\mathrm{rot}/T} + ...\right)^N && (21.7)\\
E_\mathrm{rot} &= 15Nk_\mathrm{B}\Theta_\mathrm{rot}\mathrm{e}^{-3\Theta_\mathrm{rot}/T} + ... && (21.8)\\
C_{V,\mathrm{rot}} &= 45Nk_\mathrm{B}\left(\frac{\Theta_\mathrm{rot}}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{-3\Theta_\mathrm{rot}/T} + ... && (21.9)
\end{aligned}$$

und für Ortho-Zustände

$$Z_{\text{rot}} = \left(3e^{-\Theta_{\text{rot}}/T} + 7e^{-6\Theta_{\text{rot}}/T} + ...\right)^N \tag{21.10}$$

$$E_{\text{rot}} = Nk_B\Theta_{\text{rot}}(1 + \frac{35}{3}e^{-5\Theta_{\text{rot}}/T} + ...) \tag{21.11}$$

$$C_{V,\text{rot}} = \frac{175}{3}Nk_B\left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)^2 e^{-5\Theta_{\text{rot}}/T} + ... \tag{21.12}$$

Für hohe Temperaturen können wir die Summen durch Integrale ersetzen $\sum_l \to \int dl$. Dann folgt

$$z_{\text{rot}} = \int_0^\infty dl(2l+1)e^{-l(l+1)\Theta_{\text{rot}}/(2T)} = 2\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}\int_0^\infty dx e^{-x} = 2\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}. \tag{21.13}$$

mit $x = l(l+1)\Theta_{\text{rot}}/(2T)$. Dies gilt für unterscheidbare Atome. Für ununterscheidbare entfällt der Faktor 2. Damit erhält man für hohe Temperaturen (in allen Fällen)

$$E_{\text{rot}} = Nk_BT, \quad C_{V,\text{rot}} = Nk_B. \tag{21.14}$$

Für mehratomige Moleküle, die gestreckt sind, wie z.B. CO_2 gilt das Gleiche mit entsprechendem Trägheitsmoment. Solche linearen Moleküle sind dadurch ausgezeichnet, dass ein Hauptträgheitsmoment, das um die Gerade, die die Atome verbindet, verschwindet. Für nicht-lineare Moleküle, wie z.B. H_2O sind alle Hauptträgheitsmomente von Null verschieden. In solch einem Fall gehören zu jedem Drehimpuls nicht $2l+1$, sondern $(2l+1)^2$ Zustände. Neben dem Quadrat des Drehimpulses werden diese Zustände beschrieben durch eine raumfeste Komponente des Drehimpulses und eine körperfeste. Beide kommutieren miteinander (in der klassischen Mechanik verschwinden die Poisson-Klammern zwischen diesen Komponenten) und laufen unabhängig von $-l$ bis $+l$. Die zugehörigen Wellenfunktionen sind die Kreiselfunktionen (sie beschreiben die Transformation der Kugelflächen-Funktionen unter Rotationen), die von den drei Euler-Winkeln abhängen. Ist ein Trägheitsmoment gleich 0, so bleibt nur die Rotationsenergie für den Zustand mit Drehimpulskomponente 0 um diese Achse endlich. Alle anderen werden unendlich. Generell hat man Entartung bezüglich der Komponenten des raumfesten Drehimpulses, aber nicht bezüglich der des körperfesten, also $2l+1$-fache Entartung (falls sie nicht aus anderen Gründen höher ist. Falls alle Hauptträgheitsmomente übereinstimmen (Kugelkreisel), z.B. bei CH_4, dann sind alle Zustände entartet und man erhält

$$z_{\text{rot}} = \sum_l (2l+1)^2 e^{-l(l+1)\Theta_{\text{rot}}/(2T)} \tag{21.15}$$

und für hohe Temperaturen, wenn wir einen Faktor $2l+1$ durch $2\sqrt{l(l+1)}$ approximieren,

$$z_{\text{rot}} = 4\sqrt{2\pi}\left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}\right)^{3/2}, \tag{21.16}$$

woraus dann

$$E_{\text{rot}} = \frac{3}{2}Nk_BT, \quad C_{V,\text{rot}} = \frac{3}{2}Nk_B \tag{21.17}$$

folgt. Wir erhalten also bei hohen Temperaturen für jeden Rotationsfreiheitsgrad einen Beitrag $k_B/2$ zur spezifischen Wärme.

21.b Vibrationen

Neben den Rotationen gibt es auch Vibrations-Freiheitsgrade, also Schwingungen zwischen den Atomen der Moleküle. Ein zweiatomiges Molekül kann längs seiner Achse schwingen, hat also einen Vibrations-Freiheitsgrad. Ein dreiatomiges lineares Molekül hat in Achsen-Richtung zwei Schwingungsfreiheitsgrade, sowie zwei Verbiegungsfreiheitsgrade senkrecht zu seiner Achse, also vier Schwingungsfreiheitsgrade. Ist das dreiatomige Molekül nicht-linear, dann gibt es nur drei Schwingungsfreiheitsgrade. Jede Seitenlänge des aus den Atomen gebildeten Dreiecks kann unabhängig verändert werden. Generell ist die Anzahl der Translationsfreiheitsgrade (drei) plus Rotationsfreiheitsgrade (zwei oder drei) plus Vibrationsfreiheitsgrade gleich 3 mal der Zahl der Atome im Molekül.
Die Vibrationen haben bestimmte Schwingungs-Frequenzen ω_{vib} (im Rahmen einer harmonischen Näherung). Für diese gilt das Gleiche wie für die optischen Schwingungen bei den Phononen.
Wir finden also mit $k_{\mathrm{B}}\Theta_{\mathrm{vib}} = \hbar\omega_{\mathrm{vib}}$ für eine Vibrationsfrequenz den Beitrag zur freien Energie

$$F_{\mathrm{vib}} = -k_{\mathrm{B}}TN\ln\left(\sum_n \mathrm{e}^{-(n+\frac{1}{2})\Theta_{\mathrm{vib}}/T}\right) = -k_{\mathrm{B}}TN\ln\frac{\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{vib}}/(2T)}}{1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{vib}}/T}} \tag{21.18}$$

und zur spezifischen Wärme

$$C_{\mathrm{vib}} = -T\frac{\partial^2 F_{\mathrm{vib}}}{\partial T^2} = k_{\mathrm{B}}N\left(\frac{\Theta_{\mathrm{vib}}}{T}\right)^2\frac{\mathrm{e}^{\Theta_{\mathrm{vib}}/T}}{(\mathrm{e}^{\Theta_{\mathrm{vib}}/T}-1)^2} \tag{21.19}$$

$$\approx k_{\mathrm{B}}N\left(\frac{\Theta_{\mathrm{vib}}}{T}\right)^2\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{vib}}/T} \text{ für } T \ll \Theta_{\mathrm{vib}}, \tag{21.20}$$

$$\approx k_{\mathrm{B}}N \text{ für } T \gg \Theta_{\mathrm{vib}}. \tag{21.21}$$

Charakteristische Temperaturen für einige zweiatomige Moleküle (aus dem Vorlesungs-Manuskript Statistische Physik von Heinz Horner)

	Θ_{rot}	Θ_{vib}	Θ_{el} [K]
H_2	85	5958	129 000
D_2	43	4210	129 000
O_2	2.1	2228	11 300
I_2	0.05	305	17 000

Die elektronischen Anregungen liegen energetisch so hoch, dass in der Regel Dissoziation eintritt, bevor diese beitragen würden.

22 Metallelektronen

Elektronen sind Fermionen mit Spin 1/2. Wir betrachten die Metall-Elektronen als näherungsweise wechselwirkungsfrei, wobei allerdings eine Hartree-Fock-Wechselwirkung bereits in den Einteilchen-Energien stecken kann. Ihre mittlere Teilchenzahl sei fest, wir führen ein chemisches Potential ein. Wir erhalten dann mit der Fermi-Funktion

$$f(\epsilon-\mu)=\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \tag{22.1}$$

die Ausdrücke für Teilchenzahl, Energie und Entropie

$$\begin{aligned} N &= \langle\hat{N}\rangle=\sum_{\mathbf{k},m} f(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu), &(22.2)\\ E &= \langle H\rangle=\sum_{\mathbf{k},m} \epsilon_{\mathbf{k},m} f(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu), &(22.3)\\ S &= -k_{\mathrm{B}}\sum_{\mathbf{k},m}(f\ln f+(1-f)\ln(1-f)). &(22.4)\end{aligned}$$

Wir führen nun die Zustandsdichte $z(\epsilon)$ ein, und zwar ist $Vz(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon$ die Anzahl der Einteilchen-Zustände zwischen den Energien ϵ und $\epsilon+\mathrm{d}\epsilon$. Im Grundzustand, das heißt bei Temperatur $T=0$ sind alle Einteilchen-Zustände bis zu einer bestimmten Energie ϵ_{F}, die man als Fermienergie bezeichnet, aufgefüllt. Der im isotropen Fall zugehörige Impuls $p_{\mathrm{F}}=\hbar k_{\mathrm{F}}$ wird als Fermiimpuls bezeichnet. Für freie Elektronen findet man

$$\begin{aligned} V\int_0^{\epsilon_{\mathrm{F}}} z(\epsilon')\mathrm{d}\epsilon' &= \frac{2V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{3}k_{\mathrm{F}}^3 &(22.5)\\ &= V\left(\frac{2m\epsilon_{\mathrm{F}}}{\hbar^2}\right)^{3/2}/3\pi^2=N. &(22.6)\end{aligned}$$

Daraus folgt dann

$$\int_0^{\epsilon} z(\epsilon')\mathrm{d}\epsilon'=\frac{N}{V}\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_{\mathrm{F}}}\right)^{3/2},\quad z(\epsilon)=\frac{N}{V\epsilon_{\mathrm{F}}}\frac{3}{2}\sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{\mathrm{F}}}},\quad \epsilon>0. \tag{22.7}$$

Im allgemeinen hat $z(\epsilon)$ einen durch die Bandstruktur vorgegebenen Verlauf. Generell gilt nun

$$\sum_{\mathbf{k},m} g(\epsilon_{\mathbf{k},m})=V\int g(\epsilon)z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon \tag{22.8}$$

und damit

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \int f(\epsilon-\mu)z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon, &(22.9)\\ \frac{E}{V} &= \int \epsilon f(\epsilon-\mu)z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon. &(22.10)\end{aligned}$$

Die Auswertung der Integrale erfolgt nun mit dem Verfahren von Sommerfeld für $\beta\mu\gg 1$ ($k_{\mathrm{B}}T\ll\epsilon_{\mathrm{F}}$). Es sei

$$G(\mu)=\int_0^\infty g(\epsilon)f(\epsilon-\mu)\mathrm{d}\epsilon=\int_0^\mu g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon+\int_0^\infty g(\epsilon)(f_T(\epsilon-\mu)-f_0(\epsilon-\mu))\mathrm{d}\epsilon. \tag{22.11}$$

Der Hauptbeitrag zu dem zweiten Integral rührt von $\epsilon\approx\mu$ her, da dort $f_T(\epsilon-\mu)-f_0(\epsilon-\mu)$ wesentlich von Null verschieden ist. Man entwickelt daher $g(\epsilon)$ in eine Taylor-Reihe um $\epsilon=\mu$ und erhält

$$G(\mu)=\int_0^\mu g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon+\int_{-\infty}^\infty (g(\mu)+(\epsilon-\mu)g'(\mu)+\ldots)\,(f_T(\epsilon-\mu)-f_0(\epsilon-\mu))\mathrm{d}\epsilon. \tag{22.12}$$

Dabei haben wir im zweiten Integral die untere Grenze durch $-\infty$ ersetzt, was zulässig ist, solange $\mu \gg k_\mathrm{B}T$, da dann $f_T(x) - f_0(x)$ sehr klein ist. Da $f_T(x) - f_0(x)$ eine ungerade Funktion in x ist, tragen in der Taylor-Entwicklung von g nur ungerade Potenzen von $\epsilon - \mu$ bei,

$$G(\mu) = \int_0^\mu g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + 2g'(\mu)\int_0^\infty x f_T(x)\mathrm{d}x + ... \tag{22.13}$$

Mit $x = \epsilon - \mu = k_\mathrm{B}Ty$ folgt

$$\int_0^\infty x f_T(x)\mathrm{d}x = (k_\mathrm{B}T)^2\int_0^\infty \frac{y\mathrm{d}y}{\mathrm{e}^y+1} = (k_\mathrm{B}T)^2\frac{\zeta(2)}{2} = \frac{\pi^2}{12}(k_\mathrm{B}T)^2 \tag{22.14}$$

und

$$G(\mu) = \int_0^\mu g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 g'(\mu) + O(T^4). \tag{22.15}$$

Für die Teilchendichte folgt dann

$$\frac{N}{V} = \int_0^\mu z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 z'(\mu) + ... = \underbrace{\int_0^{\epsilon_\mathrm{F}} z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon}_{N/V} + (\mu - \epsilon_\mathrm{F})z(\epsilon_\mathrm{F}) + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 z'(\epsilon_\mathrm{F}) + ... \tag{22.16}$$

Da die Teilchenzahl erhalten bleibt, folgt daraus

$$\mu(T) = \epsilon_\mathrm{F} - \frac{\pi^2(k_\mathrm{B}T)^2 z'(\epsilon_\mathrm{F})}{6z(\epsilon_\mathrm{F})} + O(T^4) \tag{22.17}$$

Für die Energie erhält man

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} &= \int_0^\mu \epsilon z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2(\mu z(\mu))' + ... \\ &= \underbrace{\int_0^{\epsilon_F} \epsilon z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon}_{E_0/V} + \underbrace{(\mu - \epsilon_\mathrm{F})z(\epsilon_\mathrm{F})\epsilon_\mathrm{F} + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2\epsilon_\mathrm{F} z'(\epsilon_\mathrm{F})}_{0} + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 z(\epsilon_\mathrm{F}) + ... \end{aligned} \tag{22.18}$$

Es bleibt also die Energie

$$E = E_0 + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 V z(\epsilon_\mathrm{F}) + O(T^4) \tag{22.19}$$

und eine spezifische Wärme

$$C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V = \frac{\pi^2}{3}k_\mathrm{B}^2 T V z(\epsilon_F) \tag{22.20}$$

linear in T. Dieser Beitrag überwiegt für Metalle in der Regel bis etwa 10 K den Phonon-Beitrag. In Halbleitern und Supraleitern ist das Verhalten wegen einer Energielücke im Anregungs-Spektrum anders.

