Technische Universität Braunschweig

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK

Thermodynamik und Quantenstatistik

Skriptum zur Vorlesung

Vierte, überarbeitete Auflage

Wintersemester 2017/2018

Prof. Dr. U. Motschmann

Dipl.-Phys. T. Bagdonat

Dipl.-Phys. S. Simon

Dipl.-Phys. H. Kriegel

Dr. P. Meier

Dr. M. Feyerabend

Braunschweig, 2019

Inhaltsverzeichnis

0 Über Thermodynamik 1

1 Quantenzustände 2

1.1 Historische Entwicklung 2

1.2 Beispiele für Stationäre Quantenzustände eines Systems von Teilchen 2

2 Modellsystem eindimensionale Spinkette 5

2.1 Werte des magnetischen Gesamtmomentes 5

2.2 Entartungsfunktion 6

2.3 Die grundlegende Annahme 8

2.4 Experiment 8

2.5 Charakterisierung der Form der Entartungsfunktion 9

3 Gibbs-Gesamtheit 12

3.1 Definition des Mittelwerts $\langle \ldots \rangle$ 12

3.2 Scharmittel statt Zeitmittel 12

3.3 Grundlegende Annahme 13

4 Entropie und Temperatur – thermischer Kontakt zweier Systeme 14

4.1 Energieaustausch und die wahrscheinlichste Konfiguration 15

4.2 Thermisches Gleichgewicht 17

4.3 Temperatur τ (0. Hauptsatz) 17

4.4 Entropie σ 18

4.5 Satz von der Entropiezunahme 18

4.6 Additivität der Entropie 19

4.7 2. Hauptsatz 19

4.8 3. Hauptsatz 19

4.9 Zusammenfassung 20

5 Das chemische Potential – thermisch und diffusiv gekoppelte Systeme 21

5.1 Das chemische Potential μ 21

5.2 Richtung des Teilchenstroms im Ungleichgewicht . . . 22
5.3 Systeme mit mehreren Teilchensorten . . . 22
5.4 Chemische Reaktionen und Massenwirkungsgesetz . . . 23
6 Kopplung eines Systems an ein Reservoir . . . 25
6.1 System und Reservoir . . . 25
6.2 Statistische Eigenschaften des Systems . . . 25
6.3 Entartung von Energieniveaus . . . 27
6.4 Große Zustandssumme . . . 28
6.5 Mittelwerte über thermisch und diffusiv an das Reservoir gekoppelte Systeme 28
6.6 Zustandssumme . . . 29
6.7 Mittlere Energie über thermisch an das Reservoir gekoppelte Systeme . . . 29
6.8 Zwei-Niveau-System . . . 30
6.9 Zustandssumme und Zustandsintegral . . . 33
7 Äußere Beeinflussung eines thermodynamischen Systems – mechanisch gekoppelte Systeme . . . 35
7.1 Druck und Entropie . . . 35
7.2 Gleichgewicht zweier Systeme im thermischen und mechanischen Kontakt . 37
7.3 GIBBS-Fundamentalgleichung . . . 37
7.4 GIBBS-Fundamentalgleichung für Systeme mit mehreren Teilchensorten und mehreren äußeren Einwirkungen . . . 39
7.5 Wärme und Arbeit (1. Hauptsatz) . . . 40
7.6 BOLTZMANN-Entropiedefinition . . . 40
7.7 Äquivalenz der Entropiedefinitionen . . . 42
7.8 Berechnung der Entropie aus der Zustandssumme . . . 44
7.9 Integration der GIBBS-Fundamentalgleichung . . . 45
7.10 GIBBS-DUHEM-Relation . . . 46
8 Thermodynamische Potentiale . . . 47
8.1 Wärmekapazität (Spezifische Wärme eines Systems/Stoffes) . . . 48
8.2 LEGENDRE-Transformation . . . 50
8.3 Erzeugung thermodynamischer Potentiale . . . 52
8.4 Differentiale der thermodynamischen Potentiale . . . 54
8.5 Interpretation der Potentiale U, F und H . . . 55
8.6 Partielle Ableitungen der thermodynamischen Potentiale und MAXWELL-Relationen . . . 56

8.7 GIBBS-HELMHOLTZ-Differentialgleichungen . . . 58
8.8 Thermodynamische Potentiale und Zustandssumme . . . 59
8.9 Kalorische und thermische Zustandsgleichungen . . . 61
9 Kreisprozesse und die absolute Temperatur . . . 62
9.1 CARNOT-Kreisprozeß . . . 62
9.2 CARNOT-Prozeß als Wärmekraftmaschine . . . 64
9.3 CARNOT-Prozeß als Kältemaschine oder Wärmepumpe . . . 65
10 Fermionen, Bosonen und klassische Teilchen . . . 66
10.1 FERMI-DIRAC-Verteilungsfunktion . . . 67
10.2 BOSE-EINSTEIN-Verteilungsfunktion . . . 68
10.3 Klassische Verteilungsfunktion . . . 69
10.4 Zustandssumme Z für ein N-Teilchensystem mit beliebiger Anzahl von Ein-Teilchen-Energiezuständen . . . 70
10.5 Große Zustandssumme Z_G für ein Teilchensystem mit beliebiger Anzahl von Ein-Teilchen-Energiezuständen . . . 72
11 Das Ideale Gas . . . 73
11.1 Berechnung der Zustandssumme . . . 73
11.2 Berechnung der Großen Zustandssumme . . . 78
11.3 Berechnung thermodynamischer Größen . . . 79
12 FERMIgas . . . 85
12.1 Grundzustand des FERMIgases . . . 87
12.2 Zustandsdichte . . . 90
12.3 Schwach angeregte FERMIgase . . . 94
12.4 FERMIgas in Weißen Zwergen . . . 97
12.5 FERMIgas in Neutronensternen . . . 99
12.6 FERMIgas in Metallen . . . 99
13 Bosegas . . . 101
13.1 Besetzung des Grundzustandes und der angeregten Zustände . . . 101
13.2 Beispiel eines Bose-Gases . . . 104
13.3 Bose-Einstein-Kondensation . . . 105
14 Photonen und Phononen . . . 109
14.1 Photonengas . . . 109
14.2 Phononen im Festkörper (DEBYE-Theorie) . . . 123
15 Systeme mit Wechselwirkung . . . 127

15.1 Van-der-Waals-Gas . . . 127
15.2 Ising-Modell . . . 131
16 Phasenübergänge . . . 136
16.1 Thermodynamische Bedingungen für die Koexistenz zweier Phasen . . . 136
16.2 Clausius-Clapeyron-Dampfdruckgleichung . . . 137
16.3 Tripelpunkt . . . 139
16.4 Klassifizierung von Phasenübergängen . . . 140
16.5 Ehrenfest-Gleichungen . . . 141
16.6 Systeme mit mehreren Komponenten und Phasen – Gibbs-Phasenregel . . . 143
16.7 Phasenübergang im Van-der-Waals-Gas . . . 144
16.8 Phasenübergang im Ising-Modell . . . 147
16.9 Bose-Einstein-Kondensation als Phasenübergang . . . 151
17 Wiederbesuch der Gesamtheiten . . . 154
17.1 Phasendichte . . . 154
17.2 Liouville-Gleichung und Liouville-Theorem . . . 156
17.3 Liouville-Gleichung und thermodynamisches Gleichgewicht . . . 158
17.4 Dichteoperator und Von-Neumann-Gleichung . . . 159
17.5 Von-Neumann-Gleichung und thermodynamisches Gleichgewicht . . . 161
17.6 Mikrokanonische Gesamtheit . . . 161
17.7 Kanonische Gesamtheit . . . 166
17.8 Großkanonische Gesamtheit . . . 171
18 Transportprozesse und Boltzmann-Gleichung . . . 173
18.1 Stoßfreie Teilchen . . . 174
18.2 Auftreten von Stößen . . . 175
18.3 Methoden der Stoßterm-Berechnung . . . 175
18.4 Einige Lösungen der Boltzmann-Gleichung . . . 175

A Grundaufgaben der Kombinatorik **179**

B Korrespondenz der Energieniveaus isolierter Atome und der Bandstruktur in Metallen **181**

C Verallgemeinerung des Guggenheim-Quadrates **183**

Satz: LaTeX 2ε

Braunschweig, 20. November 2019

Uwe Motschmann, e-mail: `u.motschmann@tu-bs.de`

0 Über Thermodynamik

Was ist Thermodynamik?

Thermodynamik ist die Analyse von Wärmevorgängen. Wärme ist dabei ursächlich die ungeordnete Bewegung von Atomen und Molekülen. Für die Dynamik dieses Mikrokosmos interessiert sich die Thermodynamik aber nicht. In ihrem Blickpunkt liegt ausschließlich der Makrokosmos.

Für den Brückenschlag vom Mikrokosmos zum Makrokosmos ergeben sich nun zwei Möglichkeiten. Zum *einen* können experimentelle Ergebnisse als Ausgangspunkt gewählt und eine *phänomenologische* Theorie entwickelt werden. Die wichtigsten Erfahrungstatsachen spiegeln sich dann in Hauptsätzen wider. Die vier Hauptsätze der Thermodynamik sind allesamt experimentell wohl begründet und abgesichert. Zum *anderen* folgt die Bewegung der Atome und Moleküle natürlich den Gesetzen der Quantenmechanik und Elektrodynamik. Letztere können *statistischen Mittelungen* unterzogen werden, und gegebenenfalls lassen sich auf diesem Weg die Hauptsätze ebenfalls finden. Die Hauptsätze stellen dann sogar Sätze im mathematisch exakten Sinne dar, da sie aus den Axiomen oder "First Principles" der Quantenmechanik und Elektrodynamik deduziert sind.

Der erstgenannte phänomenologische Zugang zur Thermodynamik war Gegenstand der Vorlesungen des Grundstudiums. Im Rahmen der Vorlesung „Thermodynamik und Statistische Mechanik" wird naheliegenderweise der statistische Zugang benutzt. Wir gehen dabei konsequent von der Quantenmechanik aus und betrachten die klassische Mechanik als Grenzfall. Wir befinden uns damit im Gegensatz zur Mehrzahl der Lehrbücher, die der historischen Entwicklung folgen; das heißt erst wird die klassische statistische Mechanik und danach die Quantenstatistik behandelt.

1 Quantenzustände

1.1 Historische Entwicklung

Zwei Arbeiten haben die statistische Begründung der Thermodynamik ganz wesentlich initiiert:

Max Planck,	*Strahlung, die von einem heißen Körper emittiert wird*, Annalen der Physik, 4, 553–563, 1901.
J. W. Gibbs,	*Elementary principles in statistical mechanics developed with especial reference to the rational formulation of thermodynamics*, Yale University Press, 1902.

Die Zusammenführung beider Arbeiten bzw. die Übertragung der noch klassischen Gibbs-Theorie in die Sprache der Quantenmechanik benutzt eine einzige Vorstellung: Den Stationären Quantenzustand eines Systems von Teilchen. Diese Begriffsbildung geht hauptsächlich auf die Arbeit von

N. Bohr,	*Über den Aufbau von Atomen und Molekülen*, 1913.

zurück. Ein Stationärer Quantenzustand z.B. eines physikalischen Systems konstanter Energie, bestehend aus freien, d.h. nicht wechselwirkenden Teilchen, zeichnet sich dadurch aus, daß die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in einem beliebigen Volumenelement zu finden zeitlich unabhängig ist. Diese Festlegung geht von der naheliegenden Vorstellung aus, daß alle beobachtbaren physikalischen Eigenschaften zeitlich invariant sein müssen.

Stationäre Quantenzustände eines Systems sind in der Regel abzählbar unendlich. Jeder Stationäre Quantenzustand hat eine bestimmte Energie. Gleiche Energien können durch verschiedene Zustände repräsentiert sein. Diese Situation führt auf den Begriff der Entartung. Es gilt folgende

Definition

Der *Entartungsgrad* ist die Anzahl der Quantenzustände einer bestimmten Energie (oder einer Energie aus einem engen Bereich).