D Thermodynamik und Entropie

23 Thermodynamische Mittelwerte

23.a Verallgemeinerte großkanonische Gesamtheiten

Bisher haben wir mit der kanonischen Gesamtheit gearbeitet, dann aber auch zugelassen, dass die Teilchenzahl nicht festgehalten ist, sondern fluktuieren kann, und sind unter Hinzufügung eines Terms $-\mu\hat{N}$ an den Hamilton-Operator zur großkanonischen Gesamtheit $\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})}/Y$ gekommen. Ähnlich kann man auch andere Größen zu H hinzufügen, wie wir es zum Beispiel bei der Einführung des kanonischen Ensembles mit gegebenem Druck statt Volumen taten. Man kommt dann allgemein auf

$$\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)}/Y \tag{23.1}$$

oder wenn wir das verallgemeinerte Potential K durch

$$\mathrm{e}^{-\beta K} = Y = \mathrm{Sp}\,\mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)} \tag{23.2}$$

einführen, können wir

$$\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i-K)} \tag{23.3}$$

schreiben. Man beachte, dass K eine Funktion von T oder β sowie der f_i ist. Beispiele solcher äußeren Kräfte f_i und der dazu konjugierten Operatoren $\hat{Q}_i$ sind

f_i	$\hat{Q}_i$
Äußere Kräfte	Operatoren (konjugierte Größen)
chem. Potential	Teilchenzahl
− Druck	Volumen
Spannungstensor	$V\cdot$ Verzerrungstensor
Geschwindigkeit	Impuls
Frequenz	Drehimpuls
Magnetfeld	magnet. Moment
elektrisches Feld	elektr. Moment

Durch Ableitung nach f_i erhält man $Q_i = \langle\hat{Q}_i\rangle$ aus K,

$$\frac{\partial K}{\partial f_i} = -k_\mathrm{B}T\frac{\partial \ln Y}{\partial f_i} = -k_\mathrm{B}T\frac{1}{Y}\beta\mathrm{Sp}(\hat{Q}_i\mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)}) = -\mathrm{Sp}(\hat{Q}_i\rho) = -\langle\hat{Q}_i\rangle = -Q_i. \tag{23.4}$$

Man kann mittels der zyklischen Invarianz der Spur zeigen, dass dies nicht nur für Operatoren $\hat{Q}_i$ gilt, die mit $H-\sum_i f_i\hat{Q}_i$ vertauschen. Man erhält also generell die Erwartungswerte der Operatoren $\hat{Q}_i$ durch Ableiten aus den Potentialen. Wir betrachten noch, was man für die Ableitung von K nach β erhält,

$$\begin{aligned}\frac{\partial K}{\partial \beta} &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{\beta}\ln Y\right) = \frac{1}{\beta^2}\ln Y - \frac{1}{\beta Y}\frac{\partial Y}{\partial \beta}\\ &= \frac{1}{\beta^2}\mathrm{Sp}((\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)+\ln Y)\rho)\end{aligned} \tag{23.5}$$

Dieser Ausdruck lässt sich sowohl

$$\frac{\partial K}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta}(E - \sum_i f_i Q_i - K) \tag{23.6}$$

wie auch

$$\frac{\partial K}{\partial \beta} = -\frac{1}{\beta^2}\langle \ln \rho \rangle \tag{23.7}$$

schreiben, da $\ln \rho = -\beta(H - \sum_i f_i \hat{Q}_i - K)$. Damit folgt

$$\mathrm{d}K = -\sum_i Q_i \mathrm{d}f_i + k_\mathrm{B}\langle \ln \rho \rangle \mathrm{d}T. \tag{23.8}$$

23.b Entropie

Wir hatten für die kanonische und die verallgemeinerten kanonischen Gesamtheiten gefunden

$$\begin{array}{llllll} \text{Gesamtheit} & Y & K & f & Q & \mathrm{d}K \\ \text{kanonisch} & Z & F & - & - & \mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T \\ \text{kanonisch} & \tilde{Z} & G & -P & V & \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P \\ \text{großkanonisch} & Y & J & \mu & N & \mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu. \end{array} \tag{23.9}$$

Es folgt dann aus dem Ergebnis (23.8), dass man für diese Gesamtheiten die Entropie definieren sollte als

$$S = -k_\mathrm{B}\langle \ln \rho \rangle. \tag{23.10}$$

Für die mikrokanonische Gesamtheit hatten wir

$$\rho_i = \left\{ \begin{array}{cc} 1/W & E_i \le E, \\ 0 & E_i > E. \end{array} \right. \tag{23.11}$$

Daraus ergibt sich dann mit der Definition (23.10)

$$S = -k_\mathrm{B} \sum_i \rho_i \ln \rho_i = k_\mathrm{B} \ln W \tag{23.12}$$

in Übereinstimmung mit der ursprünglichen Definition. Man beachte, dass

$$\lim_{\rho \to 0} \rho \ln \rho = 0. \tag{23.13}$$

Damit können wir den Entropie-Operator

$$\hat{S} = -k_\mathrm{B} \ln \rho \tag{23.14}$$

definieren, der sich für unsere verallgemeinerten kanonischen Gesamtheiten

$$\hat{S} = \frac{1}{T}(H - \sum_i f_i \hat{Q}_i - K) \tag{23.15}$$

ergibt. Damit finden wir

$$\mathrm{d}K = -S\mathrm{d}T - \sum_i Q_i \mathrm{d}f_i \tag{23.16}$$

und

$$E = K + TS + \sum_i f_i Q_i. \tag{23.17}$$

Für klassische Systeme ist im Logarithmus ρ zu multiplizieren mit $N!h^{3N}$,

$$S = -k_\mathrm{B} \int \mathrm{d}^{3N}p\mathrm{d}^{3N}x \rho \ln(N!h^{3N}\rho). \tag{23.18}$$

Zunächst wissen wir, dass im Intervall $\Delta p \Delta x = h$ jeweils nur ein Quantenzustand Platz hat. Die Wahrscheinlichkeit, dass dieser besetzt ist, ergibt sich also aus ρ multipliziert mit dem entsprechenden Phasenraum, das heißt der entsprechenden Potenz von h. Wegen der Ununterscheidbarkeit gleicher Teilchen, tragen aber alle $N!$ Permutationen der Koordinaten (p_i, x_i) zum gleichen Zustand bei. Daher ist der Phasenraum für einen N-Teilchenzustand (gleicher Teilchen) noch mit $N!$ zu multiplizieren. Man kann einwenden, dass für Bosonen ein und derselbe Zustand mehrfach besetzt werden kann, und dass dann der Faktor $N!$ zu groß gewählt ist. Das ist richtig. Wenn aber die Besetzungswahrscheinlichkeiten bereits so groß sind, dass dies eine Rolle spielt, dann ist die klassische Rechnung schon nicht mehr gültig. Ähnlich ist es mit dem Argument, dass man die Teile des Phasenraums, in der zwei Fermionen praktisch gleiche Kordinaten haben, nicht berücksichtigen darf. Auch hier ist es so: Wenn die Besetzung so groß ist, das dies für das Ergebnis eine Rolle spielt, dann muss man quantenmechanisch rechnen. Die erste Korrektur hierzu haben wir in Abschnitt 17 bestimmt.

24 Zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale und Schwankungen

24.a Die Ableitungen

Wir betrachten nun die zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach ihren natürlichen Variablen. Die erste Ableitung war

$$-\frac{\partial K}{\partial f_i} = Q_i = \mathrm{Sp}(\hat{Q}_i \underbrace{\mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_j f_j \hat{Q}_j - K)}}_{\rho}). \tag{24.1}$$

Die zweite ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_i}{\partial f_j} &= \beta \mathrm{Sp}(\hat{Q}_i \hat{Q}_j \rho) + \beta \underbrace{\frac{\partial K}{\partial f_j}}_{-Q_j} \mathrm{Sp}(\hat{Q}_i \rho) \\ &= \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \left(\langle \hat{Q}_i \hat{Q}_j \rangle - Q_i Q_j \right) = \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \langle \Delta \hat{Q}_i \Delta \hat{Q}_j \rangle \end{aligned} \tag{24.2}$$

mit $\Delta \hat{Q}_i = \hat{Q}_i - Q_i$ (Abschnitt 3). Hier setzen wir voraus, dass $\hat{Q}_i$ oder $\hat{Q}_j$ mit $H - \sum_i f_i \hat{Q}_i$ kommutiert. Für das großkanonische Ensemble folgt dann

$$\frac{\partial N}{\partial \mu} = \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \langle (\Delta \hat{N})^2 \rangle = \frac{1}{k_\mathrm{B} T} (\Delta N)^2 = O(N^1). \tag{24.3}$$

Die Abschätzung $O(N^1)$ ergibt sich daraus, dass wir eine extensive Größe (N) nach einer intensiven ($\mu = O(N^0)$) differenziert haben. Daher ist in der Regel die Teilchenzahlschwankung von der Ordnung $O(N^{1/2})$, für makroskopische Systeme also klein gegen die Teilchenzahl selbst. (In der Regel heißt: Falls $\frac{\partial N}{\partial \mu}$ endlich bleibt.)
Wir betrachten nun weiter

$$\frac{\partial Q_i}{\partial \beta} = -T \langle \hat{Q}_i \hat{S} \rangle + \beta \frac{\partial K}{\partial \beta} Q_i \tag{24.4}$$

und damit

$$\frac{\partial Q_i}{\partial T} = -\frac{1}{k_\mathrm{B} T^2} \frac{\partial Q_i}{\partial \beta} = \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \langle \hat{Q}_i \hat{S} \rangle + \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \underbrace{\frac{\partial K}{\partial T}}_{-S} Q_i = \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \langle \Delta \hat{Q}_i \Delta \hat{S} \rangle \tag{24.5}$$

mit

$$\hat{S} = \frac{1}{T} \left(H - \sum_i f_i \hat{Q}_i - K \right), \quad \Delta \hat{S} = \frac{1}{T} \left(\Delta H - \sum_i f_i \Delta \hat{Q}_i \right). \tag{24.6}$$

Wir beobachten noch

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \langle (\Delta \hat{S})^2 \rangle. \tag{24.7}$$

Für das kanonische Ensemble folgt

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{k_\mathrm{B} T^3} \langle (\Delta H)^2 \rangle = O(N^1). \tag{24.8}$$

Damit sind auch die Energieschwankungen in der Regel von der Ordnung $O(N^{1/2})$ und damit für makroskopische Systeme vernachlässigbar gegen die mittlere Energie.

24.b Spezielle zweite Ableitungen

Wir betrachten nun die spezifische Wärme. Sie ergibt sich als die Wärme, die man einem System zuführen muss, pro Temperatur-Änderung. Wir haben daher

$$C = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} = T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}. \tag{24.9}$$

Was sich dabei im Einzelnen ergibt, hängt davon ab, wie der Prozess geführt wird. Hält man Volumen und Teilchenzahl fest, so erhält man

$$C_V = T \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N}. \tag{24.10}$$

Die Schreibweise $\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N}$ bedeutet, dass wir S nach T bei festem V und N differenzieren. Das ist gleichbedeutend mit der partiellen Ableitung der Funktion $S(T,V,N)$ nach T. Da man in der Thermodynamik oft die Variablen wechselt, wäre es notwendig, verschiedene Funktionen für verschiedene Variable zu unterscheiden. Stattdessen geben wir lieber an, welche Größen festgehalten werden. Hält man dagegen Druck und Teilchenzahl fest, so folgt

$$C_P = T \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N}. \tag{24.11}$$

Für ein ideales klassisches einatomiges Gas folgt

$$S = k_\mathrm{B} N \ln\left(\frac{V}{N}(k_\mathrm{B}T)^{3/2}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{5/2}\right), \qquad C_V = \frac{3}{2}k_\mathrm{B}N, \tag{24.12}$$

$$S = k_\mathrm{B} N \ln\left(\frac{1}{P}(k_\mathrm{B}T)^{5/2}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{5/2}\right), \qquad C_P = \frac{5}{2}k_\mathrm{B}N. \tag{24.13}$$

Ähnlich unterscheidet man bei der Kompressibilität zwischen adiabatischer und isothermer,

$$\kappa = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}P} \tag{24.14}$$

Ähnlich hängt auch die magnetische Suszeptibilität $\chi = \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}H}$ und der Volumenausdehnungs-Koeffizient davon ab, wie die Veränderung des Systems durchgeführt wird,

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}. \tag{24.15}$$

25 Thermodynamische Beziehungen

25.a aus den Potentialen

Eine Anzahl von thermodynamischen Beziehungen erhalten wir aus den Differentialen der Potentiale. So ergeben sich zum Beispiel aus

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N, \tag{25.1}$$
$$\mathrm{d}I = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \mu\mathrm{d}N \tag{25.2}$$

die Beziehungen für die spezifischen Wärmen

$$\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{V,N} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} = C_V, \tag{25.3}$$
$$\left.\frac{\partial I}{\partial T}\right|_{P,N} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N} = C_P, \tag{25.4}$$
$$\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{P,N} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N} - P\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N} = C_P - PV\alpha_P. \tag{25.5}$$

25.b aus den Integrabilitätsbedingungen

Die gemischten zweiten Ableitungen der Potentiale müssen übereinstimmen (Integrabilitäts-Bedingungen). Damit folgt aus

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N \tag{25.6}$$

die Beziehung

$$-\frac{\partial^2 F}{\partial V\partial T} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N} = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_{V,N}. \tag{25.7}$$

Ähnlich folgt aus

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \mu\mathrm{d}N \tag{25.8}$$

die Bedingung

$$-\frac{\partial^2 G}{\partial P\partial T} = \left.\frac{\partial S}{\partial P}\right|_{T,N} = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N}. \tag{25.9}$$

Diese Beziehungen werden auch als Maxwell-Beziehungen bezeichnet.

25.c Funktional (Jacobi)-Determinante

Für die Jacobi-Determinante

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} := \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial g}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y}\frac{\partial g}{\partial x} \tag{25.10}$$

gilt die Kettenregel

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)}\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}. \tag{25.11}$$

Man beachte, dass

$$\frac{\partial(f,y)}{\partial(x,y)} = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_{y} \tag{25.12}$$

und

$$\partial(f,g) = -\partial(g,f) \tag{25.13}$$

gilt.

Wir stellen nun einen Zusammenhang zwischen den spezifischen Wärmen und den Kompressibilitäten her. Dazu formen wir um

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(P,S,N)}{\partial(V,T,N)} = \frac{\partial(P,S,N)}{\partial(V,S,N)}\frac{\partial(V,S,N)}{\partial(V,T,N)} &= \frac{\partial(P,S,N)}{\partial(P,T,N)}\frac{\partial(P,T,N)}{\partial(V,T,N)} \\
= \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{S,N} \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} &= \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N} \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T,N} \\
= -\frac{1}{V\kappa_S}\frac{C_V}{T} &= \frac{C_P}{T}\left(-\frac{1}{V\kappa_T}\right),
\end{aligned} \tag{25.14}$$

woraus

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_P}{C_V} \tag{25.15}$$

folgt.
Wir stellen jetzt noch einen weiteren Zusammenhang zwischen den spezifischen Wärmen her. Ausgehend von $S = S(T, V(T,P,N), N)$ bestimmen wir

$$C_P = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} + T\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N}. \tag{25.16}$$

Wir formen weiter um

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N} = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_{V,N} = \frac{\partial(P,V,N)}{\partial(T,V,N)} = \frac{\partial(P,V,N)}{\partial(P,T,N)}\frac{\partial(P,T,N)}{\partial(T,V,N)} = \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N}\cdot(-\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T,N}) \tag{25.17}$$

und damit

$$C_P = C_V + T(V\alpha_P)^2\frac{1}{V\kappa_T} = C_V + TV\frac{\alpha_P^2}{\kappa_T}. \tag{25.18}$$

Aus der Integrabilitätsbedingung (25.7)

$$\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_{V,N} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N} \tag{25.19}$$

folgt

$$\frac{\partial(P,V,N)}{\partial(T,V,N)} = \frac{\partial(T,S,N)}{\partial(T,V,N)} \tag{25.20}$$

und damit

$$\partial(P,V,N) = \partial(T,S,N) \tag{25.21}$$

und ähnlich

$$\partial(P,V,\mu) = \partial(T,S,\mu), \quad \partial(P,V,T) = \partial(\mu,N,T). \tag{25.22}$$

25.d Homogenität

Enthalten Zähler und Nenner der Jacobi-Determinante zwei gleiche intensive Variable (T, P, μ) und eine extensive Variable, so folgt aus der Homogenität, dass die Jacobi-Determinante der Quotient der beiden extensiven Variablen ist,

$$\frac{\partial(V,P,T)}{\partial(N,P,T)} = \left.\frac{\partial V}{\partial N}\right|_{P,T} = \frac{V}{N}. \tag{25.23}$$

Diese Beziehung kann verwendet werden, um die isotherme Kompressibilität aus dem großkanonischen Potential zu bestimmen,

$$\begin{aligned}
\kappa_T &= -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{T,N} = -\frac{1}{V}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(P,N,T)} = -\frac{1}{N}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(P,V,T)} = \left(\frac{1}{N}\left.\frac{\partial N}{\partial P}\right|_{T,V}\right) \\
&= -\frac{1}{N}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(\mu,N,T)} = -\frac{V}{N^2}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(\mu,V,T)} = \frac{V}{N^2}\left.\frac{\partial N}{\partial\mu}\right|_{T,V}
\end{aligned} \tag{25.24}$$

Unter Berücksichtigung von $N = -\frac{\partial J}{\partial\mu}$ erhält man die Kompressibilität aus der zweiten Ableitung des großkanonischen Potentials nach μ.

26 Positivität der Entropie: Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

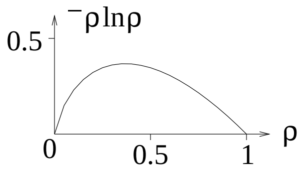
26.a Positivität

Für alle Eigenwerte der Dichtematrix gilt $0 \le \rho_n \le 1$ und daher $-\rho_n \ln \rho_n \ge 0$ und damit

$$S = -k_{\mathrm{B}} \sum_n \rho_n \ln \rho_n \ge 0. \tag{26.1}$$

Die Entropie ist nie negativ. Die Entropie kann nur verschwinden, wenn jeder Eigenwert ρ_n gleich 0 oder 1 ist. Da $\sum_n \rho_n = 1$, muss dann ein Eigenwert gleich 1 und die übrigen müssen gleich 0 sein. Die Entropie verschwindet also nur für einen reinen Zustand.

$-\rho \ln \rho$ *gegen* ρ



Die Aussage der Positivität setzt die quantenmechanische Natur des Systems voraus.
Formal kann man in einem klassischen System in einem Teil des Phasenraums auch $\rho > 1/(N!h^{3N})$ haben, was zu einem negativen Beitrag zur Entropie führen würde. Allerdings sind dann die Grundprinzipien der Quantenmechanik verletzt und eine solche Dichte kann keine gute Beschreibung eines physikalischen Systems sein.

26.b Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Wir betrachten ein großes, aber endliches System mit diskreten Energie-Niveaus. Der Grundzustand sei g-fach entartet. Am absoluten Nullpunkt sind nur die Grundzustände besetzt,

$$S(T=0) = k_{\mathrm{B}} \ln g. \tag{26.2}$$

g kann auch makroskopisch sein. Ein isotroper Ferromagnet mit Gesamtspin $\tilde{S} = O(N)$ hat die Entartung $g = 2\tilde{S}+1$, d.h. $S(T=0) = k_{\mathrm{B}} \ln(2\tilde{S}+1) = O(\ln N)$. Wir sehen aber, dass

$$\lim_{N\to\infty} \lim_{T\to 0} \frac{S}{N} = 0. \tag{26.3}$$

Dies ist die Aussage des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik. Man kann zwar theoretische Modelle mit $S(T=0) \propto N$ konstruieren. (Am ehesten ist das noch für Eis-Modelle gegeben. Dies sind Modelle, bei denen die Sauerstoffatome mit Koordinationszahl 4 durch Wasserstoffbrücken verbunden sind, wobei der Wasserstoff jeweils näher oder entfernter zum einen oder anderen Sauerstoff ist. Alle Zustände bei denen jedem Sauerstoff zwei Wasserstoff-Atome nahe sind, gelten als energetisch entartet.) In der Natur scheinen solch hohe Entartungen aber immer aufgehoben zu sein.

27 Extremaleigenschaften der Entropie

27.a Eine Ungleichung

Es seien ρ und ρ' zwei statistische Operatoren mit Eigenzuständen

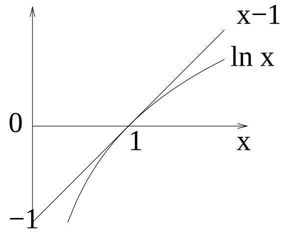
$$\rho|n\rangle = \rho_n|n\rangle, \quad \rho'|\nu\rangle = \rho'_\nu|\nu\rangle. \tag{27.1}$$

Dann ist

$$\begin{aligned} \mathrm{Sp}(\rho'(\ln\rho - \ln\rho')) &= \sum_{n,\nu}\langle\nu|\rho'|n\rangle\langle n|\ln\rho - \ln\rho'|\nu\rangle \\ &= \sum_{n,\nu}\rho'_\nu\langle\nu|n\rangle\langle n|\nu\rangle(\ln\rho_n - \ln\rho'_\nu). \end{aligned} \tag{27.2}$$

Nun ist $\ln x \le x-1$, was aus $\ln x = \int_1^x \frac{\mathrm{d}x'}{x'}$ und $\frac{1}{x'} < 1$ für $x' > 1$ und $\frac{1}{x'} > 1$ für $x' < 1$ folgt. Damit folgt

Graphische Darstellung der Ungleichung $\ln x \le x-1$



$$\ln\rho_n - \ln\rho'_\nu = \ln\frac{\rho_n}{\rho'_\nu} \le \frac{\rho_n}{\rho'_\nu} - 1 \tag{27.3}$$

und

$$\mathrm{Sp}(\rho'(\ln\rho - \ln\rho')) \le \sum_{n,\nu}|\langle\nu|n\rangle|^2(\rho_n - \rho'_\nu) = \sum_n\rho_n - \sum_\nu\rho'_\nu = 1-1 = 0, \tag{27.4}$$

d.h.

$$S' = -k_\mathrm{B}\sum_\nu\rho'_\nu\ln\rho'_\nu \le -k_\mathrm{B}\mathrm{Sp}(\rho'\ln\rho). \tag{27.5}$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur, wenn für jeden Summanden in (27.4) entweder $\langle\nu|n\rangle = 0$ oder $\rho_n = \rho'_\nu$, woraus $\rho = \rho'$ folgt.

27.b Mikrokanonische Gesamtheit

Der statistische Operator ρ' sei nur durch Zustände $|\nu\rangle$ aus dem Hilbert-Raum der Energie-Eigenzustände $|n\rangle$ im Energie-Intervall $E-\Delta < E_n \le E$ aufgespannt. ρ beschreibe die mikrokanonische Gesamtheit

$$\rho = \frac{1}{W(E) - W(E-\Delta)}\sum_{n,E-\Delta<E_n\le E}|n\rangle\langle n|. \tag{27.6}$$

Dann folgt

$$S' \le -k_\mathrm{B}\mathrm{Sp}(\rho'\ln\rho) = k_\mathrm{B}\mathrm{Sp}(\rho'\ln(W(E) - W(E-\Delta)) = S. \tag{27.7}$$

Von allen Gesamtheiten, die nur Zustände im Energie-Intervall $E-\Delta ... E$ haben, hat die mikrokanonische die größte Entropie. Ähnliches gilt, falls man die Energie durch die Enthalpie ersetzt.

27.c Verallgemeinerte (groß)kanonische Gesamtheit

Es sei nun ρ der Dichte-Operator der verallgemeinerten kanonischen Gesamtheit

$$\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i \hat{Q}_i - K)} \tag{27.8}$$

und ρ' ein beliebiger statistischer Operator. Dann folgt

$$S' \le k_\mathrm{B}\beta \mathrm{Sp}(\rho'(H - \sum_i f_i \hat{Q}_i - K)) = \frac{1}{T}(E' - \sum_i f_i Q'_i - K). \tag{27.9}$$

Mit $K = E - \sum_i f_i Q_i - TS$ folgt

$$S' \le S + \frac{1}{T}(E' - E + \sum_i f_i(Q_i - Q'_i)). \tag{27.10}$$

α) Sei ρ' eine Gesamtheit mit gegebenen Erwartungswerten $E' = E$, $Q'_i = Q_i$. Dann folgt: Für alle Gesamtheiten mit vorgegebenem Erwartungswert der Energie und der Operatoren $\hat{Q}_i$ hat die verallgemeinerte kanonische Gesamtheit die größte Entropie. β) Aus Ungleichung (27.10) folgt

$$K \le E' - TS' - \sum f_i Q'_i. \tag{27.11}$$

Dies erlaubt ein Variationsprinzip zur Bestimmung einer oberen Schranke von K bei gegebenem T und f_is: Man variiert ρ' und sucht das mit kleinstem $E' - TS' - \sum f_i Q'_i$ als Näherungslösung aus. Es handelt sich dabei um eine Verallgemeinerung des Variationsverfahrens zur Bestimmung des Grundzustands ($T = 0$), $E \le E'$.

27.d Informationsentropie

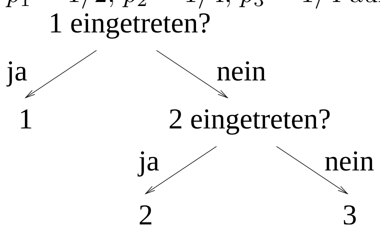
Der Ausdruck

$$S = -k_\mathrm{B} \sum_n \rho_n \ln \rho_n \tag{27.12}$$

ist eng mit dem Maß für die Information verknüpft. Es seien Ereignisse n mit a-priori Wahrscheinlichkeiten ρ_n gegeben, $\sum_n \rho_n = 1$. Als Maß für den Informationsgehalt der Information "das Ereignis n tritt ein" definiert man $-\mathrm{ld}\rho_n$. Dabei ist ld der Logarithmus zur Basis 2, $\mathrm{ld}\rho = {}^2\mathrm{log}\rho = \ln\rho/\ln 2$. Ein seltenes Ereignis hat einen großen Informationsgehalt, ein häufiges geringen. Vergleiche den Informationsgehalt der beiden Aussagen: "Ich habe das große Los gezogen" und "Ich habe eine Niete gezogen". Als mittlere Information hat man dann

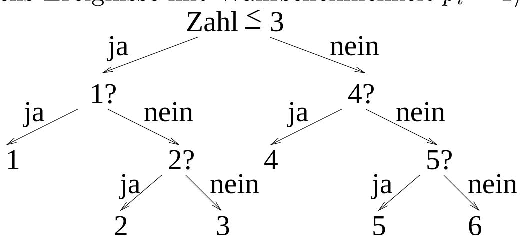
$$I = -\sum_n \rho_n \mathrm{ld}\rho_n. \tag{27.13}$$

Offensichtlich ist $S = k_\mathrm{B} I/\ln 2$. Die Bedeutung von I ist die folgende:
α) Man benötigt bei optimaler Fragestrategie *im Mittel* mindestens I Fragen mit ja-nein-Antworten (bits), um zu erfahren, welches Ereignis eingetreten ist.
β) Es gibt stets eine Strategie, so dass man *im Mittel* mit weniger als $I + 1$ derartigen Fragen erfährt, welches Ereignis eingetreten ist. Beispiel 1: Drei Ereignisse treten mit den Wahrscheinlichkeiten $p_1 = 1/2$, $p_2 = 1/4$, $p_3 = 1/4$ auf. Strategie:



Man hat $I = 3/2$, die mittlere Anzahl der Fragen beträgt auch $3/2$.

Beispiel 2: Man würfelt. Sechs Ereignisse mit Wahrscheinlichkeit $p_i = 1/6$. Strategie:



Man findet $I = \mathrm{ld}6 = 2.584$. Hier beträgt die mittlere Anzahl der Fragen $8/3 = 2.667$.
Abgesehen von den Vorfaktoren ist die Entropie S daher eine Informationsentropie. Die mikrokanonischen und die kanonische Gesamtheit sind dadurch charakterisiert, dass unter gegebenen Nebenbedingungen (Energieschranken oder Energie-Erwartungswerte, etc.) die fehlende Information (über den tatsächlichen Zustand des Systems) maximal ist. Das heißt außer den Nebenbedingungen ist *nichts* über den Zustand des Systems bekannt.

Literatur/literature: Ash, Information Theory (Bibl. Ang. Math.), L. Brillouin, Science and Information Theory.

28 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Die Aussage des zweiten Hauptsatzes ist: In einem abgeschlossenen System gilt für die thermodynamische Entropie $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t \geq 0$. Die thermodynamische Entropie eines abgeschlossenen Systems kann also im Lauf der Zeit nur zunehmen oder konstant bleiben.

28.a Konstanz der Informationsentropie

Wir betrachten zunächst die zeitliche Entwicklung der Informations-Entropie eines abgeschlossenen Systems. Wir stellen $\rho(t)$ durch seine Eigenzustände zu einer bestimmten Zeit dar,

$$\rho(t) = \sum_n |n(t)\rangle \rho_n \langle n(t)|. \tag{28.1}$$

Dabei brauchen die $|n(t)\rangle$ keine Eigenzustände des Hamilton-Operators zu sein. Sie entwickeln sich

$$|m(t')\rangle = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}H(t'-t)/\hbar}|m(t)\rangle, \quad \langle n(t')| = \langle n(t)|\mathrm{e}^{\mathrm{i}H(t'-t)/\hbar}. \tag{28.2}$$

Damit folgt, dass auch die Zustände zur Zeit t' orthonormiert sind

$$\langle n(t')|m(t')\rangle = \langle n(t)|m(t)\rangle = \delta_{n,m}. \tag{28.3}$$

Es gilt also

$$\rho(t') = \sum_n |n(t')\rangle \rho_n \langle n(t')|, \tag{28.4}$$

wobei auch das $\rho(t')$ nach seinen Eigenzuständen entwickelt ist. Die Eigenwerte ρ_n sind unverändert. Damit folgt aber für die Informations-Entropie

$$S(t') = -k_{\mathrm{B}} \sum_n \rho_n \ln \rho_n = S(t). \tag{28.5}$$

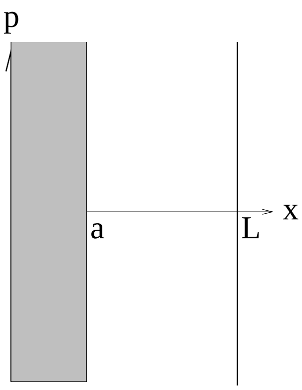
Die Informationsentropie eines abgeschlossenen Systems ist also konstant. Dies gilt auch für klassische Systeme.

28.b Reversible und irreversible Expansion eines idealen klassischen Gases

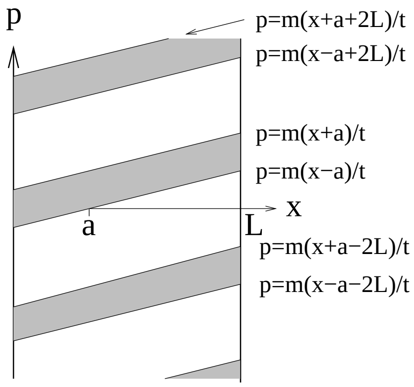
Wir betrachten nun ein wärmeisoliertes ideales Gas.
Zunächst betrachten wir das System unter **langsamer Expansion**: Das System gibt dabei Energie $P\mathrm{d}V$ ab. Daher gilt $\mathrm{d}E = -P\mathrm{d}V$ und daraus $T\mathrm{d}S = 0$, d.h. $S =$const. Es handelt sich um einen adiabatischen Vorgang. Der Vorgang ist reversibel, sowohl $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t > 0$ als auch $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t < 0$ ist ohne Änderung der Entropie möglich.
Nun betrachten wir eine **sehr schnelle Expansion**: Die Bewegung der Wand sei schneller als die mittlere thermische Geschwindigkeit, oder wir ziehen eine Trennwand plötzlich heraus. Dann gibt das System (fast) keine Energie ab. Der auf die Wand ausgeübte Druck ist viel kleiner als der Gleichgewichtsdruck, $\mathrm{d}E \approx 0$. Da bei fester Energie die Entropie (im Gleichgewicht) eine monoton wachsende Funktion des Volumens ist, folgt $\dot{S} > 0$, $\dot{V} > 0$. Der Vorgang ist irreversibel, da es unmöglich ist, die Teilchen ohne Arbeitsleistung wieder im ursprünglichen Volumen einzufangen.
Es stellen sich die Fragen: Nimmt die Entropie wirklich zu? Kommt das System wirklich in das thermische Gleichgewicht?
Hierzu betrachten wir, was mit einem idealen klassischen Gas beim Herausziehen der Wand zur Zeit $t = 0$ geschieht. Bis dahin seien alle Atome im Kasten $0 \leq x \leq a$. Für $t > 0$ können sie sich frei im

Kasten $0 \leq x \leq L > a$ bewegen.

Alle Atome im Kasten $0 \leq x \leq a$ zur Zeit $t = 0$.



Für Zeiten $t > 0$ freie Bewegung im Kasten $0 \leq x \leq L$.



Es stellt sich nun eine Schlierenstruktur ein: Im (x, p) Raum wechseln in kurzer Folge besetzte und unbesetzte Bereiche ab. Die Informationsentropie (mikroskopische Entropie) bleibt erhalten. Für $t \to \infty$ rücken die Streifen beliebig nahe zusammen. Man ersetzt nun das ρ durch ein ρ, das über einen Bereich im Γ-Raum gemittelt ist: Coarse graining. Die Annahme dabei ist, dass man aus der Schlierenstruktur keinen Nutzen mehr ziehen kann. Mit Wechselwirkung wird das noch augenfälliger: Dann zeigt die mittlere Einteilchendichte $\rho_1(p, x)$ keine Schlierenstruktur mehr, nur die N-Teilchendichte ρ. Wir haben hier angenommen, dass die Teilchen an den Wänden ideal reflektiert werden. Ist dies nicht der Fall, so haben wir eine Kopplung an die Umgebung. Dies bewirkt ein Verschwinden der Schlierenstruktur und damit ein Anwachsen der Entropie des Gases im Kasten. Ein reiner Zustand gekoppelt an ein anderes System wird im Allgemeinen kein reiner Zustand bleiben, sondern als Gemisch seine Entropie erhöhen.

28.c Thermodynamische Entropie

Die thermodynamische Entropie ist die maximale Informationsentropie für ein System mit gegebenen Erwartungswerten (z.B. für Energie, Volumen, etc.). Man ersetzt also das tatsächliche ρ durch ein gemitteltes. Dieser Mittelungsprozess (coarse graining) ergibt praktisch keinen Unterschied für Erwartungswerte wie $\langle H \rangle$, $\langle \hat{Q}_i \rangle$, aber einen wesentlichen Unterschied für die Entropie. Generell gilt
Informations-Entropie $\leq$ thermodynamische Entropie
Bei den Erwartungswerten braucht man sich nicht auf Größen für das gesamte System zu beschränken. Man kann beispielsweise auch ortsabhängige Dichten einführen, oder wie wir nachfolgend beschreiben, mittlere Besetzungszahlen für Teilchen verschiedener Impulse.