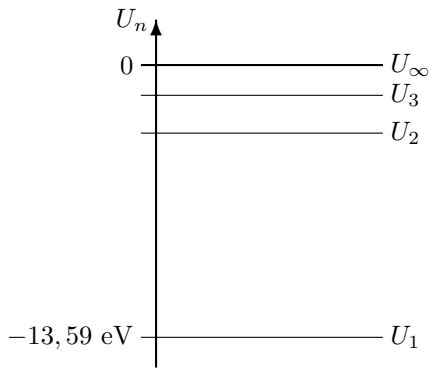
Entartet ist das Energieniveau, nicht der Quantenzustand. Entartung ist mitunter auch eine Frage des Auflösungsvermögens. Bei unzureichendem Auflösungsvermögen sind zwei oder mehrere Energieniveaus nicht auseinanderzuhalten und mehrere Quantenzustände würden einem einzigen Energieniveau zugeordnet.

1.2 Beispiele für Stationäre Quantenzustände eines Systems von Teilchen

Wichtige Systeme, die sich in verschiedenen Stationären Quantenzuständen befinden können, werden in der Vorlesung Quantenphysik behandelt. Wir erinnern daran skizzenhaft.

1.2.1 Wasserstoffatom: p & e

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Coulomb-Wechselwirkung eines Protons p und eines Elektrons e liefert die Energieniveaus U_n mit dem jeweiligen Entartungsgrad g_n. Es gilt:



$$U_n = -R\frac{1}{n^2}$$

Hauptquantenzahlen	n
Drehimpulsquantenzahlen	$l = 0, 1, \ldots, n-1$
Magnetische Quantenzahlen	$m = -l, \ldots, 0, \ldots, l$
Spinquantenzahlen	$s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} 1 = 2\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 2n^2$$

1.2.2 Freies Teilchen im Würfel L^3 ohne Spin

Die zeitunabhaengige SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Teilchen der Masse M lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2M}(\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2)\varphi_n = U_n\varphi_n.$$

An den Rändern, das heißt auf der Oberfläche des Würfels gelte $\varphi_n = 0$. Als Lösungen ergeben sich die Wellenfunktionen φ_n zu

$$\varphi_n = c_n \sin\frac{n_x\pi x}{L} \sin\frac{n_y\pi y}{L} \sin\frac{n_z\pi z}{L}$$

mit den Energieniveaus U_n in der Form

$$U_n = \frac{\hbar^2}{2M}\Big(\frac{n\pi}{L}\Big)^2, \qquad n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2, \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \ldots$$

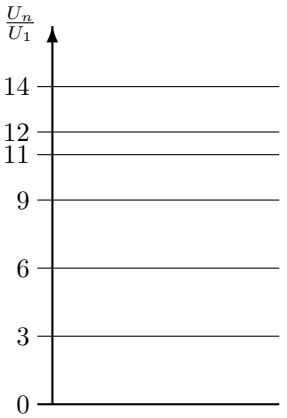
Die möglichen Kombinationen der n_x, n_y, n_z ergeben den jeweiligen Entartungsgrad, zum Beispiel:

$$n^2 = 3 = 1^2 + 1^2 + 1^2 \qquad \rightsquigarrow \quad g = 1$$

$$\left.\begin{aligned} n^2 = 6 &= 2^2 + 1^2 + 1^2 \\ &= 1^2 + 2^2 + 1^2 \\ &= 1^2 + 1^2 + 2^2 \end{aligned}\right\} \quad \rightsquigarrow \quad g = 3$$

usw.

Die untersten Energieniveaus nehmen die skizzierten Werte an.



g	n^2, z. B.
6	$3^2 + 2^2 + 1^2$
1	$2^2 + 2^2 + 2^2$
3	$3^2 + 1^2 + 1^2$
3	$2^2 + 2^2 + 1^2$
3	$2^2 + 1^2 + 1^2$
1	$1^2 + 1^2 + 1^2$

Anmerkung: $U_1 = \frac{\hbar^2}{2M}\big(\frac{\pi}{L}\big)^2$ existiert nicht als wirklicher Quantenzustand sondern wird hier nur als Abkürzung verwendet.

1.2.3 Zwei Teilchen in einem linearen Kasten $[0, L]$

Wir betrachten zwei Bosonen (vgl. Abschnitt 10) ohne Wechselwirkung. Eine Ein-Teilchen-Wellenfunktion φ_n ergibt sich zu

$$\varphi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}.$$

Der Grundzustand des Gesamtsystems Ψ_0 läßt sich damit wie folgt konstruieren:

$$\begin{aligned} &\text{ein Teilchen bei } x_1 \text{ mit } n = 1, \\ &\text{ein Teilchen bei } x_2 \text{ mit } n = 1; \end{aligned}$$

$$\Psi_0(x_1, x_2) = \frac{2}{L} \sin \frac{\pi x_1}{L} \sin \frac{\pi x_2}{L}, \qquad U_0 = \frac{\hbar^2}{2M} \Big(\frac{\pi}{L}\Big)^2 (1^2 + 1^2), \qquad g_0 = 1.$$

Ein angeregter Zustand Ψ_1 ergibt sich aus folgender Konstellation:

$$\begin{aligned} &\text{ein Teilchen bei } x_1 \text{ mit } n = 2, \\ &\text{ein Teilchen bei } x_2 \text{ mit } n = 1; \end{aligned}$$

$$\Psi_1(x_1, x_2) = \frac{2}{L} \frac{1}{\sqrt{2}} \Big(\sin \frac{2\pi x_1}{L} \sin \frac{\pi x_2}{L} + \sin \frac{\pi x_1}{L} \sin \frac{2\pi x_2}{L} \Big)$$

Symmetrisierung ist erforderlich, da beide Teilchen identisch sind und Austauschbarkeit gewährleistet sein muß.

$$U_1 = \frac{\hbar^2}{2M} \Big(\frac{\pi}{L}\Big)^2 (2^2 + 1^2), \qquad g_1 = 2.$$

2 Modellsystem eindimensionale Spinkette

Wir betrachten N Elementarmagnete (oder Spins) an N festen Punkten auf einer Linie. Jeder Elementarmagnet trage das magnetische Moment μ. Zwei Ausrichtungen jedes Elementarmagneten sind möglich: $+\mu$ oder $-\mu$.

$$\underbrace{\begin{array}{ccccccc}\uparrow & \uparrow & \downarrow & \uparrow & \uparrow & \downarrow & \downarrow \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7\end{array}}_{\text{jew. Nummer des Platzes des Elementarmagneten}}$$

Zwischen den Elementarmagneten herrsche keine Wechselwirkung. Zunächst sei kein äußeres Magnetfeld angelegt. Eine bestimmte Abfolge der nach oben oder nach unten gerichteten Spins repräsentiert einen Stationären Quantenzustand des Systems. Das *magnetische Gesamtmoment* eines Stationären Zustandes wird über $M = \sum \uparrow - \sum \downarrow$ definiert. Zum Beispiel gilt

$$\begin{array}{ll}\uparrow\uparrow & M = \ \ 2\mu \\ \uparrow\downarrow & M = \ \ 0\mu \\ \downarrow\uparrow & M = \ \ 0\mu \\ \downarrow\downarrow & M = -2\mu\end{array}$$

Die Gesamtzahl Z der möglichen Anordnungen von N Elementarmagneten ergibt sich zu

$$Z = 2^N$$

(4. Grundaufgabe der Kombinatorik, vgl. Anhang A). Leicht überschaubar sind sehr kurze Spinketten. So gilt

$$\begin{array}{lll}N = 1: & Z = 2 & \uparrow \quad \downarrow \\ N = 2: & Z = 4 & \text{(s. u.)}\end{array}$$

Für beliebige N ist obige Formel leicht durch vollständige Induktion zu beweisen.

Jede mögliche Anordnung kennzeichnet einen Zustand (= Stationären Quantenzustand) des Systems. Somit gibt es für eine Kette aus N Spins 2^N Stationäre Quantenzustände. In der klassischen statistischen Physik heißen diese Zustände *Mikrozustände*.

Für die Abzählung dieser Zustände ist es also wichtig, welcher Elementarmagnet (= Nummer des Platzes des Elementarmagneten) in welche Richtung ($+\mu$ oder $-\mu$) zeigt.

2.1 Werte des magnetischen Gesamtmomentes

Für das durch

$$M = \left(\sum \uparrow - \sum \downarrow\right) \mu$$

festgelegte magnetische Gesamtmoment ist es unwichtig, welche Nummern die Spins $\uparrow$ bzw. $\downarrow$ tragen, nur ihre jeweilige Anzahl geht in M ein.

Der *Variationsbereich* von M ist offensichtlich folgende Menge:

$$M \in \{N\mu, (N-2)\mu, (N-4)\mu, \ldots, -N\mu\}$$

Zum Beispiel gilt für drei Spins: $M \in \{3\mu, \mu, -\mu, -3\mu\}$
oder für vier Spins: $M \in \{4\mu, 2\mu, 0, -2\mu, -4\mu\}$.

Offensichtlich existieren $N+1$ mögliche verschiedene Werte von M im Vergleich zu 2^N Stationären Quantenzuständen.

In der klassischen statistischen Physik heißt eine spezielle Realisierung von M ein *Makrozustand*. Es gibt somit $N+1$ Makrozustände für das magnetische Moment.

2.2 Entartungsfunktion

Für $N > 1$ gilt $2^N > N+1$, das heißt es gibt mehr Stationäre Quantenzustände als Werte des Gesamtmoments M.

Zum Beispiel:

$$N = 25: \quad 2^N = 33\,554\,432, \quad N+1 = 26$$

Für große N können verschiedene Quantenzustände des Systems den gleichen Wert des Gesamtmomentes M darstellen.

Problem: Wie viele Quantenzustände gibt es für einen vorgegebenen Wert M?

Wir betrachten konkrete Werte für M:

- $M = N\mu$ $\quad\rightsquigarrow\quad$ Es existiert ein Zustand:

$$\underbrace{\uparrow\uparrow\ \cdots\ \uparrow}_{N}$$

- $M = (N-2)\mu$ $\quad\rightsquigarrow\quad$ Es existieren N Zustände:

$$\left.\begin{array}{l} \downarrow\uparrow\uparrow\ \cdots\ \uparrow \\ \uparrow\downarrow\uparrow\ \cdots\ \uparrow \\ \uparrow\uparrow\downarrow\ \cdots\ \uparrow \\ \quad\vdots \\ \uparrow\uparrow\uparrow\ \cdots\ \downarrow \end{array}\right\} N$$

- $M = (N-S)\mu$ $\quad\rightsquigarrow\quad$ – ? (s. u.)

Wir suchen nach einem analytischen Ausdruck für die Zahl der Stationären Quantenzustände, die alle $M = (N-S)\mu$ liefern. Statt S führen wir den Spinüberschuß $2m$ ein:

$$2m = \sum \uparrow - \sum \downarrow, \quad m \in G \quad \text{(ganz)}$$

Somit gilt auch:

$$\begin{aligned} \sum \uparrow &= \tfrac{1}{2}N + m \\ \sum \downarrow &= \tfrac{1}{2}N - m \\ M &= 2m\mu \end{aligned}$$

Bemerkung: N wird als gerade angenommen. Für große N kann das keine wichtige Einschränkung sein.

Definition

Die *Entartungsfunktion*

$$g(N, m)$$

ist die Anzahl der Stationären Quantenzustände, die den gleichen Wert von m (bzw. M) besitzen.