28.d Boltzmann-Gleichung

Gehen wir davon aus, dass wir das System durch die mittleren Besetzungen $\bar{n}$ beschreiben können, so ergibt sich folgendes Bild: Die Entropie lässt sich durch die Besetzungszahlen ausdrücken, wobei sich herausstellt, dass wieder die Gln. (16.20, 16.21) gelten (wir lassen hier der Einfachheit die weiteren

Quantenzahlen weg):

$$S = k_{\mathrm{B}} \sum_{\mathbf{k}} \left((\pm(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}}) \ln(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}}) - \bar{n}_{\mathbf{k}} \ln \bar{n}_{\mathbf{k}} \right) \tag{28.6}$$

Für Fermionen (unteres Vorzeichen) ist das unmittelbar klar, da hier $n_{\mathbf{k}}$ nur die Werte 0 und 1 annimmt. Daher sind die Wahrscheinlichkeiten w_n für n-fache Besetzung als $w_0 = 1 - \bar{n}$, $w_1 = \bar{n}$ gegeben mit dem Beitrag

$$-k_{\mathrm{B}}(w_0 \ln w_0 + w_1 \ln w_1) = -k_{\mathrm{B}}(1 - \bar{n}) \ln(1 - \bar{n}) - k_{\mathrm{B}} \bar{n} \ln \bar{n} \tag{28.7}$$

zur Entropie. Für Bosonen haben wir zunächst den Beitrag $-k_{\mathrm{B}} \sum_n w_n \ln w_n$ zur Entropie. Mittels Lagrange-Parametern κ und λ fügt man noch die Bedingungen für die Gesamtwahrscheinlichkeit 1 und für die mittlere Besetzung $\bar{n}$ hinzu, sodass

$$-k_{\mathrm{B}} \sum_n w_n \ln w_n + \kappa(\sum_n w_n - 1) + \lambda(\sum_n n w_n - \bar{n}) \tag{28.8}$$

zu variieren ist. Die Variation der w_n ergibt

$$-k_{\mathrm{B}}(1 + \ln w_n) + \kappa + \lambda n = 0. \tag{28.9}$$

Löst man die Gleichung nach w_n auf und bestimmt κ und λ aus den Nebenbedingungen, so erhält man die Verteilung (16.11) und durch Auswerten der Entropie wieder (16.20).
Die zeitliche Änderung der Entropie ergibt sich dann zu

$$\dot{S} = k_{\mathrm{B}} \sum_{\mathbf{k}} \dot{\bar{n}}_{\mathbf{k}} \left(\ln(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}}) - \ln \bar{n}_{\mathbf{k}} \right) \tag{28.10}$$

Wir wissen aus Fermis goldener Regel, dass die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Vielteilchenzustand n nach m gegeben ist durch

$$\Gamma_{m,n} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_m) |\langle n|V|m \rangle|^2 \tag{28.11}$$

Wir wenden dies nun an für ein System mit Zweiteilchen-Potential, in dem zwei Atome mit Impulsen $\hbar\mathbf{k}_3$ und $\hbar\mathbf{k}_4$ in Atome der Impulse $\hbar\mathbf{k}$ und $\hbar\mathbf{k}_2$ gestreut werden.
Damit erhalten wir für die mittlere Besetzung des Einteilchenzustands mit dem Impuls $\hbar\mathbf{k}$ die (über den Ort integrierte) Boltzmann-Gleichung

$$\dot{\bar{n}}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} \Gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} \left(\langle \hat{n}_{\mathbf{k}_3} \hat{n}_{\mathbf{k}_4} (1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}})(1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}_2}) \rangle - \langle \hat{n}_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}_2} (1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}_3})(1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}_4}) \rangle \right) \tag{28.12}$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ wurde eingeführt, da sonst die Streuung von $\mathbf{k}_3$, $\mathbf{k}_4$ und von $\mathbf{k}_4$, $\mathbf{k}_3$ doppelt gezählt würde. Man beachte, dass Γ auf Grund der Energie-Erhaltung und der Impuls-Erhaltung zwei δ-Faktoren enthält,

$$\Gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} \propto \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_3} - \epsilon_{\mathbf{k}_4}) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) \tag{28.13}$$

Die Faktoren $\hat{n}_{\mathbf{k}_3} \hat{n}_{\mathbf{k}_4}$ unter dem Erwartungswert in (28.12) sind unmittelbar klar. Die Rate der Übergänge von $\mathbf{k}_3$ und $\mathbf{k}_4$ ist natürlich proportional zu den entsprechenden Besetzungen. Umgekehrt erfolgt auch eine Rückstreuung von $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}_2$. Dies beschreibt der zweite Erwartungswert in (28.12). Ist das Gas sehr dünn, so kann man in den Erwartungswerten die Faktoren $1 \pm \hat{n}$ durch die 1 ersetzen. Für Fermionen sind die Faktoren leicht verständlich. Ist der Zustand mit Impuls $\hbar\mathbf{k}$ bereits besetzt, so kann nichts mehr hinein gestreut werden, daher der Faktor $1 - \hat{n}$. Für Bosonen erhält man stattdessen einen Faktor $1 + \hat{n}$. Der Prozess wird stimuliert, wenn der Zustand bereits besetzt ist.
Man geht nun davon aus, dass zwischen Besetzungen keine Korrelationen bestehen, setzt also

$$A := \langle \hat{n}_{\mathbf{k}_3} \hat{n}_{\mathbf{k}_4} (1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}})(1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}_2}) \rangle = \bar{n}_{\mathbf{k}_3} \bar{n}_{\mathbf{k}_4} (1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}})(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}_2}). \tag{28.14}$$

und ähnlich für den anderen Erwartungswert

$$B := \bar{n}_{\mathbf{k}} \bar{n}_{\mathbf{k}_2} (1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}_3})(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}_4}) \tag{28.15}$$

Dies ist eine wesentliche Näherung. Man bezeichnet sie als molekulares Chaos. Sie geht davon aus, dass Korrelationen zwischen den Besetzungen keine Rolle spielen. Damit folgt

$$\dot{S} = \frac{k_\mathrm{B}}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} \Gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} (\ln(1 \pm n_\mathbf{k}) - \ln n_\mathbf{k})(A - B). \tag{28.16}$$

Berücksichtigen wir noch, dass Γ und $A-B$ gegen Vertauschung von $\mathbf{k}$ und $\mathbf{k}_2$ invariant sind, und dass bei Austausch des Paares $\mathbf{k}, \mathbf{k}_2$ mit dem Paar $\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4$ auch Γ invariant ist und $A - B$ sein Vorzeichen wechselt, dann können wir auch

$$\dot{S} = \frac{k_\mathrm{B}}{8} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} \Gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} (\ln B - \ln A)(B - A) \tag{28.17}$$

schreiben. Offensichtlich wächst die Entropie S an bis man $B = A$ in allen Termen mit $\Gamma \neq 0$ hat oder äquivalent $\ln B = \ln A$. Ist $\ln B = \ln A$, so folgt

$$\nu_\mathbf{k} + \nu_{\mathbf{k}_2} = \nu_{\mathbf{k}_3} + \nu_{\mathbf{k}_4} \text{ mit } \nu_\mathbf{k} = \ln \frac{\bar{n}_\mathbf{k}}{1 \pm \bar{n}_\mathbf{k}}. \tag{28.18}$$

Da $\Gamma \neq 0$ nur für Energie-Erhaltung und Impuls-Erhaltung gilt und in unserem Fall die Anzahl der Teilchen erhalten ist, ist $A = B$ für

$$\nu_\mathbf{k} = -\beta(\epsilon_\mathbf{k} - \mathbf{v}\hbar\mathbf{k} - \mu) \tag{28.19}$$

erfüllt, was

$$\bar{n}_\mathbf{k} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_\mathbf{k} - \mathbf{v}\hbar\mathbf{k} - \mu)} \mp 1} \tag{28.20}$$

ergibt. Solange die Impuls-Erhaltung nicht gestört ist (z. B. durch Gefäßwände) können sich die Teilchen mit einer mittleren Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ bewegen. Für $\mathbf{v} = \mathbf{0}$ ist dies die Bose- bzw. Fermi-Verteilung.

29 Carnot-Prozess

Ein Carnot-Prozess ist ein Prozess, bei dem ein Arbeitsstoff reversibel zwischen zwei Wärmereservoiren arbeitet. Bei einem optimalen Arbeiten der Maschine bleibt die Gesamt-Entropie erhalten. Falls die Entropie anwächst, verliert man reversible (z.B. mechanische) Energie gegen die zweitrangige Wärmeenergie. Tatsächlich erzeugt jede periodisch arbeitende Maschine Entropie, um so mehr, je schneller sie arbeitet. Ein reversibler Prozess ist daher eine Idealisierung: Er stellt die Grenze des Erreichbaren dar.
Prinzip des Carnot-Prozesses: Ein Kreisprozess in vier Stufen α) isotherme Veränderung $T = T_1$. Der Arbeitsstoff nimmt aus einem Reservoir die Wärmemenge $Q_1 = T_1 \Delta S$ auf. β) das System geht adiabatisch (S =const., wärmeisoliert) auf die Temperatur T_2 über. γ) eine zweite isotherme Veränderung, $T = T_2$, der Arbeitsstoff gibt an ein Reservoir die Wärmemenge $Q_2 = T_2 \Delta S$ ab. δ) das System geht adiabatisch (S =const.) auf die Temperatur T_1 zurück.
Wir betrachten nun die **Wärmebilanz** und beobachten

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \tag{29.1}$$

Dies kann zur Festlegung einer Temperaturskala ohne ideales Gas verwendet werden.
Für die **Energie-Bilanz** findet man: Der Arbeitsstoff nimmt $Q_1 = T_1 \Delta S$ an Wärme auf und gibt $Q_2 = T_2 \Delta S$ an Wärme ab. Auf Grund der Energie-Erhaltung ist die Arbeit A, die er in Form von mechanischer oder elektrischer Energie abgibt,

$$A = Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2)\Delta S. \tag{29.2}$$

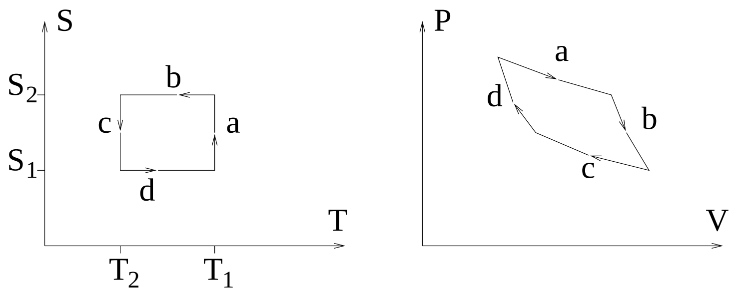
29.a Verschiedene Anwendungen

Der Carnot-Prozess kann auf verschiedene Weise eingesetzt werden:

29.a.α Wärmekraftmaschine

Im T, S- und im P, V-Diagramm ergibt sich folgendes Bild

Carnot-Prozess der Wärmekraftmaschine im ST- und im PV-Diagramm



Die geleistete Arbeit ist $A = \oint P \mathrm{d}V$. In (25.21) haben wir gezeigt, dass $\partial(P, V, N) = \partial(T, S, N)$. Also ist die in das System gesteckte Netto-Wärme

$$Q_1 - Q_2 = \oint T \mathrm{d}S = \oint P \mathrm{d}V = A \tag{29.3}$$

gleich der Arbeit A. Die eingeschlossenen Flächen sind auf beiden Figuren gleich. Der ideale Wirkungsgrad ergibt sich aus dem Verhältnis der gewonnenen Arbeit A zur hineingesteckten Wärme Q_1.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1. \tag{29.4}$$

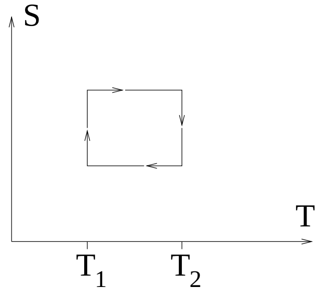
29.a.β Wärmepumpe

Die Wärmepumpe arbeitet in der umgekehrten Richtung. Man steckt Arbeit $-A$ hinein (mechanisch oder elektrisch) und holt Wärme bei der höheren Temperatur T_2 heraus. Der ideale Wirkungsgrad ergibt sich dann aus dem Verhältnis der Wärmemenge Q_2 zur Arbeit $-A$

$$\eta = \frac{Q_2}{-A} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} = \frac{1}{1 - T_1/T_2} > 1. \tag{29.5}$$

Die Wärmepumpe wandelt nicht nur die Arbeit in Wärme um, sondern pumpt auch noch Wärme aus dem kalten Reservoir in das warme.

Kreisprozess der Wärmepumpe



29.a.γ Kältemaschine

Die Kältemaschine arbeitet in der gleichen Richtung wie die Wärmepumpe, nur ist man nun an der Wärme interessiert, die dem kälteren System entzogen wird. Daher ist der Wirkungsgrad jetzt gegeben durch das Verhältnis der Wärmemenge Q_1 zur Arbeit $-A$, im Idealfall also

$$\eta = \frac{Q_1}{-A} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \tag{29.6}$$

Für einen konventionellen Kühlschrank, bei dem $T_2 - T_1 \ll T_1$, kann man $\eta > 1$ haben. Für eine ausgesprochene Tieftemperaturanlage mit $T_1 \ll T_2 - T_1$ wird dieser Wirkungsgrad $\eta \ll 1$.
Vergessen Sie nicht, die Temperaturen T bei diesen Rechnungen in Kelvin einzusetzen.

29.b Exergie

Es ist viel von der Energie-Krise die Rede. Tatsächlich handelt es sich dabei nicht um eine Energie-Krise. Die Energie ist ja erhalten. Vielmehr wissen wir jetzt, dass Wärmeenergie gewissermaßen eine Energie zweiter Klasse ist. Sie lässt sich nur begrenzt in Energie erster Klasse wie mechanischer oder elektrischer Energie umwandeln. Daher stellt sich die Frage: Wenn man eine bestimmte Substanz in einer vorgegebenen Umgebung hat, wieviel Arbeit kann man maximal beim Übergang dieser Substanz in das Gleichgewicht der Umgebung an Arbeit herausholen? Diese Größe wird auch als Exergie bezeichnet.
Wir nehmen an, dass wir mit zwei Teilchensorten arbeiten und dass das Reservoir (die Umgebung) Temperatur T_0, Druck P_0 und die chemischen Potentiale μ_{a0} und μ_{b0} hat.
Wir führen nun mehrere Arbeitsgänge durch, bei denen das System reversibel mechanische Arbeit gegen den äußeren Druck leistet und zwar

$$A = \int (P - P_0)\mathrm{d}V = \int P\mathrm{d}V - P_0(V_0 - V) \tag{29.7}$$

mit

$$P\mathrm{d}V = -\mathrm{d}E + T\mathrm{d}S + \mu_a\mathrm{d}N_a + \mu_b\mathrm{d}N_b. \tag{29.8}$$

In einem ersten Schritt halten wir S, N_a und N_b konstant und verändern V bis unsere Substanz die Temperatur der Umgebung hat, $T = T_0$. Dann gilt

$$P\mathrm{d}V = -\mathrm{d}E, \quad \mathrm{d}S = 0, \quad \mathrm{d}N_a = 0, \quad \mathrm{d}N_b = 0. \tag{29.9}$$

In einem zweiten Schritt halten wir T_0, N_a, N_b fest und verändern das Volumen unserer Substanz bis $\mu_a = \mu_{a0}$. Dann gilt

$$P\mathrm{d}V = -\mathrm{d}E + T_0\mathrm{d}S, \quad \mathrm{d}N_a = 0, \quad \mathrm{d}N_b = 0. \tag{29.10}$$

In einem dritten Schritt bauen wir eine semipermeable Wand ein, die für die Teilchen a durchlässig ist, da diese bereits im Gleichgewicht mit dem Reservoir stehen, aber für die Teilchen b undurchlässig. Beim Verschieben der Wand folgt dann

$$P\mathrm{d}V = -\mathrm{d}E + T_0\mathrm{d}S + \mu_{a0}\mathrm{d}N_a, \quad \mathrm{d}N_b = 0. \tag{29.11}$$

Insgesamt ergibt sich dann für die gewonnene Arbeit

$$\begin{aligned} A &= -\int \mathrm{d}E + T_0 \int \mathrm{d}S + \mu_{a0} \int \mathrm{d}N_a - P_0(V_0 - V) \\ &= E - E_0 + T_0(S_0 - S) + \mu_{a0}N_{a0} - \mu_{a0}N_a - P_0V_0 + P_0V. \end{aligned} \tag{29.12}$$

Berücksichtigt man, dass nach dem dritten Schritt auch die Substanz b im Gleichgewicht mit dem Reservoir ist, $N_b = N_{b0}$, und dass

$$E_0 = T_0S_0 - P_0V_0 + \mu_{a0}N_{a0} + \mu_{b0}N_{b0}, \tag{29.13}$$

dann folgt für die Arbeit, die man aus der Substanz maximal herausholen kann,

$$A = E - T_0S + P_0V - \mu_{a0}N_a - \mu_{b0}N_b. \tag{29.14}$$

Dies ist also die Exergie der Substanz. Sie ist auch die minimale Arbeit, die man aufwenden muss, um diese Substanz in der vorgegebenen Umgebung zu erzeugen.
Versehen wir in (27.10) die ungestrichenen Größen mit Indices $_0$ und nehmen wir dann von den gestrichenen Größen die Striche weg, so erhalten wir für das Potential $K_0 = E_0 - \mu_{a0}N_{a0} + P_0V_0 - T_0S_0 = \mu_{b0}N_{b0}$ die Ungleichung

$$S \leq S_0 + \frac{1}{T}(E - E_0 + \mu_{a0}(N_{a0} - N_a) - P_0(V_0 - V)) \tag{29.15}$$

und damit $A \geq 0$. Wie erwartet kann diese Arbeit nie negativ sein.