Zum Beispiel gilt dann

$$g\Big(N, \frac{N}{2}\Big) = g\Big(N, -\frac{N}{2}\Big) = 1.$$

Wir geben nun eine Situation mit festem Spinüberschuß vor und suchen die dazu passenden Quantenzustände. Exemplarisch betrachten wir

$$N = 6, \quad 2m = 2 \quad (m = 1),$$

das heißt

$$\sum \uparrow = 4, \quad \sum \downarrow = 2.$$

Die Durchmusterung aller Quantenzustände ergibt folgende zum geforderten Spinüberschuß als passend:

$\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$				
$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$			
$\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$		
$\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$	
$\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$

Das sind offensichtlich 15 Zustände und die Entartungsfunktion ist somit

$$g(6, 1) = 15.$$

Die Durchnummerierung kann im allgemeinen nicht das Mittel der Wahl sein. Es geht auch einfacher. 6 Spins sind $6! = 720$-fach permutierbar. Die Permutationen der $4\uparrow$ untereinander führen aber nicht zu neuen Zuständen, das heißt jeder wirklich neue Zustand wird $4! = 24$-fach zu häufig gezählt. Die Permutationen der $2\downarrow$ untereinander führen ebenfalls nicht zu neuen Zuständen, das heißt $2! = 2$-fach zu häufige Zählung liegt vor. Folglich beträgt die Zahl der tatsächlich verschiedenen Zustände

$$\frac{6!}{4!\,2!} = \frac{6 \cdot 5 \cdot \cancel{4} \cdot \cancel{3} \cdot \cancel{2} \cdot 1}{\cancel{4} \cdot \cancel{3} \cdot \cancel{2} \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1} = 15.$$

Allgemein gilt für die Entartungsfunktion:

$$g(N, m) = \frac{N!}{\big(\frac{N}{2} + m\big)!\,\big(\frac{N}{2} - m\big)!}$$

Dies gilt für ein vorgegebenes m.

Wenn man alle möglichen m betrachtet und über diese summiert, muß sich wieder die Gesamtzahl der Quantenzustände ergeben, das heißt

$$\sum_{m=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} g(N, m) = 2^N.$$

Beweis: Übungsaufgabe, Zusammenhang von g mit Binomialkoeffizienten.

2.3 Die grundlegende Annahme

Mit Hilfe der Entartungsfunktion $g(N, m)$ läßt sich nun eine Vorhersage über das Auftreten eines bestimmten Wertes M des magnetischen Gesamtmomentes machen. Ein magnetisches Gesamtmoment von $M = N\mu$, bei dem alle Spins nach oben gerichtet sind und das nur durch einen einzigen Stationären Quantenzustand ($g = 1$) erzeugbar ist, sollte sehr viel seltener auftreten als ein Gesamtmoment, das durch sehr viele verschiedene Stationäre Quantenzustände erzeugbar ist. Allerdings hängt das Ergebnis für M auch davon ab, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich ein bestimmter Quantenzustand einstellt. Stellt sich etwa der Quantenzustand, bei dem alle Spins nach oben gerichtet sind, extrem häufig ein, muß das entsprechende Gesamtmoment $M = N\mu$ durchaus nicht so selten auftreten.

Für die Bevorzugung bestimmter Stationärer Quantenzustände (Mikrozustände) gibt es jedoch keinen plausiblen Grund. Wir machen deshalb folgende grundlegende Annahme:

Alle Quantenzustände (Mikrozustände) sind gleich wahrscheinlich.

Diese gleichermaßen naheliegende wie einfache Annahme hat weitreichende Konsequenzen für die statistische Begründung der Thermodynamik und ist ihr fundamentales und fast einziges Postulat.

2.4 Experiment

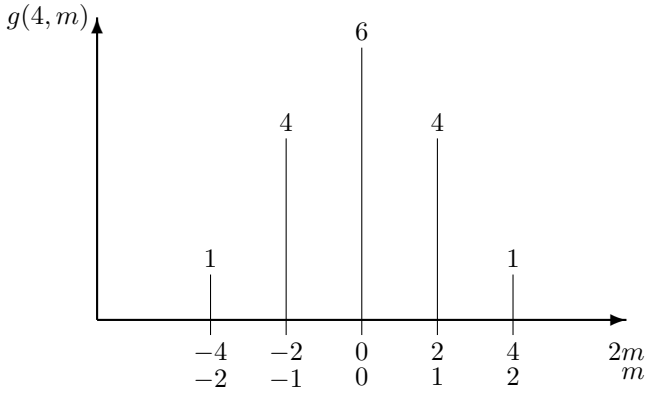
Die grundlegende Annahme soll nun experimentell verifiziert werden. Wir benutzen eine Kette mit 4 Spins. Die Spins werden durch die 4 Münzen

$$1\text{ ct},\ 2\text{ct},\ 5\text{ct},\ 10\text{ct}$$

dargestellt. Die Unterschiedlichkeit der Münzen entspricht einer Nummerierung ihrer Plätze in der Kette; ansonsten haben alle Münzen (hier!) identische Eigenschaften; es zählt nur *Kopf oder Zahl*. Dies ist äquivalent zu ↑ oder ↓:

$$\mathrm{K} \mathrel{\widehat{=}} \uparrow$$
$$\mathrm{Z} \mathrel{\widehat{=}} \downarrow$$

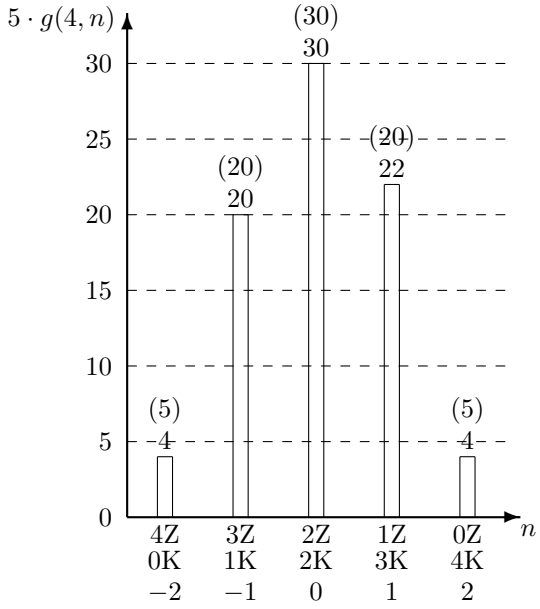
Es existieren $2^4 = 16$ Quantenzustände (Mikrozustände). Als Makrozustand ($\mathrel{\widehat{=}}$ Gesamtmoment) betrachten wir die Summe der Zahlen minus Summe der Köpfe ($\mathrel{\widehat{=}}$ Spinüberschuß). Es werden folgene Entartungsgrade berechnet:



Test:

$$\sum_m g(4, m) = 16$$

Im Experiment werden $k \times 16$ Würfe mit je 4 Münzen durchgeführt. Bei jedem Wurf wird die Anzahl der Zahlen gezählt (hier: $k = 5$, also 80 Würfe).



Es ist die Häufigkeit angegeben, mit der die einzelnen Makrozustände aufgetreten sind. In Klammer ist jeweils der erwartete Wert notiert.

Das experimentelle Ergebnis bildet mit hoher Genauigkeit den Verlauf der Entartungsfunktion ab. Das bestätigt aber die grundlegende Annahme, daß alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind.

Im weiteren werden die Mikro- und Makrozustände im Detail dargestellt. Die Kette der Elementarmagneten bzw. die Kästen zur Einordnung der Elementarmagneten werden den Zahlen auf den Münzen zugeordnet, also

$$\begin{aligned} 1\text{ ct} &= \text{Kasten 1},\\ 2\text{ ct} &= \text{Kasten 2},\\ 5\text{ ct} &= \text{Kasten 3},\\ 10\text{ ct} &= \text{Kasten 4}. \end{aligned}$$

Bei jedem Wurf sind die Münzen in dieser Reihenfolge anzuordnen (vgl. Abbildung 2.1).

2.5 Charakterisierung der Form der Entartungsfunktion

Die bisherigen Beispiele zeigten:

> $g(N, m)$ hat ein Maximum bei $m = 0$, ist symmetrisch und fällt nach beiden Seiten monoton ab.

Die Symmetrie ist klar nach der Berechnungsformel. Die Breite von $g(N, m)$ interessiert uns insbesondere für $N \gg 1$, für atomare Systeme gilt etwa $N \approx 10^{23}$. $10^{23}!$ ist aber nicht handhabbar, insbesondere nicht mit dem Taschenrechner. Wir suchen deshalb nach einer approximativen Darstellung von $g(N, m)$ für $N \gg |m|$. Es gilt

$$\ln g(N,m) = \ln N! - \ln\left(\tfrac{N}{2}+m\right)! - \ln\left(\tfrac{N}{2}-m\right)!$$

$$\left(\tfrac{N}{2}+m\right)! = \tfrac{N}{2}!\left(\tfrac{N}{2}+1\right)\ldots\left(\tfrac{N}{2}+m\right)$$

$$\ln\left(\tfrac{N}{2}+m\right)! = \ln\tfrac{N}{2}! + \sum_{s=1}^{m} \ln\left(\tfrac{N}{2}+s\right)$$

1 ct	2 ct	5 ct	10 ct	#	M	g
↑	↑	↑	↑	1	4μ	$g(4,2)=1$
↓	↑	↑	↑	4	2μ	$g(4,1)=4$
↑	↓	↑	↑			
↑	↑	↓	↑			
↑	↑	↑	↓			
↓	↓	↑	↑	6	0μ	$g(4,0)=6$
↓	↑	↓	↑			
↓	↑	↑	↓			
↑	↓	↓	↑			
↑	↓	↑	↓			
↑	↑	↓	↓			
↓	↓	↓	↑	4	-2μ	$g(4,-1)=4$
↓	↓	↑	↓			
↓	↑	↓	↓			
↑	↓	↓	↓			
↓	↓	↓	↓	1	-4μ	$g(4,-2)=1$

Abbildung 2.1: Münzwurfexperiment: Darstellungsmöglichkeiten für jeden Makrozustand

$$\left(\tfrac{N}{2}-m\right)! = \frac{\frac{N}{2}!}{\frac{N}{2}\left(\frac{N}{2}-1\right)\dots\left(\frac{N}{2}-(m-1)\right)}$$

$$\ln\left(\tfrac{N}{2}-m\right)! = \ln\tfrac{N}{2}! - \sum_{s=1}^{m}\ln\left(\tfrac{N}{2}-s+1\right)$$

$$\rightsquigarrow \qquad \ln g(N,m) = \ln N! - 2\ln\tfrac{N}{2}! - \sum_{s=1}^{m}\ln\frac{\frac{N}{2}+s}{\frac{N}{2}-s+1}$$

$$= \ln\frac{N!}{\frac{N}{2}!\frac{N}{2}!} - \sum_{s=1}^{m}\ln\frac{1+\frac{2s}{N}}{1-\frac{2s}{N}+\frac{2}{N}}$$

Die Summanden lassen sich abschätzen durch

$$\ln\frac{1+\frac{2s}{N}}{1-\left(\frac{2s}{N}-\frac{2}{N}\right)} \approx \frac{2s}{N} - \left(-\left(\frac{2s}{N}-\frac{2}{N}\right)\right) = \frac{4s}{N}-\frac{2}{N},$$

woraus folgt

$$\sum_{s=1}^{m}\ln\frac{1+\frac{2s}{N}}{1-\left(\frac{2s}{N}-\frac{2}{N}\right)} \approx \frac{4}{N}\sum_{s=1}^{m}s - \frac{2m}{N} = \frac{4}{N}\frac{1}{2}m(m+1) - \frac{2m}{N} = \frac{2m^2}{N}$$

Bemerkung: Die angewendete Taylor-Entwicklung des Logarithmus gilt nur für $2s/N \ll 1$ und da maximal $s = m$ muss schließlich $2m/N \ll 1$ eingehalten werden.

$$\ln g(N,m) = \ln g(N,0) - \frac{2m^2}{N}$$

$$\rightsquigarrow \quad g(N,m) = g(N,0)\, e^{-\frac{2m^2}{N}}.$$

Schließlich wird $g(N,0)$ noch mit Hilfe der Stirling-Formel

$$N! \approx \sqrt{2\pi N}\, N^N e^{-N}$$

abgeschätzt zu

$$g(N,0) = \frac{\sqrt{2\pi N}\, N^N e^{-N}}{\left(\sqrt{2\pi\frac{N}{2}}\left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{N}{2}} e^{-\frac{N}{2}}\right)^2} = \frac{\sqrt{2\pi N}\, N^N}{2\pi\frac{N}{2}\left(\frac{N}{2}\right)^N} = 2^N\sqrt{\frac{2}{\pi N}}$$

und es folgt:

$$g(N,m) \approx 2^N\sqrt{\frac{2}{\pi N}}\, e^{-\frac{2m^2}{N}} \qquad \text{(GAUSS-Verteilung bezüglich } m\text{)}$$

Für $N \gg 1$ ist die Entartungsfunktion g sehr stark bei $m = 0$ lokalisiert, wo sie maximal wird.

Als Maß für die absolute Breite von g wählen wir den Wert, bei dem g auf den e-ten Teil abgefallen ist, also

$$\frac{2m^2}{N} = 1.$$

Ein Maß für die relative Breite ist $\frac{m}{N}$. Es folgt

$$\frac{m}{N} = \frac{1}{\sqrt{2N}}.$$

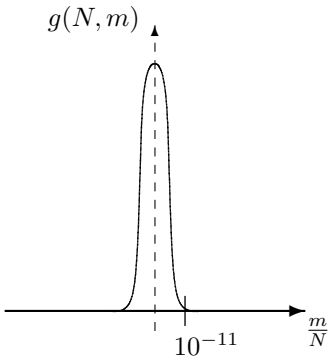
Für $N \approx 10^{22}$ gilt $\frac{m}{N} \approx 10^{-11}$; die relative Breite ist äußerst gering und $g(N,m)$ ist sehr scharf begrenzt.Man vergleiche insbesondere mit dem gesamten Definitionsbereich:

$$-\frac{N}{2} \leq m \leq +\frac{N}{2}$$

bzw.

$$-\frac{1}{2} \leq \frac{m}{N} \leq +\frac{1}{2}$$

Somit ist das magnetische Gesamtmoment scharf um den Mittelwert $\langle M\rangle = 0$ lokalisiert, wenn N eine makroskopische Anzahl ist.



3 GIBBS-Gesamtheit

Wir betrachten zunächst ein abgeschlossenes System. Darunter verstehen wir ein System konstanter Energie, konstanter Teilchenzahl und konstanten Volumens.

Ein abgeschlossenes System enthalte einen statistischen Aspekt, das heißt mehrere Stationäre Quantenzustände sind möglich. Das System ist also nicht so überbestimmt, daß von vornherein nur *ein* Quantenzustand eingenommen werden kann. Dann gäbe es nichts mehr statistisch zu untersuchen.

Am System werde eine makroskopische Größe A zu vielen aufeinanderfolgenden Zeitpunkten $t_1, t_2, t_3, \ldots, t_q$ insgesamt q-mal beobachtet und jeweils der Zustand festgestellt. $n(l)$ sei die Anzahl der Zeitpunkte dieser Beobachtungen, in denen A im mit l gekennzeichneten Makrozustand vorgefunden wird. Die Wahrscheinlichkeit $P(l)$ die Größe A im Makrozustand l zu finden ist dann

$$P(l) = \frac{n(l)}{q}.$$

Dabei wird angenommen, daß $P(l)$ einem Grenzwert zustrebt. Wenn q groß genug ist, wird sich $P(l)$ nicht mehr wesentlich ändern, auch wenn q weiter erhöht wird.

Die Wahrscheinlichkeit ist auf Eins normiert:

$$\sum_l P(l) = 1$$

Die Gesamtwahrscheinlichkeit, A in irgendeinem der möglichen Zustände vorzufinden ist Eins.

3.1 Definition des Mittelwerts $\langle \ldots \rangle$

A sei eine physikalische Größe (zum Beispiel das magnetische Gesamtmoment), die den Wert $A(l)$ annimmt, wenn das System im Zustand l ist. Dann ist der Mittelwert $\langle A \rangle$ definiert durch

$$\langle A \rangle = \sum_l A(l)\, P(l).$$

Dieser Mittelwert ist ein zeitlicher Mittelwert. Die Beobachtungsdauer muß länger als die Relaxationszeit des Systems sein.

3.2 Scharmittel statt Zeitmittel

BOLTZMANN und GIBBS stellten sich statt des wirklichen Systems ein Ensemble gleichartiger Systeme vor, die sich in verschiedenen Zuständen befinden können. Diese gedanklichen Systeme sind alle völlig gleich gebaut wie das wirkliche System.

Das Ensemble dieser Systeme heißt *Gesamtheit*. Der Mittelwert läßt sich jetzt neu interpretieren. Alle Systeme werden zum gleichen Zeitpunkt beobachtet und notiert, wieviele Systeme $n(l)$ sich im Makrozustand l befinden. Dann gilt

$$\langle A \rangle = \sum_l A(l)\, \frac{n(l)}{q} = \sum_l A(l)\, P(l).$$

Die Formel ist unverändert, aber $A(l)$ und $P(l)$ werden auf andere Weise ermittelt. Diese Mittelung heißt *Scharmittel* oder *Ensemble-Mittel*.

3.3 Grundlegende Annahme

Die grundlegende Annahme im Abschnitt 2.3 orientierte sich am Beispiel der linearen Spinkette. Mit Hilfe der GIBBS-Gesamtheit stellen wir diese Annahme jetzt auf ein universelles Fundament.

Jedes System des Ensembles ist so gut wie ein anderes. Das heißt auch, daß jeder Quantenzustand des Systems, der mit den angegebenen Systembedingungen vereinbar ist, gleich wahrscheinlich ist.[1] Diese Annahme ist ein *Postulat*.

Angesichts unserer Unkenntnis der inneren Dynamik des Systems ist diese Annahme vernünftig (*a priori*-Wahrscheinlichkeit). Irgendeine andere Annahme wäre Willkür.

Diese Annahme besitzt aber auch eine *a posteriori*-Rechtfertigung, da sie zu Schlüssen führt, die mit den empirischen Tatsachen übereinstimmen.

Das Postulat erheben wir in den Rang eines Axioms. Es ist das einzige Axiom in der Statistischen Thermodynamik.

Aus diesem Axiom über die Mikrozustände/Quantenzustände ergeben sich die Makrozustände zwangsläufig über die jeweilige Entartungsfunktion.

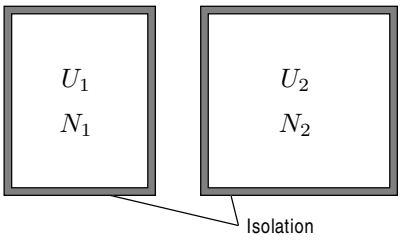
Wenn die Entartungsfunktion ein scharfes Maximum besitzt, dann stimmen die makroskopischen Mittelwerte mit dem wahrscheinlichsten Makrozustand praktisch überein.

[1] klassisch: Mikrozustände sind gleich wahrscheinlich.

4 Entropie und Temperatur – thermischer Kontakt zweier Systeme

Zwei (wirkliche) Systeme können auf verschiedenste Arten miteinander in Wechselwirkung stehen:

- Zwei abgeschlossene Systeme



kein Kontakt, keine Wechselwirkung

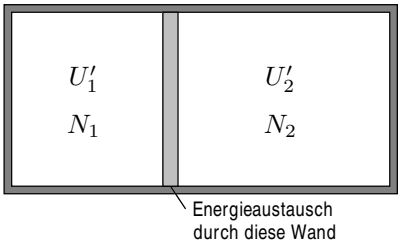
Energien:

$$U_1 = \text{const}, \quad U_2 = \text{const}$$

Teilchenzahlen:

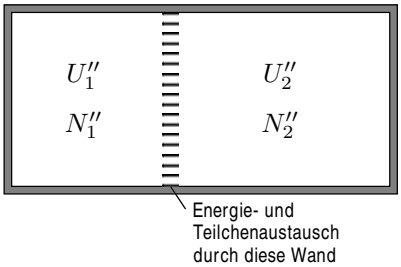
$$N_1 = \text{const}, \quad N_2 = \text{const}$$

- Thermischer Kontakt



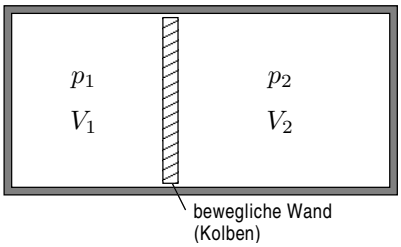
$$\begin{aligned} U_1' + U_2' &= \text{const} \\ N_1 &= \text{const} \\ N_2 &= \text{const} \end{aligned}$$

- Thermischer und diffusiver Kontakt



$$\begin{aligned} U_1'' + U_2'' &= \text{const} \\ N_1'' + N_2'' &= \text{const} \end{aligned}$$

- Mechanischer Kontakt



$$p_1 V_1 = p_2 V_2,$$

Verrichtung von äußerer Arbeit durch Verschieben des Kolbens: $-p\,\mathrm{d}V$.

Die äußere Arbeit kann neben der mechanischen Natur auch elektromagnetische oder andere Natur haben.

Der mechanische Kontakt kann gegebenenfalls mit thermischem oder diffusivem kombiniert sein.

In diesem Abschnitt wird zunächst nur der thermische Kontakt zweier Systeme untersucht. Die weiteren Situationen folgen.

4.1 Energieaustausch und die wahrscheinlichste Konfiguration

Wir betrachten zwei Modell-Spinsysteme. Um einen Zusammenhang der Spins $\pm\mu$ mit der Energie herzustellen, ist es vorteilhaft, ein äußeres Magnetfeld $\underline{B}$ anzulegen. Die Wechselwirkungsenergie eines einzelnen Spins $\underline{\mu}_s$ ist allgemein:

$$U_s = -\underline{\mu}_s \cdot \underline{B}.$$

Bemerkung zur Plausabilität der Energie:

Die Elektrodynamik liefert die Energiedichte

$$u = \frac{1}{2}\left(\underline{E}\underline{D} + \underline{H}\underline{B}\right)$$

Für die Spinkette entfällt der erste Summand. Die magnetische Feldstärke $\underline{H}$ elemenieren wir vermittels

$$\underline{H} = \frac{1}{\mu_0}\underline{B} - \underline{M} \text{ (II.28, Skript Elektrodynamik)},$$

wobei hier $\underline{M}$ die Magnetisierung (nicht das Gesamtmoment) darstellt.
Es folgt

$$u = \frac{1}{2\mu_0}\underline{B}^2 - \frac{1}{2}\underline{M}\underline{B} \quad .$$

Der erste Summand beschreibt die magnetische Feldenergie, der zweite die hier interessante Wechselwirkungsenergie mit der Materie, also der Spinkette. Es verbleibt

$$u_s = -\frac{1}{2}\underline{M}\underline{B} \quad .$$

Volumenintegration über einen Spin überführt die Energiedichte u_s in die Energie U_s des Spins, und auf der rechten Seite folgt das magnetische Moment des Spins

$$\underline{\mu_s} = \frac{1}{2}\int \underline{M}\mathrm{d}V$$

Es resultiert die Formel für U_s.