E Wechselwirkende Systeme

30 Virial-Entwicklung

Dies ist eine Entwicklung für kleine Dichten, ausgehend von einer Entwicklung nach Potenzen von $\mathrm{e}^{\beta\mu}$.

30.a Großkanonisches Potential

Wir entwickeln die großkanonische Zustandssumme nach den Beiträgen zu verschiedenen Teilchenzahlen

$$Y = \sum_N Z(T,V,N)\mathrm{e}^{N\mu/k_\mathrm{B}T} = 1 + Z(T,V,1)\mathrm{e}^{\mu/k_\mathrm{B}T} + Z(T,V,2)\mathrm{e}^{2\mu/k_\mathrm{B}T} + ... \tag{30.1}$$

Dies ist keine gute Entwicklung, da man bis zu sehr großen Teilchen-Zahlen gehen müsste. Weitaus besser ist es, den Logarithmus davon zu nehmen,

$$\ln Y = \underbrace{Z(1)\mathrm{e}^{\mu/k_\mathrm{B}T}}_{\text{Einteilchen-Problem}} + \underbrace{(Z(2) - \frac{1}{2}Z^2(1))\mathrm{e}^{2\mu/k_\mathrm{B}T}}_{\text{Zweiteilchen-Problem}} + ... \tag{30.2}$$

Die potentielle Energie sei eine Summe von zwei-Teilchen-Potentialen

$$H_\mathrm{pot} = \sum_{i<j} W(x_i - x_j). \tag{30.3}$$

Dann folgt für das klassische System

$$\begin{aligned}
Z_\mathrm{kl}(1) &= \frac{V}{\lambda^3}, && (30.4)\\
Z_\mathrm{kl}(2) &= \frac{1}{2\lambda^6}\int \mathrm{d}^3x_1\mathrm{d}^3x_2\mathrm{e}^{-\beta W(x_1-x_2)} && (30.5)\\
Z_\mathrm{kl}(2) - \frac{1}{2}Z_\mathrm{kl}^2(1) &= \frac{1}{2\lambda^6}\int \mathrm{d}^3x_1\mathrm{d}^3x_2\left(\mathrm{e}^{-\beta W(x_1-x_2)} - 1\right) &&\\
&= \frac{V}{2\lambda^6}\int \mathrm{d}^3x\left(\mathrm{e}^{-\beta W(x)} - 1\right). && (30.6)
\end{aligned}$$

Man bezeichnet

$$b_\mathrm{kl}(T) = -\frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3x(\mathrm{e}^{-\beta W(x)} - 1) \tag{30.7}$$

als zweiten Virialkoeffizient und schreibt allgemein (auch im quantenmechanischen Fall)

$$Z(2) - \frac{1}{2}Z^2(1) = -\frac{V}{\lambda^6}b(T). \tag{30.8}$$

30.b Zustandsgleichung

Wir können hieraus die Zustandsgleichung bestimmen,

$$\begin{aligned}
\frac{PV}{k_\mathrm{B}T} &= \ln Y = \frac{V\mathrm{e}^{\beta\mu}}{\lambda^3} - \frac{V\mathrm{e}^{2\beta\mu}}{\lambda^6}b(T) + O(\frac{\mathrm{e}^{3\beta\mu}}{\lambda^9}), && (30.9)\\
N &= \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Y}{\partial\mu} = \frac{V}{\lambda^3}\mathrm{e}^{\beta\mu} - 2\frac{V\mathrm{e}^{2\beta\mu}}{\lambda^6}b(T) + ... && (30.10)\\
\frac{V}{\lambda^3}\mathrm{e}^{\beta\mu} &= N + 2V\left(\frac{\mathrm{e}^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^2 b(T) + ... = N + 2b(T)\frac{N^2}{V} + ... && (30.11)
\end{aligned}$$

und damit

$$\frac{P}{k_{\rm B}T} = \frac{N}{V} + b(T)\frac{N^2}{V^2} + O(\frac{N^3}{V^3}) \tag{30.12}$$

Diese Entwicklung heißt Virial-Entwicklung. Wir bemerken, dass wir in Gl. (17.3) bereits für das ideale Quanten-Gas

$$b_{\rm id.qu.} = \mp\frac{\lambda^3}{\sqrt{32}(2S+1)} \tag{30.13}$$

gefunden haben. Eine einfache Näherung für $b_{\rm kl.}(T)$ ist die folgende: Das Potential sei stark abstoßend für $|x_{12}| < c$ und schwach anziehend für $|x_{12}| > c$

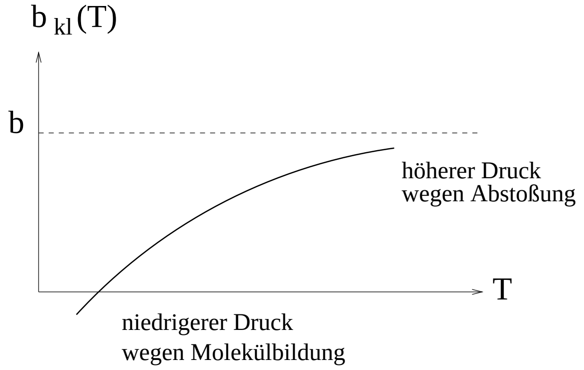
$$\mathrm{e}^{-\beta W(x)} - 1 = \begin{cases} -1 & |x| \leq c, \\ -\beta W(x) & |x| > c. \end{cases} \tag{30.14}$$

Dann folgt

$$b_{\rm kl}(T) = b - \frac{a}{k_{\rm B}T}, \tag{30.15}$$

wobei $b = \frac{1}{2}\frac{4\pi}{3}c^3$ das vierfache Volumen der harten Kugeln ist und $a = -\frac{1}{2}\int_{r>c} \mathrm{d}^3 r W(r)$. Bei Anziehung ist $W < 0$, $a > 0$.

$b_{\rm kl}(T)$ *gegen* T.

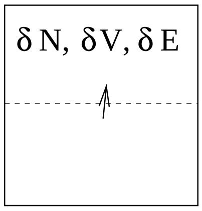


31 Phasengleichgewichte

31.a Ein Stoff

Der Zustand eines homogenen Körpers im Gleichgewicht wird in der Regel durch Angabe von extensiven Größen, z.B. Energie, Volumen und Teilchenzahl festgelegt. Es kann allerdings geschehen, dass bei Vorgabe dieser Größen der Körper nicht homogen ist, sondern in zwei sich berührende Zustände zerfällt, die unterschiedliche Eigenschaften, z.B. unterschiedliche Dichte haben. Solche Zustände bezeichnet man als verschiedene Phasen eines Stoffes.

Diese Phasen müssen wie alle Körper im Gleichgewicht die gleiche Temperatur, den gleichen Druck und das gleiche chemische Potential haben. Das ergibt sich daraus, dass die Entropie des Gesamtsystems ein Maximum haben muss.Bringt man also die Energie δE, die Teilchenzahl δN und das Volumen δV von einer Phase in die andere, so ist die Änderung der gesamten Entropie



$$\delta S_{\text{tot}} = \underbrace{\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)}_{0} \delta E - \underbrace{\left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu'}{T'}\right)}_{0} \delta N + \underbrace{\left(\frac{P}{T} - \frac{P'}{T'}\right)}_{0} \delta V, \tag{31.1}$$

woraus dann

$$T = T', \quad P = P', \quad \mu = \mu' \tag{31.2}$$

folgt. Drückt man die chemischen Potentiale als Funktion von Druck und Temperatur aus, so erhält man die Gleichgewichtsbedingung

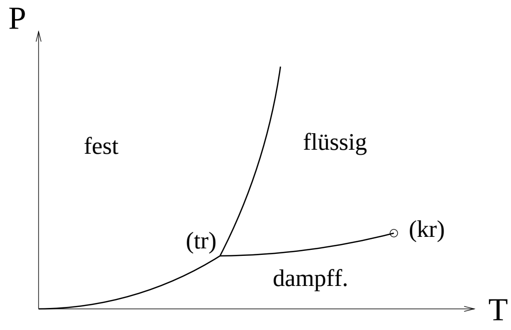
$$\mu(P, T) = \mu'(P, T). \tag{31.3}$$

Diese Gleichung definiert die Koexistenzkurve $P(T)$ zweier Phasen, wie z.B. zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase. Hat man drei Phasen im Gleichgewicht wie am Tripelpunkt, dann gilt

$$\mu(P, T) = \mu'(P, T) = \mu''(P, T). \tag{31.4}$$

Diese beiden Gleichungen definieren dann den Tripelpunkt.

Schematisches Phasendiagramm



Latente Wärme Wir betrachten den Übergang von δN Teilchen aus der gestrichenen Phase in die ungestrichene. Dann nimmt das System die Wärme

$$\delta Q = T \left(\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{P,T} - \left.\frac{\partial S'}{\partial N'}\right|_{P,T} \right) \delta N = T \left(\frac{S}{N} - \frac{S'}{N'} \right) \delta N \tag{31.5}$$

auf und sein Volumen nimmt zu um

$$\delta V = \left(\left.\frac{\partial V}{\partial N}\right|_{P,T} - \left.\frac{\partial V'}{\partial N'}\right|_{P,T} \right) \delta N = \left(\frac{V}{N} - \frac{V'}{N'} \right) \delta N \tag{31.6}$$

Nun ist

$$N\mathrm{d}\mu + S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}P = 0, \tag{31.7}$$

also

$$\mathrm{d}\mu = -\frac{S}{N}\mathrm{d}T + \frac{V}{N}\mathrm{d}P = -\frac{S'}{N'}\mathrm{d}T + \frac{V'}{N'}\mathrm{d}P = \mathrm{d}\mu', \tag{31.8}$$

also

$$\left(\frac{S}{N} - \frac{S'}{N'}\right)\mathrm{d}T = \left(\frac{V}{N} - \frac{V'}{N'}\right)\mathrm{d}P \tag{31.9}$$

längs der Koexistenzkurve. Daraus folgt die Beziehung von Clausius und Clapeyron

$$\frac{\delta Q}{\delta V} = T\frac{\mathrm{d}P(T)}{\mathrm{d}T}, \tag{31.10}$$

die einen Zusammenhang herstellt zwischen der latenten Wärme δQ, der Volumenänderung δV und der Änderung des Druckes längs der Koexistenzkurve mit der Temperatur.
Beispiel: Wir betrachten das Gleichgewicht eines Stoffes mit seinem Dampf. Das Volumen im festen oder flüssigen Zustand ist vernachlässigbar. Setzen wir für die Dampfphase die ideale Gasgleichung an, $PV = Nk_{\mathrm{B}}T$, was für den Übergang $P\delta V = k_{\mathrm{B}}T\delta N$ impliziert, so folgt mit $q = \delta Q/\delta N$

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{q\delta N}{T\delta V} = \frac{qP}{k_{\mathrm{B}}T^2}. \tag{31.11}$$

Falls q annähernd konstant ist, folgt

$$P(T) = P_0\mathrm{e}^{-q/(k_{\mathrm{B}}T)}. \tag{31.12}$$

31.b Mehrere Stoffe

Hat man n Stoffe (mit Gesamtteilchenzahlen N_1, ... N_n) und m Phasen, so gilt

$$\mu_1 = \mu_1' = ... = \mu_1^{(m-1)}, \tag{31.13}$$
$$... \tag{31.14}$$
$$\mu_n = \mu_n' = ... = \mu_n^{(m-1)}. \tag{31.15}$$

Das sind insgesamt $n(m-1)$ Gleichungen. Als Variable haben wir P und T, sowie $m(n-1)$ unabhängige Konzentrationen. Damit bleiben

$$f = 2 + m(n-1) - n(m-1) = 2 + n - m \tag{31.16}$$

freie unabhängige Variable. (Gibbssche Phasenregel). Für einen Stoff ($n = 1$) hatten wir das schon oben gefunden. Betrachten wir noch eine gesättigte Lösung, das heißt eine Lösung im Gleichgewicht mit dem Lösungsstoff, so folgt $n = 2$, $m = 2$, $f = 2$; die Sättigungskonzentration ist eine Funktion der zwei Variablen Druck und Temperatur, $c_{\mathrm{s}}(P,T)$.

32 Verdünnte Lösungen

32.a Osmotischer Druck

Bezeichnen wir die Teilchenzahl und das chemische Potential des Lösungsmittels mit $\bar{N}$ und $\bar{\mu}$ und die des gelösten Stoffs mit N_1 und μ_1, so lässt sich die großkanonische Zustandssumme schreiben als

$$Y = \sum_{N_1} Y_{N_1}(\bar{\mu}, T, V) e^{\beta\mu_1 N_1} = Y_0(\bar{\mu}, T, V) + Y_1(\bar{\mu}, T, V) e^{\beta\mu_1} + ... \tag{32.1}$$

Dabei ist Y_{N_1} die großkanonische Zustandssumme für das Lösungsmittel mit N_1 Teilchen gelöstem Stoff. Es folgt

$$\ln Y = \ln Y_0 + V y_1(\bar{\mu}, T) e^{\beta\mu_1} + O(e^{2\beta\mu_1}) \tag{32.2}$$

mit

$$V y_1 = \frac{Y_1}{Y_0}. \tag{32.3}$$

Daraus folgt dann die Teilchenzahl des gelösten Stoffes

$$N_1 = \frac{\partial \ln Y}{\beta \partial \mu_1} = V y_1(\bar{\mu}, T) e^{\beta\mu_1} + O(e^{2\beta\mu_1}), \tag{32.4}$$

woraus dann für den Druck

$$P(\bar{\mu}, T, N_1) = \frac{k_B T}{V} \ln Y = P(\bar{\mu}, T, 0) + k_B T \frac{N_1}{V} + O(\frac{N_1^2}{V^2}) \tag{32.5}$$

folgt. Man beachte, dass die Funktion y_1 in dieser Ordnung nicht auftritt. Sind daher zwei Lösungen durch eine semipermeable Wand getrennt, die für das Lösungsmittel durchlässig ist, nicht aber für den gelösten Stoff, so wirkt auf die Wand eine Druckdifferenz

$$\Delta P = k_B T \frac{\Delta N_1}{V} \tag{32.6}$$

Dies ist die van't Hoffsche Formel für den osmotischen Druck. In dieser und den folgenden Rechnungen berücksichtigen wir nur die Beiträge in niedrigster Ordnung in der Konzentration des Lösungsstoffes. Sie gelten daher nur für verdünnte Lösungen.

32.b Gleichgewichtsverschiebung

Wir wollen nun betrachten, wie sich die Schmelz- bzw. Siedekurve des Lösungsmittels verschiebt. Hierzu betrachten wir für festes V und T die Veränderung des Drucks

$$dP = \left.\frac{\partial P}{\partial \bar{\mu}}\right|_{V,T,N_1=0} d\bar{\mu} + \frac{k_B T}{V} dN_1 = \frac{\bar{N}}{V} d\bar{\mu} + \frac{k_B T}{V} dN_1 \tag{32.7}$$

Für festen Druck erhält man also

$$d\bar{\mu} = -\frac{k_B T}{\bar{N}} dN_1 \tag{32.8}$$

und damit für das chemische Potential

$$\bar{\mu}(P, T, N_1) = \bar{\mu}(P, T, 0) - \frac{k_B T}{\bar{N}} N_1 = \mu(P, T) - k_B T c_1, \tag{32.9}$$

wobei μ das chemische Potential des reinen Lösungsmittels ist und $c_1 = N_1/\bar{N}$ die Konzentration des gelösten Stoffes. Für zwei Phasen im Gleichgewicht gilt $\bar{\mu} = \bar{\mu}'$, also

$$\mu(P, T) - k_B T c = \mu'(P, T) - k_B T c'. \tag{32.10}$$

Für die Verschiebung setzen wir nun an

$$P = P_0 + \Delta P, \quad T = T_0 + \Delta T, \tag{32.11}$$

und verwenden

$$\mu(P,T) = \mu(P_0,T_0) + \underbrace{\left.\frac{\partial \mu}{\partial P}\right|_T}_{\frac{V}{N}=v} \Delta P + \underbrace{\left.\frac{\partial \mu}{\partial T}\right|_P}_{-\frac{S}{N}=-s} \Delta T \tag{32.12}$$

und erhalten damit

$$(v - v')\Delta P - (s - s')\Delta T = k_\mathrm{B} T(c - c'). \tag{32.13}$$

Als Spezialfall betrachten wir die Dampfdruckerniedrigung. Die ungestrichene Phase sei der Dampf (ich setze $c = 0$), die gestrichene die Flüssigkeit ($v' \ll v$). Es sei $\Delta T = 0$. Dann folgt

$$v\Delta P = -k_\mathrm{B} T c', \quad \to \quad \frac{\Delta P}{P_0} = -c'. \tag{32.14}$$

Dies ist das Raoultsche Gesetz.
Ein anderer Spezialfall ist die Gefrierpunktserniedrigung. Wir halten nun den Druck unverändert, $\Delta P = 0$. Die ungestrichene Phase sei die flüssige, die gestrichene die feste. In der festen Phase sei vom Lösungsstoff nichts gelöst, $c' = 0$. Es ist $q = T(s - s')$ die Wärme, die das System beim Gefrieren abgibt, $q > 0$, dann folgt die Gefrierpunkt-Erniedrigung

$$\Delta T = -\frac{k_\mathrm{B} T^2 c}{q}. \tag{32.15}$$

32.c Sättigungskonzentration und Lösungswärme

Die Lösung eines Stoffes stehe mit einem Stoff im Gleichgewicht, die Lösung ist daher gesättigt. Das chemische Potential des gelösten Stoffes in der Lösung ergibt sich zu

$$\mu_1 = k_\mathrm{B} T \ln \frac{N_1}{V y_1(\mu,T)} = k_\mathrm{B} T \ln c_1 + g_1(P,T) + O(c_1) \tag{32.16}$$

mit

$$g_1(P,T) = -k_\mathrm{B} T \ln y_1(\mu(P,T),T) + k_\mathrm{B} T \ln(\bar{n}(P,T)), \tag{32.17}$$

wobei $\bar{n}$ die Teilchendichte des Lösungsmittels ist. Sei $\mu'(P,T)$ das chemische Potential des reinen Lösungsstoffes, dann gilt

$$\mu'(P,T) = \mu_1(P,T,c_\mathrm{s}) \tag{32.18}$$

und damit ergibt sich die Sättigungskonzentration c_s zu

$$c_\mathrm{s} = \mathrm{e}^{(\mu'(P,T) - g_1(P,T))/(k_\mathrm{B} T)}. \tag{32.19}$$

Die Lösungswärme ist die Wärme, die man einem System abführen muss, wenn man den reinen Stoff im Lösungsmittel unter konstantem Druck löst und dann wieder auf die Ausgangstemperatur bringt. Beträgt die Energie anfangs E_a und am Ende E_e (bei vorgegebener Temperatur) und ändert sich das Volumen von V_a auf V_e (bei äußerem Druck P), so ist die abzuführende Wärme gleich dem Energiegewinn $E_\mathrm{a} - E_\mathrm{e}$ abzüglich der gegen den äußeren Druck geleisteten Arbeit $P(V_\mathrm{e} - V_\mathrm{a})$, also

$$\delta Q = (E_\mathrm{a} + PV_\mathrm{a}) - (E_\mathrm{e} + PV_\mathrm{e}) = I_\mathrm{a} - I_\mathrm{e}, \tag{32.20}$$

also gleich der Differenz der Enthalpien: Lösungsenthalpie (analog Reaktionsenthalpie). Wir wollen nun die Enthalpie als Funktion von $\bar{N}$, N_1, P, T berechnen. Wir beginnen mit der freien Enthalpie G

$$G = \bar{N}\bar{\mu} + N_1\mu_1 = \bar{N}(\mu(P,T) - k_\mathrm{B} T \frac{N_1}{\bar{N}}) + N_1(k_\mathrm{B} T \ln \frac{N_1}{\bar{N}} + g_1(P,T)) = \bar{N}\mu + N_1 g_1(P,T) + k_\mathrm{B} T N_1 \ln \frac{N_1}{\mathrm{e}\bar{N}} \tag{32.21}$$

Daraus ergibt sich die Entropie zu

$$S = -\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{\bar{N},N_1,P} = -\bar{N}\frac{\partial \mu}{\partial T} - N_1\frac{\partial g_1}{\partial T} - k_\mathrm{B}N_1 \ln\frac{N_1}{\mathrm{e}\bar{N}} \tag{32.22}$$

und die Enthalpien zu

$$I_\mathrm{e} = G + TS = \bar{N}(\mu - T\frac{\partial \mu}{\partial T}) + N_1(g_1 - T\frac{\partial g_1}{\partial T}), \tag{32.23}$$

$$I_\mathrm{a} = \bar{N}(\mu - T\frac{\partial \mu}{\partial T}) + N_1(\mu' - T\frac{\partial \mu'}{\partial T}). \tag{32.24}$$

Dabei ist I_e die Enthalpie der Lösung und I_a die Enthalpie von Lösungsmittel plus zu lösendem Stoff. Damit erhalten wir die Lösungswärme (pro Teilchen)

$$q = (\mu' - T\frac{\partial \mu'}{\partial T}) - (g_1 - T\frac{\partial g_1}{\partial T}) = -k_\mathrm{B}T^2\frac{\partial \ln c_\mathrm{s}}{\partial T}. \tag{32.25}$$

Ähnlich kann man auch die Volumenänderung bestimmen. Sie ergibt sich durch Ableiten der Änderung der freien Enthalpie nach dem Druck

$$\delta V = \frac{\partial(G_\mathrm{e} - G_\mathrm{a})}{\partial P} = N_1\frac{\partial(g_1 - \mu')}{\partial P} = -N_1 k_\mathrm{B} T\frac{\partial \ln c_\mathrm{s}}{\partial P}. \tag{32.26}$$

33 Chemische Gleichgewichte

33.a Gleichgewichtsbedingungen

Bei einer chemischen Reaktion können sich die Teilchenzahlen nicht beliebig ändern. So hat man bei der Reaktion

$$2H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O \tag{33.1}$$

Veränderungen der Teilchenzahlen

$$\delta N_{H_2} = -2\delta n, \quad \delta N_{O_2} = -\delta n, \quad \delta N_{H_2O} = 2\delta n. \tag{33.2}$$

Allgemein können wir mit einer Änderung der Teilchenzahlen

$$\delta N_i = \nu_i \delta n \tag{33.3}$$

die Reaktion in der Form

$$\sum_i \nu_i A_i \leftrightarrow \text{Reaktionsenthalpie}\, q \tag{33.4}$$

schreiben. Dabei bezeichnet man δn die Anzahl der elementaren Reaktionen.
Der Gleichgewichtszustand besitzt ein Maximum der Entropie für festes E und V oder festes I und P. Aus

$$\sum_i \left.\frac{\partial S}{\partial N_i}\right|_{E,V} \delta N_i = 0 \quad \text{wie auch aus} \quad \sum_i \left.\frac{\partial S}{\partial N_i}\right|_{I,P} \delta N_i = 0 \tag{33.5}$$

folgt

$$T\mathrm{d}S = -\sum_i \mu_i \delta N_i = -\sum_i \nu_i \mu_i \delta n = 0. \tag{33.6}$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet daher

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \tag{33.7}$$

In unserem obigen Beispiel gilt also $-2\mu_{H_2} - \mu_{O_2} + 2\mu_{H_2O} = 0$. Für die Reaktionsenthalpie erhalten wir

$$\mathrm{d}I = T\mathrm{d}S + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i + V\mathrm{d}P \tag{33.8}$$

und damit

$$\delta I = \sum_i \nu_i (T\frac{\partial S}{\partial N_i} + \mu_i)\delta n = -T\sum_i \nu_i \frac{\partial \mu_i}{\partial T}\delta n, \tag{33.9}$$

wobei wir Gl. (33.7) und

$$\left.\frac{\partial S}{\partial N_i}\right|_{P,T,\text{andere } N} = -\left.\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right|_{P,\text{alle } N} \tag{33.10}$$

und damit erhalten wir die Reaktionsenthalpie

$$q = -\frac{\delta I}{\delta n} = T\frac{\partial}{\partial T}(\sum_i \nu_i \mu_i). \tag{33.11}$$

33.b Verdünnte (ideale) Gase

Für verdünnte (ideale) Gase können wir die großkanonische Zustandssumme Y in der Form

$$Y = \prod_i Y_i = \prod_i \left(\sum_{N_i} \frac{1}{N_i!} Z_i^{N_i}(T,V) \mathrm{e}^{\beta\mu_i N_i} \right) \tag{33.12}$$

schreiben, wobei Z_i die Zustandssumme für ein Teilchen der Sorte i ist. Wir können sie

$$Z_i = \frac{V}{\lambda_i^3} Z_i^{\mathrm{in}}(T) \tag{33.13}$$

schreiben mit der thermischen de Broglie-Wellenlänge λ_i. Für Atome ohne Spin ist $Z_i^{\mathrm{in}} = 1$, für andere Atome müssen die inneren Freiheitsgrade berücksichtigt werden (Spin, Molekül-Rotationen, Molekül-Vibrationen). Es ist über alle gebundenen Zustände zu summieren. (Bindungsenergie!) Damit folgt

$$Y = \exp\left(\sum_i \frac{V}{\lambda_i^3} Z_i^{\mathrm{in}}(T) \mathrm{e}^{\beta\mu_i} \right) \tag{33.14}$$

und damit

$$N_i = \frac{\partial \ln Y}{\beta \partial \mu_i} = \frac{V}{\lambda_i^3} Z_i^{\mathrm{in}}(T) \mathrm{e}^{\beta\mu_i}, \tag{33.15}$$

$$PV = k_{\mathrm{B}} T \ln Y = k_{\mathrm{B}} T \sum N_i \tag{33.16}$$

und damit

$$\mu_i = k_{\mathrm{B}} T \ln\left(P c_i \chi_i(T)\right), \quad \chi_i = \frac{\lambda_i^3}{k_{\mathrm{B}} T Z_i^{\mathrm{in}}(T)}, \quad c_i = \frac{N_i}{\sum_j N_j}. \tag{33.17}$$

Mit der Gleichgewichtsbedingung $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ folgt daraus das Massenwirkungsgesetz

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = \frac{A(T)}{P^{\sum_i \nu_i}}, \quad A(T) = \frac{1}{\prod_i \chi_i^{\nu_i}(T)}. \tag{33.18}$$

Die Wärmetönung ergibt sich zu

$$q = T \sum_i \nu_i \frac{\partial \mu_i}{\partial T} = T \sum \nu_i \frac{\mu_i}{T} + k_{\mathrm{B}} T^2 \sum_i \nu_i \frac{\mathrm{d} \ln \chi_i}{\mathrm{d}T} = -k_{\mathrm{B}} T^2 \frac{\mathrm{d} \ln A(T)}{\mathrm{d}T}. \tag{33.19}$$

33.c Verdünnte Lösungen

Für verdünnte Lösungen lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$\bar{\nu}\bar{\mu} + \sum_i \nu_i \mu_i = 0, \tag{33.20}$$

wobei wir davon ausgehen, dass auch der Lösungsstoff $\bar{A}$ an der Reaktion beteiligt ist, $\bar{\nu}\bar{A} + \sum_i \nu_i A_i \leftrightarrow q$. Mit

$$\bar{\mu} \approx \mu(P,T), \quad \mu_i = k_{\mathrm{B}} T \ln c_i + g_i(P,T) \tag{33.21}$$

folgt dann aus

$$\mathrm{e}^{(\bar{\nu}\bar{\mu} + \sum_i \nu_i \mu_i)/(k_{\mathrm{B}} T)} = 1 \tag{33.22}$$

das Massenwirkungsgesetz in der Form

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K(P,T) = \mathrm{e}^{-(\bar{\nu}\mu + \sum_i \nu_i g_i))/(k_{\mathrm{B}} T)}. \tag{33.23}$$

Die Enthalpie ergibt sich zu

$$I = \bar{N}(\mu - T\frac{\partial \mu}{\partial T}) + \sum_i N_i(g_i - T\frac{\partial g_i}{\partial T}) \tag{33.24}$$

und damit die Wärmetönung zu

$$q = -I(\bar{N} = \bar{\nu}, N_i = \nu_i) = -k_{\mathrm{B}}T^2\frac{\partial \ln K(P,T)}{\partial T}. \tag{33.25}$$

34 Van der Waals-Gleichung

34.a Herleitung

Im Abschnitt 30 haben wir ein klassisches Gas mit Wechselwirkungs-Potential

$$W(x) = \begin{cases} +\infty & |x| < c \quad \text{stark abstossend} \\ W_a(x) & |x| \geq c \quad \text{schwach anziehend} \end{cases} \tag{34.1}$$

betrachtet. Falls man nur die abstoßende Wechselwirkung hat, kann man näherungsweise

$$Z_0 = \frac{(V - V_0(N))^N}{N!\lambda^{3N}} \tag{34.2}$$

schreiben, wobei $V_0 = V_0(N)$ das ausgeschlossene Volumen ist. Damit ergibt sich der Druck zu

$$\frac{P}{k_\mathrm{B}T} = \frac{\partial \ln Z_0}{\partial V} = \frac{N}{V - V_0} = \frac{N}{V} + \frac{NV_0}{V^2} + ... \tag{34.3}$$

Der Vergleich mit der Virial-Entwicklung in Abschnitt 30 ergibt $V_0 = Nb(T)$. Mit anziehendem Potential ersetzen wir daher

$$P = k_\mathrm{B}T\frac{N}{V}(1 + b\frac{N}{V}) - \frac{N^2 a}{V^2} + O(\frac{N^3}{V^3}) \tag{34.4}$$

durch

$$P = k_\mathrm{B}T\frac{N}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}. \tag{34.5}$$

Dies ist die van der Waals-Gleichung.

34.b Diskussion

Wir wollen nun betrachten, wie sich der Druck als Funktion des Volumens bei konstanter Temperatur verhält (Isothermen), $P = P(V,T)$. Hierzu bestimmen wir zunächst

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -k_\mathrm{B}T\frac{N}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2 a}{V^3}, \tag{34.6}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = k_\mathrm{B}T\frac{2N}{(V - Nb)^3} - \frac{6N^2 a}{V^4} \tag{34.7}$$

Wenn sowohl $\frac{\partial P}{\partial V}$ und $\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}$ verschwinden, dann hat die Isotherme einen horizontalen Wendepunkt. Aus den beiden Gleichungen erhält man zunächst $\frac{2}{V-Nb} = \frac{3}{V}$ und daraus

$$V_\mathrm{c} = 3Nb, \quad k_\mathrm{B}T_\mathrm{c} = \frac{8a}{27b}, \quad P_\mathrm{c} = \frac{a}{27b^2}. \tag{34.8}$$

Für diesen kritischen Punkt ergibt sich damit $\frac{Nk_\mathrm{B}T_\mathrm{c}}{P_\mathrm{c}V_\mathrm{c}} = \frac{8}{3}$. Für sphärische Moleküle findet man experimentell einen Wert von $\approx 3{,}4$. Für $T > T_\mathrm{c}$ findet man stets $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$, also

$$\kappa_T^{-1} = -V\frac{\partial P}{\partial V} = k_\mathrm{B}T\frac{NV}{(V - Nb)^2} - \frac{2N^2 a}{V^2} > 0, \tag{34.9}$$

Für $T < T_\mathrm{c}$ gibt es Bereiche, in denen $\kappa_T^{-1} < 0$ ist, was unphysikalisch ist. Tatsächlich gibt es für $T < T_\mathrm{c}$ zwei Phasen, eine dünnere gas- oder dampfförmige und eine dichtere flüssige, die im Gleichgewicht stehen können. Für dieses Gleichgewicht muss $\mu_1 = \mu_2$ gelten mit $\mu = (F + PV)/N$. Aus $N\mathrm{d}\mu = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T$ folgt für festes N und T

$$N(\mu_2 - \mu_1) = \int_{V_1}^{V_2} V\mathrm{d}P = VP|_{V_1}^{V_2} - \int_{V_1}^{V_2} P(T,V,N)\mathrm{d}V = 0, \tag{34.10}$$

also

$$\int_{V_1}^{V_2} P(T,V,N)\mathrm{d}V = P(V_2 - V_1). \tag{34.11}$$

Man bezeichnet dies als die Maxwell-Konstruktion.
Wir wollen diese Koexistenzkurve in der Nähe des kritischen Punktes betrachten. Hierzu schreiben wir

$$P = P_\mathrm{c}(1+p), \quad V = V_\mathrm{c}(1+v), \quad T = T_\mathrm{c}(1+t). \tag{34.12}$$

Dann lautet die Zustandsgleichung

$$p = \frac{8(t+1)}{3v+2} - \frac{3}{(v+1)^2} - 1 = -\frac{3}{2}v^3 + O(v^4) + t(4 - 6v + O(v^2)). \tag{34.13}$$