Wir vereinbaren, dass der Magnetfeld-Vektor $\underline{B}$ nach oben zeigt. Wenn alle Spins auch nach oben geklappt sind, ist dann die Energie der Kette minimal und negativ. Zeigen alle Spins nach unten (entgegen dem Magnetfeld-Vektor $\underline{B}$) ist die Energie maximal und positiv. Die gesamte potentielle Energie U von N Elementarmagneten ist

$$U = \sum_{s=1}^{N} U_s = -2m\mu B = U(m).$$

Das Spektrum der Energiewerte ist diskret. Die Energiedifferenz zwischen benachbarten Niveaus ist

$$\Delta U = U(m) - U(m+1) = 2\mu B.$$

Die Energiezustände sind somit linear mit dem Spinüberschuß m korreliert und Konstanz der Energie ist Konstanz des Spinüberschusses $2m$.

Wir betrachten jetzt zwei Systeme:

System 1: N_1, m_1
System 2: N_2, m_2

N_1 und N_2 sind generell fest. m_1 und m_2 werden herausgegriffen aus den möglichen Werten. Die Anzahl der möglichen Quantenzustände in den Einzelsystemen ist $g_1(N_1, m_1)$ und $g_2(N_2, m_2)$. Die Anzahl der möglichen Quantenzustände des gesamten Systems 1 & 2 ist $g_1(N_1, m_1) \cdot g_2(N_2, m_2)$, da jeder Quantenzustand eines Einzelsystems mit jedem Quantenzustand des anderen Einzelsystems auftreten kann.

Thermischer Kontakt heißt nun, daß die Energie des Gesamtsystems 1 & 2 konstant ist, also

$$m = m_1 + m_2 = \text{const},$$

m_1 und m_2 sich aber unter Einhaltung dieser Beziehung ändern können. Klappt etwa in System 1 ein Spin nach unten, muß einer in System 2 nach oben klappen.

Die Anzahl der möglichen Quantenzustände erhöht sich damit natürlich weiter. m_1 kann jetzt durch alle möglichen Werte laufen und $m_2 = m - m_1$. Die Anzahl der möglichen Quantenzustände bei thermischem Kontakt ist damit

$$g_1(N_1, m_1) \cdot g_2(N_2, m - m_1).$$

Zustände mit verschiedenen m_1 können vom System nur nacheinander eingenommen werden. Zu einer bestimmten Zeit existiert immer nur ein bestimmter Wert m_1 aus dessen Variationsbereich.

Welcher Zustand für die Einzelsysteme wird sich einstellen, wenn die beiden zunächst getrennten Systeme in thermischen Kontakt gebracht werden?

Antwort: Der *wahrscheinlichste Zustand*, das heißt wenn

$$g_1(N_1, m_1) \cdot g_2(N_2, m_2)$$

unter der Nebenbedingung

$$m_1 + m_2 = m = \text{const}$$

maximal wird. Ersetzen wir die Spinüberschüsse m_1, m_2 durch entsprechende Energien U_1, U_2 ist

$$g_1(N_1, U_1) \cdot g_2(N_2, U_2)$$

unter der Nebenbedingung

$$U_1 + U_2 = U = \text{const}$$

zu maximieren. Folglich sei

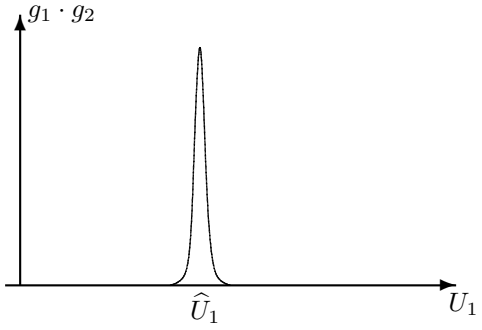
$$g_1 \cdot g_2 + \lambda(U_1 + U_2 - U) \stackrel{!}{=} \text{maximal},$$

wobei λ der LAGRANGE-Multiplikator ist.

Die Ableitungen ergeben

$$\left.\begin{aligned} \partial_{U_1} g_1 \cdot g_2 + \lambda = 0 \\ g_1 \cdot \partial_{U_2} g_2 + \lambda = 0 \end{aligned}\right\} \quad \rightsquigarrow \quad \partial_{U_1} g_1 \cdot g_2 = g_1 \cdot \partial_{U_2} g_2 \quad \text{oder} \quad \partial_{U_1} \ln g_1 = \partial_{U_2} \ln g_2.$$

Die Teilchenzahlen N_1 bzw. N_2 werden jeweils festgehalten. Diese Bedingung beschränkt die wahrscheinlichste Konfiguration zweier im thermischen Kontakt stehender Systeme. Die Anzahl der Quantenzustände, die diese Konfiguration darstellen, ist maximal. Das Maximum ist wiederum äußerst scharf für Makrosysteme. Die zugehörigen Energien sind $\widehat{U}_1, \widehat{U}_2$ mit $\widehat{U}_1 + \widehat{U}_2 = U$.



Übungsaufgabe

Für das Modell-Spinsystem ist obige Bedingung explizit auszuwerten und die Schärfe zu diskutieren:

$$\left.\begin{aligned} \frac{m_1}{N_1} &= \frac{m_2}{N_2} \\ m_1 + m_2 &= m \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} \widehat{m}_1 &= \frac{m}{1+\frac{N_2}{N_1}} \\ \widehat{m}_2 &= \frac{m}{1+\frac{N_1}{N_2}} \end{aligned} \qquad m_{\substack{1\\2}} = \widehat{m}_{\substack{1\\2}} \pm \delta \qquad \text{etc.}$$

Spinsystem:

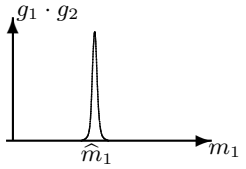
$$\text{Spinkette 1: } N_1,\, m_1: \quad g_1(N_1, m_1) = 2^{N_1}\sqrt{\frac{2}{\pi N_1}}\, e^{-2\frac{m_1^2}{N_1}}$$

$$\text{Spinkette 2: } N_2,\, m_2: \quad g_2(N_2, m_2) = 2^{N_2}\sqrt{\frac{2}{\pi N_2}}\, e^{-2\frac{m_2^2}{N_2}}$$

Kontakt: $m_1 + m_2 = m = \text{const}$

$$\partial_{U_1} \ln g_1 = \partial_{U_2} \ln g_2 \quad \rightsquigarrow \quad \partial_{m_1} \ln g_1 = \partial_{m_2} \ln g_2$$

$$-4\frac{m_1}{N_1} = -4\frac{m_2}{N_2} \implies \frac{\widehat{m}_1}{N_1} = \frac{\widehat{m}_2}{N_2} \quad \left.\begin{aligned} &\\ \widehat{m}_1 + \widehat{m}_2 &= m \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} \widehat{m}_1 &= N_1 \frac{m}{N_1+N_2} \\ \widehat{m}_2 &= N_2 \frac{m}{N_1+N_2} \end{aligned}$$



4.2 Thermisches Gleichgewicht

Definition

Zwei Systeme befinden sich im thermischen Gleichgewicht, wenn sich das Gesamtsystem in seinem wahrscheinlichsten Makrozustand befindet.

Die Größe $\partial_U \ln g$ muß in allen Systemen gleich sein, die im energetischen Kontakt stehen. Es ist sinnvoll, dieser Größe einen Namen zu geben!

4.3 Temperatur τ (0. Hauptsatz)

Die Gleichgewichtsbedingung legt eine Systemgröße fest. Wir benutzen die Gleichgewichtsbedingung zu folgender

Definition

Unter der *fundamentalen Temperatur* τ (oder einfach Temperatur) verstehen wir die Größe

$$\tau = \Big(\partial_U \ln g\Big)^{-1}.$$

Somit befinden sich zwei Systeme im Gleichgewicht, wenn sie die gleiche Temperatur haben:

$$\tau_1 = \tau_2$$

Diese Temperatur τ ist zur absoluten Temperatur T proportional. Die Eichung wird später vorgenommen.

4.4 Entropie σ

Definition

Die *Entropie* ist der Logarithmus der Anzahl der Quantenzustände, die dem System möglich sind:[2]

$$\sigma(N,U) = \ln g(N,U)$$

Bemerkungen:

- Die Entropie wird auch als *Maß für die Unordnung* benutzt: Je mehr Zustände möglich sind, desto größer ist die Entropie.
- In obiger Definition ist nur die funktionale Abhängigkeit von N und U angegeben. σ kann von weiteren Parametern abhängen, etwa vom Volumen, wenn es sich um ein Gas-System handelt.
- Für die konventionelle Entropie S gilt

  $$S = k_\mathrm{B}\sigma,$$

  wobei die BOLTZMANN-Konstante $k_\mathrm{B} = 1,380 \cdot 10^{-23}\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$ auftritt.

4.5 Satz von der Entropiezunahme

Wir betrachten als Ausgangssituation zwei abgeschlossene Systeme mit den Energien U_1 und U_2 und den Entropien

$$\sigma_1^0 = \ln g_1(U_1),$$
$$\sigma_2^0 = \ln g_2(U_2).$$

Die Gesamtentropie der noch getrennten Systeme ist dann

$$\sigma^0 = \ln\big(g_1(U_1) \cdot g_2(U_2)\big).$$

Nun werden die Systeme in thermischen Kontakt gebracht. Sie tauschen Energiequanten U_i aus und die Zahl der möglichen Zustände beträgt jetzt

$$g_1(U_1 + U_i) \cdot g_2(U_2 - U_i).$$

(Bei äquidistanten Energieniveaus ΔU würde $U_i = i\Delta U$ gelten.) Die Entropie ist dann

$$\sigma = \ln\big(g_1(U_1 + U_i) \cdot g_2(U_2 - U_i)\big).$$

Die rechte Seite wächst an, wenn das Gesamtsystem seinen wahrscheinlichsten Makrozustand einnimmt. Somit wächst die Entropie, es sei denn, das System befand sich bereits anfänglich zufällig in seinem wahrscheinlichsten Zustand.

Die Richtung des Energieflusses (solange Ungleichgewicht herrscht) ergibt sich wie folgt. Wir betrachten $\tau_2 > \tau_1$ und berechnen die Entropieänderung

$$\begin{aligned} d\sigma &= d\sigma_1 + d\sigma_2 = \partial_{U_1}\sigma_1 dU_1 + \partial_{U_2}\sigma_2 dU_2 \\ &= \frac{1}{\tau_1} dU_1 + \frac{1}{\tau_2} dU_2 \end{aligned}$$

[2] Dem System möglich heißt hier bei vorgegebener Energie U.

Die Einname des wahrscheinlichsten Zustandes geht mit $d\sigma > 0$ einher. Weiterhin gilt $dU_2 = -dU_1$ wegen $U_1 + U_2 = const.$ Die folgende Ungleichung

$$\left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}\right) dU_1 > 0$$

ist für $\tau_2 > \tau_1$ nur zu erfüllen, wenn $dU_1 > 0$. Folglich fliesst die Energie vom wärmeren System 2 in das kältere System 1.

4.6 Additivität der Entropie

Wir betrachten zwei isolierte Systeme mit den Entartungsfunktionen g_1 und g_2. Das Gesamtsystem hat $g_1 \cdot g_2$ mögliche Zustände und somit die Entropie

$$\sigma = \ln(g_1 \cdot g_2) = \ln g_1 + \ln g_2.$$

Werden die beiden Systeme in thermischen Kontakt gebracht, wird sich im Laufe der Zeit thermisches Gleichgewicht einstellen. $g_1 \cdot g_2$ ist dann maximal; die zugehörigen Energiewerte sind $\widehat{U}_1$ und $\widehat{U}_2$ mit $\widehat{U}_1 + \widehat{U}_2 = \text{const}$. Das thermische Gleichgewicht ist aber das Endstadium. Die Additivität gilt im Gleichgewichtszustand in gleicher Weise wie im Ausgangszustand.

4.7 2. Hauptsatz

Die Überlegungen der vorhergehenden Abschnitte lassen sich im 2. Hauptsatz der Thermodynamik wie folgt zusammenfassen:

> *Befinden sich zwei Systeme zu einem Augenblick in einer von der wahrscheinlichsten verschiedenen Konfiguration, dann wird mit größter Wahrscheinlichkeit folgende Entwicklung eintreten: Die Systeme werden sich der wahrscheinlichsten Konfiguration nähern, und die Entropie wird monoton wachsen.*

4.8 3. Hauptsatz

Aus der Definition der Entropie

$$\sigma(N, U) = \ln g(N, U)$$

folgt unmittelbar, daß die Entropie Null wird, wenn das System sich in seinem tiefsten Energieniveau befindet, etwa dem absoluten Nullpunkt der Temperatur, und dieser Zustand nicht entartet ist, also $g = 1$:

$$\sigma \xrightarrow[\tau \to 0]{} 0.$$

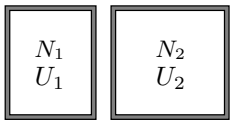
Ist der tiefste Zustand entartet ($g > 1$), gilt

$$\sigma \xrightarrow[\tau \to 0]{} \sigma_0,$$

wobei σ_0 eine Konstante ist, die von äußeren Parametern, die auf das System einwirken, unabhängig ist.

4.9 Zusammenfassung

- zwei Systeme:



$N_1 = \text{const}, \quad N_2 = \text{const}$
$U_1 = \text{const}, \quad U_2 = \text{const}$

- jeweils nur Quantenzustände möglich, die U_1 bzw. U_2 entsprechen:

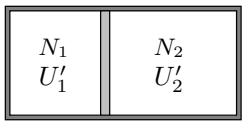
$$g_1(N_1, U_1), \quad g_2(N_2, U_2)$$

- Gesamtsystem:

$$g_1 \cdot g_2 \quad \text{Quantenzustände}$$

(auch ohne Energieaustausch)

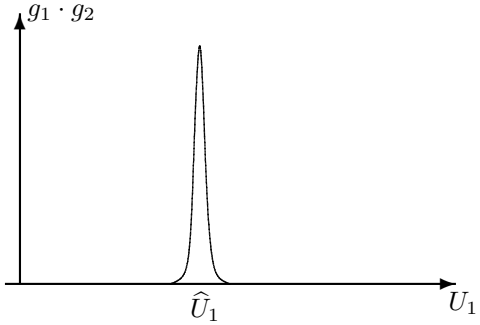
- Gesamtsystem mit thermischem Kontakt:



Welcher Zustand stellt sich ein?

Einzelfall nicht leicht zu beantworten, aber Zustand höchster Wahrscheinlichkeit angebbar:

$$P \propto (g_1 \cdot g_2)_{\max}, \qquad \text{NB:} \quad U_1' + U_2' = U = \text{const}$$
$$\rightsquigarrow \quad \frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} = \frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2} \quad \rightsquigarrow \quad \widehat{U}_1, \widehat{U}_2 \quad (\widehat{U}_1 + \widehat{U}_2 = U)$$

- 

$\rightsquigarrow$ Wahrscheinlichkeit, das Gesamtsystem bei $\widehat{U}_1, \widehat{U}_2$ anzutreffen, ist extrem hoch, andere Aufteilungen der Energie sind extrem selten.

Quantitativ: Spinkette $\delta \sim 10^{-11} \frac{m}{N}$
$\rightsquigarrow$ $\widehat{U}_1$ charakterisiert durch $\frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1}$ ist markante Systemgröße: τ^{-1} (0. Hauptsatz)

- Gleichgewicht:

$$\tau_1 = \tau_2$$

- Entropie:

$$\sigma = \ln g$$

- Anfangsentropie (zwei Systeme ohne Kontakt):

$$\sigma_0 = \ln(g_1 \cdot g_2)$$

- Endentropie (zwei Systeme mit thermischem Kontakt):

$$\sigma = \ln(g_1 \cdot g_2)_{\max} \geq \sigma_0$$

$\rightsquigarrow$ 2. Hauptsatz
3. Hauptsatz

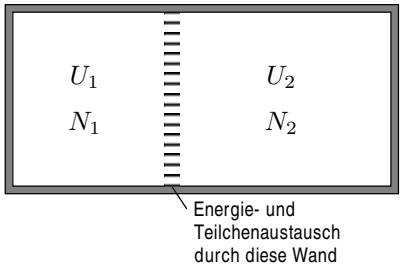
5 Das chemische Potential – thermisch und diffusiv gekoppelte Systeme

Bisher hielten wir die Teilchenzahl in den Teilsystemen jeweils konstant: Energieaustausch war möglich, aber kein Materialaustausch.

Wir betrachten nun Systeme, die neben dem thermischen Kontakt auch diffusiven Kontakt haben. *Diffusiver Kontakt* bedeutet, daß sich Atome und Moleküle durch eine permeable Wand von einem System ins andere bewegen können. Dabei gilt

$$N_1 + N_2 = N = \text{const},$$
$$U_1 + U_2 = U = \text{const}.$$

N_1, N_2 sind also nicht mehr konstant, nur noch deren Summe:



5.1 Das chemische Potential μ

Die wahrscheinlichste Konfiguration des Gesamtsystems ist diejenige, für die die Zahl der möglichen Zustände des kombinierten Systems

$$g_1(N_1, U_1) \cdot g_2(N_2, U_2)$$

maximal wird unter den Nebenbedingungen der Gesamtteilchen- und Gesamtenergieerhaltung. Mit den LAGRANGE-Parametern λ_N und λ_U ist zu lösen

$$\Big\{ g_1(N_1, U_1) \cdot g_2(N_2, U_2) + \lambda_U (U_1 + U_2 - U) + \lambda_N (N_1 + N_2 - N) \Big\} \longrightarrow \text{maximal}.$$

Notwendig ist, daß alle partiellen Ableitungen verschwinden:

$$\begin{array}{rcccccl}
\partial_{U_1}\{\ldots\} & = & (\partial_{U_1} g_1)_{N_1}\, g_2 & + & \lambda_U & = & 0, \\
\partial_{U_2}\{\ldots\} & = & g_1\, (\partial_{U_2} g_2)_{N_2} & + & \lambda_U & = & 0, \\
\partial_{N_1}\{\ldots\} & = & (\partial_{N_1} g_1)_{U_1}\, g_2 & + & \lambda_N & = & 0, \\
\partial_{N_2}\{\ldots\} & = & g_1\, (\partial_{N_2} g_2)_{U_2} & + & \lambda_N & = & 0.
\end{array}$$

Alle partiellen Ableitungen sind im streng mathematischen Sinne zu verstehen, das heißt Variablen, nach denen nicht differenziert wird, werden konstant gehalten, zum Beispiel $\partial_{U_1} g_1 \equiv (\partial_{U_1} g_1)_{N_1}$ usw.

Aus den ersten beiden Gleichungen reproduzieren wir die bereits bekannte Gleichung

$$(\partial_{U_1} \ln g_1)_{N_1} = (\partial_{U_2} \ln g_2)_{N_2} \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_2};$$

im Gleichgewicht müssen die Temperaturen der Teilsysteme übereinstimmen. Die Energien, bei denen sich Gleichgewicht einstellt, sind $\widehat{U}_1, \widehat{U}_2$ ($\widehat{U}_1 + \widehat{U}_2 = U = \text{const}$). Die sich aus den anderen beiden Gleichungen ergebende Gleichgewichtsbeziehung

$$(\partial_{N_1} \ln g_1)_{U_1} = (\partial_{N_2} \ln g_2)_{U_2}$$

gibt Anlaß zur Definition einer neuen Größe. Das Vorgehen ist völlig analog wie bei Einführung der Temperatur im vorhergehenden Abschnitt. Die Teilchenzahlen, bei denen sich diese Bedingung einstellt, sind $\widehat{N}_1, \widehat{N}_2$ ($\widehat{N}_1 + \widehat{N}_2 = N = \text{const}$). Für große N ist $(g_1 \cdot g_2)_{\max}$ scharf um $\widehat{N}_1, \widehat{N}_2$ lokalisiert.

Definition

Das *chemische Potential* μ wird über die Beziehung

$$-\frac{\mu}{\tau} = (\partial_N \ln g)_U = \partial_N \sigma$$

$$\text{bzw.} \qquad \mu = -\tau\,(\partial_N \sigma)_U$$

eingeführt.

Das chemische Potential μ ist wesentlich die relative Änderung der Zahl der möglichen Zustände bei einer Änderung der Teilchenzahl.

Für zwei Systeme auf gleicher Temperatur ($\tau_1 = \tau_2 = \tau$) gilt dann

$$-\frac{\mu_1}{\tau} = -\frac{\mu_2}{\tau} \qquad \text{bzw.} \qquad \mu_1 = \mu_2.$$

Zusammenfassend gilt:

Zwei Systeme, die Energie und Teilchen austauschen können, sind im Gleichgewicht, wenn die Temperaturen und die chemischen Potentiale gleich sind.

Durch die Einbeziehung der Temperatur τ in die Definition erhält μ die gleiche Dimension wie τ: die einer Energie. σ und N sind ja dimensionslos.

5.2 Richtung des Teilchenstroms im Ungleichgewicht

Wir betrachten $\mu_2 > \mu_1$ und $\tau_1 = \tau_2 = \tau$. Dann gilt für die Entropieänderung bei Teilchenaustausch

$$\mathrm{d}\sigma = \mathrm{d}\sigma_1 + \mathrm{d}\sigma_2 = \Big(\frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1}\Big)_{U_1} \mathrm{d}N_1 + \Big(\frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2}\Big)_{U_2} \mathrm{d}N_2 = -\frac{\mu_1}{\tau}\mathrm{d}N_1 - \frac{\mu_2}{\tau}\mathrm{d}N_2.$$

Nun muß $\mathrm{d}\sigma > 0$ sein und es gilt $\mathrm{d}N_2 = -\mathrm{d}N_1$. Die folgende Ungleichung

$$\Big(-\frac{\mu_1}{\tau} + \frac{\mu_2}{\tau}\Big)\mathrm{d}N_1 \overset{!}{>} 0$$

ist für $\mu_2 > \mu_1$ nur zu erfüllen, wenn $\mathrm{d}N_1 > 0$ ist. τ wird als positiv angenommen.

Folglich fließen bei $\mu_2 > \mu_1$ Teilchen vom System 2 in das System 1. Es ist damit auch zu erwarten, daß bei $\mu_2 > \mu_1$ die Teilchenkonzentration im System 2 höher als im System 1 ist.

5.3 Systeme mit mehreren Teilchensorten

Sind in den Systemen 1 und 2 jeweils mehrere Teilchensorten $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \dots$ enthalten, sind diese als getrennte Größen in die Bestimmung der Zustandszahlen einzubeziehen:

$$g_1(U_1, N_1^{\mathcal{A}}, N_1^{\mathcal{B}}, \dots),$$
$$g_2(U_2, N_2^{\mathcal{A}}, N_2^{\mathcal{B}}, \dots).$$

Es gelten die Nebenbedingungen

$$N_1^{\mathcal{A}} + N_2^{\mathcal{A}} = N^{\mathcal{A}} = \text{const},$$
$$N_1^{\mathcal{B}} + N_2^{\mathcal{B}} = N^{\mathcal{B}} = \text{const}, \qquad \text{etc.}$$

Dies führt auf ein chemisches Potential für jede Teilchensorte, und im Gleichgewicht muß dann gelten

$$\mu_1^{\mathcal{A}} = \mu_2^{\mathcal{A}},$$
$$\mu_1^{\mathcal{B}} = \mu_2^{\mathcal{B}}, \qquad \text{etc.}$$

5.4 Chemische Reaktionen und Massenwirkungsgesetz

Bei chemischen Reaktionen sind mehrere Teilchensorten $N^{\mathcal{A}}, N^{\mathcal{B}}, \ldots$ im gleichen Raumbereich beteiligt, die sich ineinander umwandeln können. System 1, System 2, etc. entspricht jetzt den verschiedenen Teilchensorten (oder verschiedenen Stoffen) $N^{\mathcal{A}}, N^{\mathcal{B}}$,etc. An die Stelle einer räumlichen Veränderung wie in Abschnitt 5.2 besprochen, tritt jetzt eine stoffliche Veränderung, also eine chemische Reaktion.