Zum einen muss für die beiden koexistierenden Phasen $p_1 = p_2$ gelten, also

$$-\frac{3}{2}v_1^3 - 6tv_1 = -\frac{3}{2}v_2^3 - 6tv_2 \tag{34.14}$$

oder

$$\underbrace{(v_1 - v_2)}_{A}\underbrace{(6t + \frac{3}{2}(v_2^2 + v_1v_2 + v_1^2))}_{B} = 0 \tag{34.15}$$

Zum anderen folgt aus

$$\int_{v_1}^{v_2} (1 + p(v))\mathrm{d}v = (1+p_2)v_2 - (1+p_1)v_1 \tag{34.16}$$

die Gleichung

$$\left(v + 4tv - 3tv^2 - \frac{3}{8}v^4\right)_{v_1}^{v_2} = \left(v + 4tv - 6tv^2 - \frac{3}{2}v^4\right)_{v_1}^{v_2}, \tag{34.17}$$

woraus dann

$$3t(v_1^2 - v_2^2) + \frac{9}{8}(v_1^4 - v_2^4) = 0 \tag{34.18}$$

oder

$$3\underbrace{(v_1 - v_2)}_{A}\underbrace{(v_1 + v_2)}_{B'}\underbrace{(t + \frac{3}{8}(v_1^2 + v_2^2))}_{C} = 0 \tag{34.19}$$

folgt. Die beiden Gleichungen lassen sich lösen durch
α) $A = 0$. Dies führt auf $v_1 = v_2$, also die gleiche Phase und stellt damit eine triviale Lösung dar.
β) $B = B' = 0$. Damit wird $v_2 = -v_1$, $t + \frac{1}{4}v_1^2 = 0$, also für $t < 0$

$$v_1 = -2\sqrt{-t}, \quad v_2 = 2\sqrt{-t}, \quad p = 4t. \tag{34.20}$$

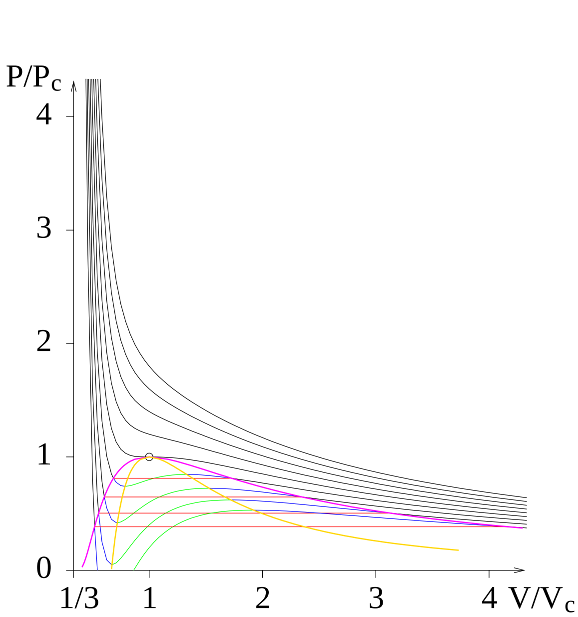
γ) Es bleibt noch $B = C = 0$. Dann folgt $B - 6C = -\frac{3}{4}(v_1 - v_2)^2 = 0$, also auch wieder die triviale Lösung.
Wir finden also nahe des kritischen Punktes

$$\delta V = \pm 2V_\mathrm{c}\sqrt{1 - \frac{T}{T_\mathrm{c}}} \quad T < T_\mathrm{c}. \tag{34.21}$$

Das System ist nicht stabil zwischen diesen beiden δV. Stattdessen wird sich das System in zwei Phasen aufteilen, eine flüssige und eine gasförmige. Daneben betrachtet man auch die Kurven, längs deren κ_T^{-1} verschwindet. Man findet für diese

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{9}{2}v^2 - 6t = 0, \quad v = \pm\sqrt{-\frac{4}{3}t} \tag{34.22}$$

und bezeichnet die Kurven als Spinodale. Zwischen Koexistenzkurve und Spinodale ist die Kompressibilität positiv. In diesem Bereich kann das System metastabil sein (unterkühlt, überhitzt).



Isothermen des Van der Waals-Gases: Von oben nach unten für T/T_c von 1.20 bis 0.80 in Schritten von 0.05. Der kritische Punkt ist durch einen kleinen Kreis gekennzeichnet. Die Koexistenzkurve ist magenta eingezeichnet, die Spinodale hellbraun. Unterhalb der Koexistenzkurve liegt das Zwei-Phasen-Gebiet. In diesem ist ein Teil das Systems flüssig, der andere gasförmig. Die beiden koexistierenden Phasen sind durch die waagrechten roten Linien miteinander verbunden.

35 Weiss-sche Molekularfeld-Näherung

35.a Weiss-sche Näherung

In dieser Näherung wird angenommen: Jedes magnetische Moment ($S = 1/2$)

$$m = \pm\mu_\mathrm{B} \tag{35.1}$$

spürt ein effektives Magnetfeld (mittleres Feld, Molekularfeld)

$$H_\mathrm{eff} = H + WM. \tag{35.2}$$

Dabei ist H das äußere Feld, WM ein inneres Feld auf Grund der Wechselwirkung (tatsächlich kurzreichweitig), M ist die Magnetisierung, W der Weiss-sche Faktor. Damit ergeben sich für ein magnetisches Moment die Energie-Niveaus

$$\epsilon_\pm = \mp\mu_\mathrm{B} H_\mathrm{eff} \tag{35.3}$$

und das mittlere magnetische Moment

$$\langle m\rangle = \mu_\mathrm{B}\frac{\mathrm{e}^{\beta\mu_\mathrm{B}H_\mathrm{eff}} - \mathrm{e}^{-\beta\mu_\mathrm{B}H_\mathrm{eff}}}{\mathrm{e}^{\beta\mu_\mathrm{B}H_\mathrm{eff}} + \mathrm{e}^{-\beta\mu_\mathrm{B}H_\mathrm{eff}}} = \mu_\mathrm{B}\tanh(\beta\mu_\mathrm{B}H_\mathrm{eff}) \tag{35.4}$$

und damit die Gleichung für die Magnetisierung (magnetisches Moment pro Volumen)

$$M = \frac{N}{V}\langle m\rangle = \frac{N}{V}\mu_\mathrm{B}\tanh(\beta\mu_\mathrm{B}(H + WM)). \tag{35.5}$$

35.b Ising-Modell

Tatsächlich hat man es mit einer kurzreichweitigen Wechselwirkung zu tun, z.B. auf Grund des Überlapps der Elektronenwellenfunktionen

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{r,r'} I_{r,r'}\frac{m_r m_{r'}}{\mu_\mathrm{B}^2} - H\sum_r m_r \tag{35.6}$$

Mit den Ising-Spins

$$\frac{m_r}{\mu_\mathrm{B}} = S_r = \pm 1 \tag{35.7}$$

folgt das Ising-Modell

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{r,r'} I_{r,r'}S_r S_{r'} - H\mu_\mathrm{B}\sum_r S_r. \tag{35.8}$$

35.c Unendlich langreichweitige Wechselwirkung

Ersetzt man die Wechselwirkung durch eine unendlich langreichweitige, $I_{r,r'} = I/N$ gleich für alle Paare m_r, $m_{r'}$ (nur bei Division durch die Anzahl der Spins N ergibt sich ein vernünftiger Limes für $N \to \infty$), so folgt

$$\hat{H} = -\frac{I}{2N}\sum_{r,r'} S_r S_{r'} = -\frac{I}{2N\mu_\mathrm{B}^2}\sum_{r,r'} m_r m_{r'} = -\frac{IV^2}{2N\mu_\mathrm{B}^2}M^2 \tag{35.9}$$

mit dem magnetischen Moment $M = \sum_r m_r/V$. Mit äußerem Feld H lautet der Hamilton-Operator $\hat{H}$

$$\hat{H} = -I\frac{V^2}{2N\mu_\mathrm{B}^2}M^2 - HMV \tag{35.10}$$

Wie groß ist die freie Energie $F(M,T)$ ohne äußeres Feld? Daraus ergibt sich die Zustandssumme

$$Y = \sum_M \mathrm{e}^{-\beta F(M,T)+\beta HMV} \tag{35.11}$$

Die Magnetisierung erhält man dann durch Aufsuchen des Maximums

$$\frac{\partial(F - HMV)}{\partial M} = 0, \tag{35.12}$$

woraus

$$H = \frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial M} \tag{35.13}$$

folgt. Wir müssen nun F berechnen,

$$F(M,T) = E(M) - TS(M), \quad E(M) = -\frac{IV^2}{2N\mu_\mathrm{B}^2}M^2. \tag{35.14}$$

Es bleibt die Entropie zu bestimmen. Dazu müssen wir bestimmen, wieviele Spin-Konfigurationen zu einer bestimmten Magnetisierung führen. Falls N_+ Spins nach oben und N_- Spins nach unten ausgerichtet sind, erhält man

$$N = N_+ + N_-, \quad MV = \mu_\mathrm{B}(N_+ - N_-), \tag{35.15}$$

daher

$$N_\pm = \frac{1}{2}(N \pm \frac{MV}{\mu_\mathrm{B}}) \tag{35.16}$$

Daraus ergibt sich die Entropie

$$S = k_\mathrm{B}\ln W = k_\mathrm{B}\ln\frac{N!}{N_+!N_-!} = k_\mathrm{B}\ln\left(\frac{N}{N_+}\right)^{N_+}\left(\frac{N}{N_-}\right)^{N_-}, \tag{35.17}$$

also

$$S(M) = -k_\mathrm{B}\left(\frac{N+\frac{MV}{\mu_\mathrm{B}}}{2}\right)\ln\left(\frac{1+\frac{MV}{N\mu_\mathrm{B}}}{2}\right) - k_\mathrm{B}\left(\frac{N-\frac{MV}{\mu_\mathrm{B}}}{2}\right)\ln\left(\frac{1-\frac{MV}{N\mu_\mathrm{B}}}{2}\right) \tag{35.18}$$

Aus $H - \frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial M} = 0$ folgt dann

$$H_\mathrm{eff} = H + \underbrace{\frac{IV}{N\mu_\mathrm{B}^2}}_{W}M = \frac{k_\mathrm{B}T}{2\mu_\mathrm{B}}\ln\frac{1+\frac{MV}{N\mu_\mathrm{B}}}{1-\frac{MV}{N\mu_\mathrm{B}}} \tag{35.19}$$

woraus dann

$$M = \frac{N}{V}\mu_\mathrm{B}\tanh(\beta\mu_\mathrm{B}(H+WM)), \tag{35.20}$$

also die Weiss-sche Näherung folgt.

35.d Kritisches Verhalten

Wir betrachten nun das kritische Verhalten, das heißt das Verhalten in der Nähe der Curie-Temperatur. An diesem Punkt $T = T_\mathrm{c}$, $H = 0$, verschwindet die spontane Magnetisierung. In seiner Umgebung ist die Magnetisierung klein. Wir entwickeln daher nach Potenzen von M

$$E = -\frac{1}{2}WVM^2, \tag{35.21}$$

$$S = k_\mathrm{B}N\ln 2 - \frac{k_\mathrm{B}N}{2}[(1+x)\ln(1+x) + (1-x)\ln(1-x)], \tag{35.22}$$

$$x = \frac{MV}{N\mu_\mathrm{B}} = \frac{M}{n\mu_\mathrm{B}}, \quad n = \frac{N}{V}, \tag{35.23}$$

$$S = k_\mathrm{B}N\ln 2 - k_\mathrm{B}N(\frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{12} + ...) \tag{35.24}$$

und erhalten daraus die freie Energie

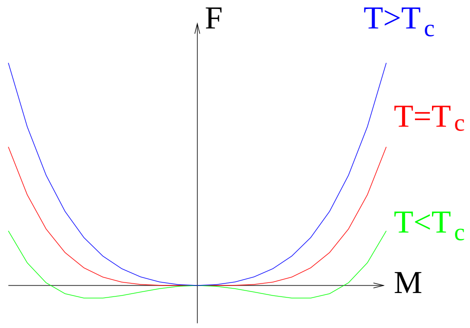
$$F = -k_{\mathrm{B}}TN\ln 2 + VM^2\left(-\frac{1}{2}W + \frac{k_{\mathrm{B}}T}{2n\mu_{\mathrm{B}}^2}\right) + VM^4\frac{k_{\mathrm{B}}T}{12n^3\mu_{\mathrm{B}}^4} + \ldots \tag{35.25}$$

mit $n = N/V$. Für Temperaturen $T > T_{\mathrm{c}}$ mit $k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{c}} = n\mu_{\mathrm{B}}^2 W$ liegt das Minimum der freien Energie bei $M = 0$. Dies ist die paramagnetische Phase. Wir können nun

$$F = F_0(T) + \frac{1}{2}a(T)VM^2 + \frac{1}{4}b(T)VM^4 + \ldots, \quad a(T) = a_0\cdot(T - T_{\mathrm{c}}), \quad b(T) \approx b(T_{\mathrm{c}}) = b_0 \tag{35.26}$$

schreiben.

Skizze der freien Energie



Wir erhalten die Zustandsgleichung aus $\frac{\partial F}{\partial M} = HV$

$$a(T)M + b_0M^3 = H \tag{35.27}$$

Dies ergibt ($H = 0$, $T < T_{\mathrm{c}}$) die spontane Magnetisierung

$$M = \pm\sqrt{-\frac{a(T)}{b(T)}} \approx \sqrt{\frac{a_0}{b_0}(T_{\mathrm{c}} - T)} \tag{35.28}$$

Durch Ableiten der Zustandsgleichung nach dem Feld H erhalten wir die Suszeptibilität

$$(a(T) + 3b(T)M^2)\underbrace{\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}H}}_{\chi_T} = 1 \tag{35.29}$$

also

$$\chi_T = \frac{1}{a(T) + 3b(T)M^2}. \tag{35.30}$$

Bei verschwindendem äußeren Feld $H = 0$ folgt dann

$$\chi(T) = \begin{cases} \frac{1}{a_0(T-T_{\mathrm{c}})}, & T > T_{\mathrm{c}}, \\ \frac{1}{a(T)-3a(T)} = \frac{1}{2a_0(T_{\mathrm{c}}-T)}, & T < T_{\mathrm{c}}. \end{cases} \tag{35.31}$$

Für $T = T_{\mathrm{c}}, H \neq 0$ erhält man dagegen

$$H = b_0M^3, \quad M = \left(\frac{H}{b_0}\right)^{1/3}. \tag{35.32}$$

Die Suszeptibilität wächst dann bei Annäherung an den kritischen Punkt an wie

$$\chi = \frac{1}{3b_0M^2} = \frac{1}{3b_0}\left(\frac{H}{b_0}\right)^{-2/3}. \tag{35.33}$$

Die spezifische Wärme bei $H = 0$ ergibt sich schließlich zu

$$C_{H=0} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{H=0} = T\frac{\partial S}{\partial M^2}\left.\frac{\partial M^2}{\partial T}\right|_{H=0} = \begin{cases} 0 & T > T_{\mathrm{c}}, \\ \frac{TVa_0^2}{2b_0} & T < T_{\mathrm{c}}. \end{cases} \tag{35.34}$$

Man findet also einen Sprung in der spezifischen Wärme.