Chemisches Reaktionsgleichgewicht entspricht dem Maximum von

$$g(U, N^{\mathcal{A}}, N^{\mathcal{B}}, \ldots)$$

unter den Nebenbedigungen für die Teilchenzahlen $N^{\mathcal{A}}, N^{\mathcal{B}}, \ldots$, die den stöchiometrischen Verhältnissen der chemischen Reaktion entsprechen.

Das Aufstellen der Nebenbedingungen aus den stöchiometrischen Verhältnissen ist allgemein angebbar und wird im folgenden dargestellt.

Beispiel: $C_6H_{12}O_6 \quad \rightleftarrows \quad 3CH_4 \quad +3CO_2$
Glukose Methan Kohlendioxid

Umwandlung der chemischen Reaktionsgleichung in eine physikalische Gleichung ($\hat{=}$NB)

1. 3 Teilchenzahlen: N_G, N_M, N_K

2. M,K: Wenn ein Molekül Methan entsteht, muss auch ein Molekül Kohlendioxid entstehen.

$$N_M - N_K = \text{const.}$$
$$\text{bzw. } \frac{N_M}{3} - \frac{N_K}{3} = \text{const.}$$

3. M,G: Wenn ein Molekül Glukose ensteht, müssen 3 Moleküle Methan verschwinden

$$N_M + 3N_G = \text{const.}$$
$$\text{bzw.} \frac{N_M}{3} + N_G = \text{const.}$$

4. K,G: Wenn ein Molekül Glukose entsteht, müssen 3 Moleküle Kohlendioxid verschwinden

$$\frac{N_K}{3} + N_G = \text{const.}$$

5. Verallgemeinerung: $0 \rightleftarrows 3CH_4 + 3CO_2 - C_6H_{12}O_6$

$$\frac{N_M}{3} - \frac{N_K}{3} = \text{const.}$$
$$\frac{N_M}{3} - \frac{N_G}{-1} = \text{const.}$$
$$\frac{N_K}{3} - \frac{N_G}{-1} = \text{const.}$$

6. $\sum_{i=1}^{J} \gamma_i X_i \rightleftarrows 0$

$$\frac{N_i}{\gamma_i} - \frac{N_j}{\gamma_j} = \text{const.}$$

   γ_i, γ_j vorzeichenbehaftete stöchiometrische Koeffizienten

7. Anzahl der (unabhängigen) Nebenbedigungen.
   Referenz wählen, z.B. $i = 1$

$$\frac{N_1}{\gamma_1} - \frac{N_j}{\gamma_j} = \text{const.} j = 1, \ldots, J$$
$$\curvearrowright J - 1 \text{ NB}$$
$$\curvearrowright J - 1 \text{ Lagrange-Multiplikatoren}$$

8. Statt Teilchenzahlen N_i sind auch Konzentrationen c_i möglich

$$c_i = N_i / \sum_{j=1}^{J} N_j \mathrel{\hat{=}} \text{ rel. Teilchenzahlen}$$

9. Maximierung von g mit NB liefert das Massenwirkungsgesetz

10. Konstruktion von g aus jeweiligen Modellen (1. ÜA)

6 Kopplung eines Systems an ein Reservoir

6.1 System und Reservoir

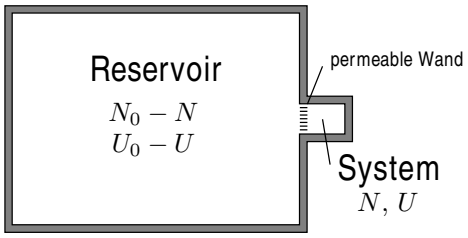
Bisher haben wir die Kopplung zweier völlig gleichartiger Systeme untersucht. Jetzt sei ein Teilsystem wesentlich größer als das andere.

Das große Teilsystem heißt *Reservoir* oder *Bad* oder *thermodynamisches Bad*.

Das kleine Teilsystem ist der eigentlich interessante Teil, der deshalb einfach *System* genannt wird.

Das Gesamtsystem aus Reservoir und System hat die konstante Energie U_0 und die konstante Teilchenzahl N_0. Reservoir und System stehen im diffusen und energetischen Kontakt:

	Teilchenzahl	Energie
System	N	U
Reservoir	$N_0 - N$	$U_0 - U$



In der Abbildung sind System und Reservoir so skizziert, als ob sie unterschiedliche Raumgebiete einnehmen und einen räumlichen Kontaktbereich besitzen. Diese Situation ist aber nur eine Möglichkeit. Beim System könnte es sich ebenso um einen Stoff oder eine Stoffgruppe handeln, die in eine andere Stoffgruppe eingebettet ist und mit ihr wechselwirkt, etwa in Form chemischer Reaktionen.

6.2 Statistische Eigenschaften des Systems

Im System betrachten wir einen bestimmten (vorübergehend fixierten) Quantenzustand l mit der Energie U_l.[3] Einen Quantenzustand l gibt es somit nur einmal, und es gilt

$$g_{\mathrm{S}}(N, U_l, l) = 1.$$

Hier könnte U_l in der Liste der unabhängigen Variablen auch weggelassen werden, da mit l auch U_l eindeutig festgelegt ist. Das Endergebnis wird aber wesentlich von U_l abhängen, so dass wir U_l als Erinnerungsgrösse mit in die Liste aufnehmen.

Das Reservoir muß sich gleichzeitig in irgendeinem damit verträglichen Quantenzustand gekennzeichnet durch $N_0 - N$ Teilchen und die Energie $U_0 - U_l$ befinden. Im allgemeinen kann es und wird es sehr viele Quantenzustände geben, die diese Verträglichkeitsbedingung erfüllen, das heißt

$$g_{\mathrm{R}}(N_0 - N, U_0 - U_l) \gg 1,$$

da das Reservoir groß ist.

Die Wahrscheinlichkeit, das Gesamtsystem in einem so charakterisierten Gesamtzustand zu finden, ist

$$P(N, U_l, l) \propto g_{\mathrm{S}}(N, U_l, l) \cdot g_{\mathrm{R}}(N_0 - N, U_0 - U_l) = g_{\mathrm{R}}(N_0 - N, U_0 - U_l).$$

[3] Für $l \neq l'$ muß nicht $U_l \neq U_{l'}$ gelten.

Hier wird also nicht nach der Wahrscheinlichkeit eines Quantenzustandes des Gesamtsystems gefragt, sondern nach der Wahrscheinlichkeit eines Quantenzustandes nur im System und den vielen damit kompatiblen Quantenzuständen des Reservoirs. Die Frage nach dem Gleichgewicht zwischen System und Reservoir ist hier nicht relevant. Im System wird nur ein Quantenzustand betrachtet. Eine Änderung der Anzahl der Quantenzustände mit der Energie oder der Teilchenzahl tritt nicht auf.

Wir lösen uns jetzt von der vorübergehenden Fixierung des Quantenzustandes l und betrachten zwei Systemzustände, die durch die Energien U_{l_1} und U_{l_2} und zusätzlich durch die Quantenzahlen l_1 und l_2 charakterisiert sind,so gilt

$$\frac{P(N_1, U_{l_1}, l_1)}{P(N_2, U_{l_2}, l_2)} = \frac{g_\mathrm{R}(N_0 - N_1, U_0 - U_{l_1})}{g_\mathrm{R}(N_0 - N_2, U_0 - U_{l_2})}.$$

Die rechte Seite wird umgeschrieben und die Entropie σ des Reservoirs einbezogen: $g_\mathrm{R} = e^\sigma$. Folglich

$$\frac{P(N_1, U_{l_1}, l_1)}{P(N_2, U_{l_2}, l_2)} = \frac{e^{\sigma(N_0 - N_1, U_0 - U_{l_1})}}{e^{\sigma(N_0 - N_2, U_0 - U_{l_2})}} = e^{\Delta\sigma}$$

mit

$$\Delta\sigma = \sigma(N_0 - N_1, U_0 - U_{l_1}) - \sigma(N_0 - N_2, U_0 - U_{l_2}).$$

Wegen der Größe des Reservoirs gilt

$$N_1, N_2 \ll N_0,$$
$$U_{l_1}, U_{l_2} \ll U_0.$$

Die Entwicklung von $\Delta\sigma$ bis zur ersten Ordnung ist bereits sehr präzise (s. u.):

$$\begin{aligned}
\Delta\sigma = \quad & \sigma(N_0, U_0) - \Big(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0}\Big)_U N_1 - \Big(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0}\Big)_N U_{l_1} \\
& - \bigg(\sigma(N_0, U_0) - \Big(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0}\Big)_U N_2 - \Big(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0}\Big)_N U_{l_2}\bigg) \\
= & -(N_1 - N_2)\Big(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0}\Big)_U - (U_{l_1} - U_{l_2})\Big(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0}\Big)_N \\
= & \frac{(N_1 - N_2)\mu}{\tau} - \frac{U_{l_1} - U_{l_2}}{\tau},
\end{aligned}$$

wobei die Temperatur $\frac{1}{\tau} = \big(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0}\big)_N$ und das chemische Potential $-\frac{\mu}{\tau} = \big(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0}\big)_U$ jeweils des Reservoir benutzt wurden. Damit ergibt sich weiter:

$$\frac{P(N_1, U_{l_1}, l_1)}{P(N_2, U_{l_2}, l_2)} = \frac{e^{\frac{N_1\mu - U_{l_1}}{\tau}}}{e^{\frac{N_2\mu - U_{l_2}}{\tau}}}$$

Verschiedene Quantenzustände haben verschiedene Wahrscheinlichkeiten. Das ist kein Widerspruch zu unserer grundlegenden Annahme, dass alle Quantenzustände gleich wahrscheinlich sind. Für das Gesamtsystem (System plus Reservoir) gilt die grundlegende Annahme auch weiterhin. Hier wird aber ein Quantenzustand des Systems und die Zahl der damit kompatiblen Quantenzustände des Reservoirs betrachtet. Die diesem Ergebnis entsprechende Verteilung der Quantenzustände wird als *Großkanonische Verteilung* oder *Großkanonische Gesamtheit* bezeichnet.

Ein Term der Form

$$e^{\frac{N\mu - U_l}{\tau}}$$

wird auch GIBBS-*Faktor* genannt. Er ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, daß sich das System in einem bestimmten Zustand l mit der Energie U_l und der Teilchenzahl N befindet.

Bei fester Teilchenzahl ($N_1 = N_2$, nur thermischer, kein diffusiver Kontakt zwischen System und Reservoir) reduziert sich der GIBBS-Faktor auf

$$e^{-\frac{U_l}{\tau}}.$$

Der Term heißt BOLTZMANN-*Faktor* und die dazugehörige Verteilung *Kanonische Verteilung* oder *Kanonische Gesamtheit.*

Genauigkeit der Entwicklung von $\Delta\sigma$

Exemplarisch betrachten wir konstante Teilchenzahl, das heißt eine Kanonische Gesamtheit. Dann gilt

$$\begin{aligned}\sigma(N_0, U_0 - U) &= \sigma(N_0, U_0) - U\Big(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0}\Big)_N + \frac{1}{2}U^2\Big(\frac{\partial^2\sigma}{\partial U_0^2}\Big)_N + \cdots \\ &= \sigma(N_0, U_0) - \frac{U}{\tau} + \frac{U^2}{2}\frac{\partial}{\partial U_0}\Big(\frac{1}{\tau}\Big) + \cdots .\end{aligned}$$

Den Term 2. Ordnung formen wir um zu

$$\frac{\partial}{\partial U_0}\frac{1}{\tau} = -\frac{1}{\tau^2}\frac{\partial\tau}{\partial U_0}.$$

Das Verhältnis 2. Ordnung zu 1. Ordnung ergibt sich zu

$$\frac{\frac{U^2}{\tau^2}\frac{\partial\tau}{\partial U_0}}{\frac{U}{\tau}} = \frac{U}{\tau}\frac{\partial\tau}{\partial U_0}.$$

Wenn das Reservoir unbegrenzt zunimmt gilt somit

$$\frac{\partial\tau}{\partial U_0} = \Big(\frac{\partial U_0}{\partial\tau}\Big)^{-1} \longrightarrow (\infty)^{-1} \longrightarrow 0.$$

Die mit einer Temperaturänderung verbundene Energieänderung wächst unbegrenzt an, und bereits die Entwicklung bis zur ersten Ordnung ist sehr genau.