36 Landau-Theorie der Phasenübergänge

36.a Landau-Theorie für kritische Phänomene

Eine etwas allgemeinere Formulierung besteht darin, dass man die freie Energie in der Form

$$F = \int \mathrm{d}^3 r f(r) \tag{36.1}$$

schreibt, wobei die Dichte f auch wieder nach Potenzen des nun ortsabhängigen Ordnungsparameters $m(r)$ entwickelt wird,

$$f(r) = f_0(T) - h(r)m(r) + \frac{1}{2}a(T)m^2(r) + \frac{1}{4}b(T)m^4(r) + \frac{1}{2}c(T)(\nabla m(r))^2. \tag{36.2}$$

Dabei erlauben wir ein ortsabhängiges Magnetfeld $h(r)$. Neu ist in diesem Ausdruck der Gradienten-Term. Er berücksichtigt, dass die Wechselwirkung zwischen Spins kurzreichweitig ist und macht es energetisch günstiger, wenn sich die Magnetisierung von Ort zu Ort nicht verändert. Den wahrscheinlichsten Zustand erhält man wieder durch minimieren der freien Energie. Variieren wir $m(r) \to m(r) + \delta m(r)$, so erhalten wir in linearer Ordnung in $\delta m(r)$

$$\delta F = \int \mathrm{d}^3 r \delta m(r)[-h(r) + am(r) + bm^3(r) - c\triangle m(r)] \tag{36.3}$$

wobei wir für den Gradienten-Term partiell integriert haben. Für das Minimum muss daher gelten

$$(a + bm(r)^2 - c\triangle)m(r) = h(r) \tag{36.4}$$

Für ein homogenes Magnetfeld $h(r) = H$ erhält man wieder die gleichen ortsunabhängigen Lösungen $M = \langle m(r)\rangle$ wie oben. Wir können hieraus aber auch Aussagen über die Korrelationen

$$g(r, r') = \langle((m(r) - M)(m(r') - M)\rangle \tag{36.5}$$

erhalten. Hierzu betrachten wir, wie sich ein Erwartungswert $\langle A\rangle$ verändert, wenn wir eine Störung δH zum Hamilton-Operator hinzufügen,

$$\begin{aligned}
\langle A\rangle &= \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta(H_0+\delta H)})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta(H_0+\delta H)})} = \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta H_0}) - \beta \mathrm{Sp}(A\delta H \mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0}) - \beta\mathrm{Sp}(\delta H\mathrm{e}^{-\beta H_0})} \\
&= \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})} - \frac{\mathrm{Sp}(A\delta H\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})} + \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})}\frac{\mathrm{Sp}(\delta H\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})} \\
&= \langle A\rangle_0 - \beta(\langle A\delta H\rangle_0 - \langle A\rangle_0\langle\delta H\rangle_0),
\end{aligned} \tag{36.6}$$

wobei wir alle Beiträge linear in δH mitgenommen haben. Wir sehen, dass die Reaktion des Systems auf die Störung durch eine Korrelation beschrieben wird. Mit $A = m(r)$ und $\delta H = -\int \mathrm{d}^3 r' \delta h(r')m(r')$ folgt dann

$$\langle\delta m(r)\rangle = \beta\int \mathrm{d}^3 r' \delta h(r')(\langle m(r)m(r')\rangle - \langle m(r)\rangle\langle m(r')\rangle) = \beta \int \mathrm{d}^3 r' \delta h(r') g(r, r') \tag{36.7}$$

Führen wir die Variation in (36.4) durch, so erhalten wir

$$(a + 3bM^2 - c\triangle)\delta m(r) = \delta h(r). \tag{36.8}$$

Diese Differentialgleichung löst man am besten durch Fouriertransformation. Man findet

$$(a + 3bM^2 + cq^2)\delta m_q = \delta h_q \tag{36.9}$$

und daraus

$$\delta m(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}^3q \mathrm{d}^3r' \frac{\mathrm{e}^{-iq(r-r')}}{a+3bM^2+cq^2} \delta h(r') = \frac{1}{4\pi} \int \mathrm{d}^3r' \frac{\exp(-|r-r'|/\xi)}{|r-r'|} \delta h(r') \tag{36.10}$$

mit der Korrelationslänge

$$\xi = \sqrt{\frac{c}{a+3bM^2}} = \begin{cases} (c/a_0)^{1/2}(T-T_\mathrm{c})^{-1/2} & \text{für for } T > T_\mathrm{c},\ h=0, \\ (c/2a_0)^{1/2}(T_\mathrm{c}-T)^{-1/2} & \text{für for } T < T_\mathrm{c},\ h=0. \end{cases} \tag{36.11}$$

Die Korrelation wird also am kritischen Punkt langreichweitig und fällt dort nicht exponentiell, sondern algebraisch ab. Die Korrelationslänge wächst selbst mit $\xi \propto 1/\sqrt{|T-T_\mathrm{c}|}$ an, wenn man sich dem kritischen Punkt nähert.

36.b Gültigkeitsbereich der Landau-Theorie

Diese Theorie nimmt an, dass man die freie Energie nach Potenzen des Ordnungsparameters entwickeln kann. Dies gilt für viele Näherungen wie der van der Waals Gleichung für eine Flüssigkeit oder der Weissschen Molekularfeldtheorie. Diese Theorien geben in der Regel vernünftige Aussagen, so lange man nicht zu nahe am kritischen Punkt ist. In der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punktes ergeben sie aber falsche Ergebnisse.
Ginzburg hat ein Kriterium angegeben, wann die Molekularfeld-Näherung gut ist. Dabei verwendet er folgendes Argument: Man hat erhebliche Fluktuationen des Ordnungsparameters. Jedoch kann man diese über ein Gebiet mitteln. Der größte Abstand, über den das sinnvoll ist, ist die Korrelationslänge. Man verlangt daher, dass die Korrelation klein ist gegen das Quadrat des Ordnungs-Parameters,

$$\langle \delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{r}') \rangle_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|=\xi} \ll m^2. \tag{36.12}$$

Wir lassen nun der Einfachheit halber alle Zahlenfaktoren weg, betrachten das Problem aber für allgemeine Dimension d des Raums. Dann ergibt die Ungleichung zunächst

$$\frac{k_\mathrm{B} T_\mathrm{c}}{c\xi^{d-2}} \ll \frac{|a|}{b}. \tag{36.13}$$

Wir bezeichnen nun die Korrelationslänge bei Temperatur 0 mit ξ_0 und führen die relative Temperaturdifferenz $\tau = \frac{T-T_\mathrm{c}}{T_\mathrm{c}}$ ein. Dann können wir $\xi = \xi_0/|\tau|^{1/2}$ und $a = a_0 T_\mathrm{c} \tau$ schreiben, wodurch die Ungleichung die Form

$$\frac{k_\mathrm{B} T_\mathrm{c} |\tau|^{d/2-1}}{c\xi_0^{d-2}} \ll \frac{a_0 T_\mathrm{c} |\tau|}{b} \text{ oder } |\tau|^{2-d/2} \gg \frac{k_\mathrm{B} b}{c a_0 \xi_0^{d-2}} \tag{36.14}$$

annimmt. Wir können nun noch a_0, b und c eliminieren, in dem wir die Korrelationslänge bei Temperatur 0 und den Sprung ΔC in der spezifischen Wärme durch diese Größen ausdrücken,

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{c}{a_0 T_\mathrm{c}}}, \quad \Delta C = T_\mathrm{c} \frac{a_0^2}{b}. \tag{36.15}$$

Wir erhalten dann

$$|\tau|^{2-d/2} \gg \frac{k_\mathrm{B}}{\xi_0^d \Delta C}. \tag{36.16}$$

Tatsächlich ist für $d=3$ noch ein numerischer Faktor einzufügen. Nach der vorhergehenden Rechnung wäre das $1/(16\pi\mathrm{e})$ für $d=3$. Ginzburg und Levanyuk haben eine etwas sorgfältigere Argumentation durchgeführt und kommen zu dem Ergebnis, dass die Landau-Theorie für $|\tau|$ größer als

$$\tau_\mathrm{c} = \frac{1}{32\pi^2} \left(\frac{k_\mathrm{B}}{\Delta C \xi_0^3} \right)^2 \tag{36.17}$$

gut sein sollte. Der Faktor ξ_0^6 im Nenner von τ_c zeigt an, dass mit wachsender Reichweite der Kräfte, die zu einer größeren Korrelationslänge ξ_0 führt, der Bereich, in dem die Landau-Theorie nicht gilt, sehr klein werden kann. Dies gilt insbesondere für konventionelle Supraleiter. In Zinn findet man $\xi_0 = 2300$ Å und $\Delta C = 0.8 \times 10^4$ erg/cm^{3}K, woraus $\tau_c \approx 10^{-14}$ folgt. Im flüssigen Helium hat man ein ξ_0, das dem Abstand der Atome entspricht. Es folgt $\tau_c \approx 1$. In Eisen ist der Sprung in der spezifischen Wärme $\Delta C \approx 3 \times 10^7$ erg/cm^3 K und $\xi_0 = 2$ Å, woraus $\tau_c \approx 10^{-2}$ folgt. Im Antiferromagneten haben die Magnetfelder der Spins die Tendenz, sich gegenseitig wegzuheben. Daher ist dort τ_c relativ groß. In Ferroelektrika hat Ginzburg $\tau_c \approx 10^{-4}$ abgeschätzt. Für Antiferroelektrika erwartet man wieder größere τ_c.
Wir haben die obige Rechnung für allgemeine Dimension durchgeführt. Damit haben wir nicht nur eine Abschätzung für zweidimensionale Schichten. Wir sehen noch etwas anderes: Wenn nämlich $d > 4$, dann steht auf der linken Seite der Gleichung (36.16) $|\tau|$ hoch einem negativen Exponenten. Das heißt, dann ist die unmittelbare Umgebung des kritischen Punktes nicht mehr von der Landau-Theorie ausgeschlossen. In vier Raumdimensionen ist $|\tau|^{2-d/2} = 1$. Da sich unterhalb dieser Dimension die kritischen Phänomene von denen der Molekularfeld-Näherung unterscheiden, bezeichnet man $d = 4$ auch als obere kritische Dimension.

36.c Potenzgesetze und kritische Exponenten

Bereits um die Jahrhundertwende (1900) war bekannt, dass das Molekularfeld-Verhalten etwa der van der Waals-Gleichung das Verhalten in der Umgebung des kritischen Punktes nicht korrekt beschreibt. (Zur Geschichte der kritischen Phänomene siehe J.M.H. Levelt-Sengers, Physica 73 (1974) 73.) Beispielsweise hatte man experimentell gefunden, dass die Dichte des Gases bzw. der Flüssigkeit nicht durch $\rho - \rho_c \propto (T - T_c)^\beta$ mit $\beta = 1/2$ beschrieben wird, sondern mit $\beta = 0.3434$ (Verschaffelt 1900). Auch die anderen Größen, wie Suszeptibilität, spezifische Wärme, Korrelationen zeigten Gesetze mit anderen Potenzen,

$$\begin{array}{lc}
\text{spezifische Wärme} & C \propto \tau^{-\alpha} \\
\text{Ordnungsparameter bei } h = 0 & m \propto \tau^{\beta} \\
\text{Suszeptibilität} & \chi \propto \tau^{-\gamma} \\
\text{Ordnungsparameter bei } T = T_c & m \propto h^{1/\delta} \\
\text{Korrelation bei } T_c & g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \propto |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{2-d-\eta} \\
\text{Korrelationslänge} & \xi \propto \tau^{-\nu}.
\end{array} \tag{36.18}$$

Man bezeichnet die Größen α, β, γ, δ, η und ν als kritische Exponenten. In der folgenden Tabelle zeigen wir einige Werte von kritischen Exponenten

Exponent	Molekularfeld	Ising-M. $d=2$	Ising-M. $d=3$	Heisenberg-M. $d=3$	sphärisches M. $d=3$
α	0(Sprung)	0(ln)	0.109	−0.116	−1
β	1/2	1/8	0.325	0.365	1/2
γ	1	7/4	1.241	1.387	2
δ	3	(15)	4.82	4.80	5
η	0	1/4	0.031	0.033	0
ν	1/2	1	0.630	0.705	1

(36.19)

Zunächst haben wir die Molekularfeld-Werte angegeben. Als nächstes die des zweidimensionalen Ising-Modells. Onsager gelang 1944 die Lösung dieses Modells. Er fand, dass die spezifische Wärme eine logarithmische Singularität hat. Weitere Rechnungen, vor allem von Yang (1952), brachten auch die spontane Magnetisierung und die Suszeptibilität. Allerdings kennt man die exakte Lösung nur für $h = 0$. Man erkannte hieraus, wie auch aus Rechnungen für das sphärische Modell (Berlin und Kac 1952), dass die kritischen Exponenten sich durchaus von den Molekularfeld-Werten unterscheiden können. Es sei bemerkt, dass die Werte für das dreidimensionale Ising-Modell auch für Flüssigkeiten am kritischen Punkt zutreffen sollten. Man sieht, dass Verschaffelts Exponent $\beta = 0.3434$, der tatsächlich nicht so präzis gemessen wurde, gut mit dem $\beta = 0.325$ für das Ising-Modell übereinstimmt.
Wir können dieses Verhalten nicht in dieser Vorlesung herleiten. Aber wir können kurz andeuten, was zu tun ist: Wir hatten in (36.1, 36.2) eine freie Energie für das System eingeführt. Diese Interpre-

tation war zu einfach. Tatsächlich handelt es sich um ein Zwischending zwischen freier Energie und Hamilton-Funktion. Betrachtet man es als Hamilton-Funktion, so hat man über alle Freiheitsgrade $m(r)$ auszuintegrieren. Diese Ausintegration führt leicht zu Divergenz-Problemen. Im Fourier-Raum hat man sich auf die Brillouinzone zu beschränken.
Man kann nun so vorgehen, dass man die Fourier-Komponenten mit den größten Wellenvektoren q ausintegriert. Es bleibt dann ungefähr eine Wechselwirkung der gleichen Form wie in (36.2) bestehen, aber die Koeffizienten a, b und c werden sich ändern. Versieht man nun $m(r)$ mit einem geeigneten Faktor und skalt man auch die Länge um, so dass man für die nicht ausintegrierten Fourier-Komponenten wieder einen Wellenvektor-Bereich hat, der der ursprünglichen Brillouinzone entspricht, so kann man es schaffen, Konstanten a, b und c zu finden, die konstant bleiben. Für diese Werte wird das System selbstähnlich. Beim Umskalen sieht es sich auf allen Skalen ähnlich. Es beschreibt den kritischen Punkt und zum Beispiel den algebraischen Zerfall der Korrelation $\langle m(r)m(r')\rangle$.
Weicht man dann etwas von diesen Kopplungs-Konstanten ab, so kann man verfolgen, wie sich diese Abweichungen verändern. Sie beschreiben dann das kritische Verhalten mit seinen kritischen Exponenten. Das Verfahren der Ausintegration der Fourierkomponenten mit den größten Wellenvektoren und das Umskalen bezeichnet man als Renormierungsgruppe.

A Anhang: Formeln

A.a Γ-Funktion

Die Γ-Funktion ist definiert durch

$$\Gamma(n+1) = n! = \int_0^\infty \mathrm{d}x\, x^n \mathrm{e}^{-x} \tag{A.1}$$

Durch partielle Integration zeigt man

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n), \quad n! = n(n-1)! \tag{A.2}$$

Spezielle Werte sind

$$\Gamma(1) = 0! = 1, \qquad \Gamma(n) = (n-1)! = 1 \cdot 2 \cdot 3 ... (n-1) \tag{A.3}$$

$$(-1/2)! = \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}, \qquad \Gamma(n+\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 ... (2n-1)}{2^n}. \tag{A.4}$$

Für großes Argument erhält man die Stirling-Formel

$$n! = \Gamma(n+1) = \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{\mathrm{e}}\right)^n. \tag{A.5}$$

A.b Bose- und Fermi-Integrale mit ζ-Funktion

Eine Anzahl von Integralen für Bosonen und Fermionen kann mittels der Riemannschen ζ-Funktion ausgedrückt werden. Diese ist definiert durch

$$\zeta(p) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^p} = 1 + \frac{1}{2^p} + \frac{1}{3^p} + \frac{1}{4^p} + ... \tag{A.6}$$

Bei den Berechnungen für Bosonen treten auf

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p}{\mathrm{e}^x - 1} = \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p \mathrm{e}^{-x}}{1 - \mathrm{e}^{-x}} = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty \mathrm{d}x x^p \mathrm{e}^{-nx} = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{p+1}} \int_0^\infty \mathrm{d}y y^p \mathrm{e}^{-y} = \Gamma(p+1)\zeta(p+1), \tag{A.7}$$

wobei $y = nx$ substituiert wurde. Ähnlich findet man

$$-\int_0^\infty \mathrm{d}x x^p \ln(1 - \mathrm{e}^{-x}) = \Gamma(p+1)\zeta(p+2). \tag{A.8}$$

Für Fermionen ergeben sich ähnliche Integrale. Unter Verwendung von

$$\frac{1}{\mathrm{e}^x + 1} = \frac{1}{\mathrm{e}^x - 1} - \frac{2}{\mathrm{e}^{2x} - 1} \tag{A.9}$$

folgt

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p}{\mathrm{e}^x + 1} = (1 - 2^{-p}) \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p}{\mathrm{e}^x - 1} = (1 - 2^{-p})\Gamma(p+1)\zeta(p+1) \tag{A.10}$$

und aus

$$\ln(1 + \mathrm{e}^{-x}) = \ln(1 - \mathrm{e}^{-2x}) - \ln(1 - \mathrm{e}^{-x}) \tag{A.11}$$

folgt

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x x^p \ln(1 + \mathrm{e}^{-x}) = (2^{-p-1} - 1) \int_0^\infty \mathrm{d}x x^p \ln(1 - \mathrm{e}^{-x}) = (1 - 2^{-p-1})\Gamma(p+1)\zeta(p+2). \tag{A.12}$$

Spezielle Werte sind

$$\begin{aligned} &\zeta(3/2) = 2.612, \qquad \zeta(2) = \pi^2/6 = 1.645, \\ &\zeta(5/2) = 1.341, \qquad \zeta(3) = 1.202, \\ &\zeta(7/2) = 1.127, \qquad \zeta(4) = \pi^4/90 = 1.0823. \end{aligned} \tag{A.13}$$

Inhalt Statistische Mechanik