6.3 Entartung von Energieniveaus

Die oben angegebenen Wahrscheinlichkeiten betreffen einzelne Quantenzustände l, die jeweils separat zu behandeln sind. Wenn bei Entartung zu einem Energieniveau U_a insgesamt ρ_a Zustände gehören, dann kann man schreiben

$$\frac{W(N_a, U_a)}{W(N_b, U_b)} = \frac{\rho_a e^{\frac{N_a\mu - U_a}{\tau}}}{\rho_b e^{\frac{N_b\mu - U_b}{\tau}}}.$$

P wurde durch W ersetzt, um die veränderte Bedeutung zu unterstreichen. $W(N_a, U_a)$ ist die Wahrscheinlichkeit für irgendeinen Quantenzustand der Energie U_a.

Deutlich:

> *$W(N, U)$ ist die Wahrscheinlichkeit, ein System bei der Teilchenzahl N und der Energie U zu beobachten.*
>
> *$P(N, U_l, l)$ ist die Wahrscheinlichkeit, ein System bei der Teilchenzahl N und einem Zustand l der Energie U_l vorzufinden.*

Bemerkung zur Quantenstatistik: Die Energie U_l ist die Energie eines Quantenzustandes l eines N-Teilchensystems. Welcher Statistik die Teilchen gerade genügen, ist belanglos (BOSE/EINSTEIN oder FERMI/DIRAC), da diese Frage nur mit der ursprünglichen Bestimmung der erlaubten Quantenzustände zu tun hat.

6.4 Große Zustandssumme

Definition

Die *Große Zustandssumme* wird eingeführt über

$$Z_{\mathrm{G}} = \sum_N \sum_l e^{\frac{N\mu - U_l(N)}{\tau}}.$$

- Ist ein Energieniveau U_l entartet, so steuert jeder Quantenzustand l den Term $e^{\frac{N\mu - U_l(N)}{\tau}}$ bei.
- Die Energien U_l können von der Teilchenzahl abhängen: $U_l(N)$

Die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand l der Energie U_l und der Teilchenzahl N vorzufinden, ist jetzt absolut angebbar zu

$$P(N, U_l, l) = \frac{e^{\frac{N\mu - U_l}{\tau}}}{Z_{\mathrm{G}}}.$$

Wegen

$$\sum_N \sum_l P(N, U_l) = 1$$

ist dies sofort klar.

6.5 Mittelwerte über thermisch und diffusiv an das Reservoir gekoppelte Systeme

A sei eine physikalische Größe. $\langle A \rangle$ sei der über die Gesamtheit der Zustände des Systems gebildete Mittelwert (= thermischer Mittelwert, Ensemble-Mittelwert, Scharmittel). Ist $A(N, U_l, l)$ der Wert von A, wenn das System N Teilchen besitzt und sich im Zustand l befindet, dann gilt

$$\langle A \rangle = \sum_N \sum_l A(N, U_l, l)\, P(N, U_l, l) = \frac{1}{Z_{\mathrm{G}}} \sum_N \sum_l A(N, U_l, l)\, e^{\frac{N\mu - U_l}{\tau}}.$$

6.5.1 Mittlere Teilchenzahl

Die Teilchenzahl N im System fluktuiert wegen des diffusiven Kontaktes zum Reservoir. Es gilt

$$\langle N \rangle = \frac{1}{Z_{\mathrm{G}}} \sum_N \sum_l N\, e^{\frac{N\mu - U_l}{\tau}}.$$

Dies läßt sich umschreiben zu

$$\langle N \rangle = \frac{\tau}{Z_{\mathrm{G}}} \frac{\partial Z_{\mathrm{G}}}{\partial \mu} = \tau \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{\mathrm{G}}.$$

6.5.2 Mittlere Energie

Der Mittelwert der Energie des Systems ist

$$\langle U_l \rangle = \sum_N \sum_l U_l \, P(N, U_l, l) = \frac{1}{Z_\mathrm{G}} \sum_N \sum_l U_l \, e^{\frac{N\mu - U_l}{\tau}}.$$

Wir schreiben im weiteren $U \equiv \langle U_l \rangle$.

Zur vereinfachten Darstellung führt man ein $\beta = \frac{1}{\tau}$. Dann gilt zunächst

$$\langle N\mu - U_l \rangle = \frac{1}{Z_\mathrm{G}} \sum_N \sum_l (N\mu - U_l) \, e^{(N\mu - U_l)\beta} = \langle N \rangle \mu - U = \frac{1}{Z_\mathrm{G}} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_\mathrm{G} = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_\mathrm{G}.$$

Folglich ist

$$U = \mu \langle N \rangle - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_\mathrm{G} = \left(\mu\tau \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_\mathrm{G}.$$

Die mittlere Energie läßt sich mit der nun folgenden Zustandssumme noch einfacher formulieren.

6.6 Zustandssumme

Definition

Die *Zustandssumme* wird eingeführt über

$$Z = \sum_l e^{-\frac{U_l}{\tau}}$$

Diese Funktion ist von Vorteil, wenn die Teilchenzahl in einem System fest ist, also kein diffusiver aber thermischer Kontakt zum Reservoir vorliegt. Sie ist insbesondere von Bedeutung für eine Kanonische Gesamtheit.

Die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand l bei der Energie U_l und der festen Teilchenzahl zu beobachten ist dann

$$P(U_l, l) = \frac{e^{-\frac{U_l}{\tau}}}{Z},$$

da offensichtlich

$$\sum_l P(U_l, l) = 1$$

gilt.

6.7 Mittlere Energie über thermisch an das Reservoir gekoppelte Systeme

Der Mittelwert der Energie ergibt sich zu

$$U = \frac{1}{Z} \sum_l U_l \, e^{-\frac{U_l}{\tau}} = \frac{1}{Z} \sum_l U_l \, e^{-\beta U_l} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \qquad \tau = \frac{1}{\beta}.$$

Wegen

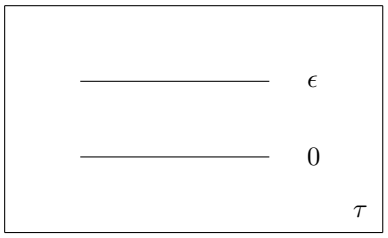
$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial \tau}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial \tau} = -\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial \tau} = -\tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau}$$

folgt

$$U = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z.$$

6.8 Zwei-Niveau-System

Wir betrachten ein System von N unabhängigen Teilchen. Jedes Teilchen hat die Zustände mit den Energien $U_1 = 0$ und $U_2 = \epsilon$. Das System ist an ein Reservoir der Temperatur τ gekoppelt. Da die Teilchen unabhängig sind, kann die Kopplung jedes einzelnen Teilchens an das Reservoir separat betrachtet werden.



$l = 2$

$l = 1$

Zustandssumme (für ein Ein-Teilchen-System):

$$Z = \sum_l e^{-\frac{U_l}{\tau}} = e^{-\frac{0}{\tau}} + e^{-\frac{\epsilon}{\tau}} = 1 + e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}$$

Der Mittelwert der Energie eines Teilchens U ist dann

$$U = \frac{\sum_l U_l \, e^{-\frac{U_l}{\tau}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}} = \frac{0 \cdot 1 + \epsilon \, e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}} = \epsilon \frac{e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}}.$$

Zum Test berechnen wir auch

$$U = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z$$

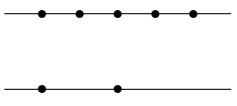
zu

$$U = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln\bigl(1 + e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}\bigr) = \tau^2 \frac{\epsilon \frac{1}{\tau^2} \, e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}} = \epsilon \frac{e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}}.$$

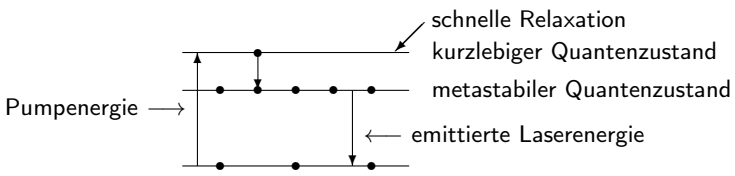
Für $\tau \longrightarrow 0$ gilt $U \longrightarrow 0$ und für $\tau \longrightarrow \infty$ folgt $U \longrightarrow \frac{\epsilon}{2}$; beide Niveaus sind dann gleichwahrscheinlich besetzt. Eine Inversion ließe sich formal mit $\tau < 0$ beschreiben; z. B. $\tau \longrightarrow -\infty$ erzeugt $U \longrightarrow \epsilon$; nur das obere Niveau ist besetzt (Laser!).

Kurze Abschweifung: Laser

- Ein Laser braucht eine „Inversion“, um eine stimulierte Emission zu ermöglichen.



- Ein reines Zwei-Niveau-System taugt nicht, da im günstigsten Fall Gleichbesetzung erreichbar ist und dazu ist schon $\tau \longrightarrow \infty$ aufzuwenden.
- Ein theoretischer Ausweg: negative absolute Temperaturen; die existieren ebensogut wie negative Drücke; nämlich gar nicht.
- Ein tatsächlicher Ausweg: *Drei-Niveau-System*



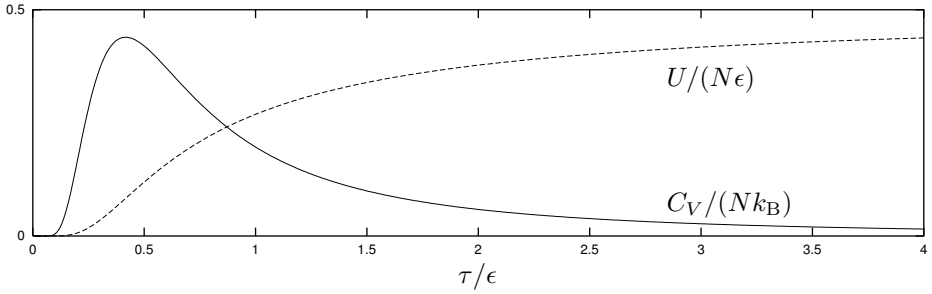
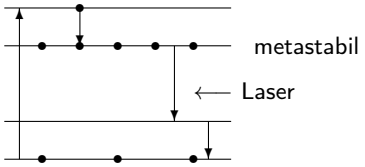


Abbildung 6.1: SCHOTTKY-Anomalie

- Noch besser: *Vier-Niveau-System*



(Ende der Abschweifung!)

Wir betrachten nun N Teilchen. Dazu benennen wir die oben berechnete mittlere Energie *eines* Teilchens von U in $U_{(1)}$ um. U sei jetzt die mittlere Energie des N-Teilchen-Systems. Für das N-Teilchensystem gilt

$$U = NU_{(1)} = N\epsilon\frac{1}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}}.$$

Wir berechnen nun die *Wärmekapazität* des Systems bei konstantem Volumen[4] C_V, die durch

$$C_V = \Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_{N,V}$$

gegeben ist. Wir greifen hier vor und benutzen $\tau = k_\mathrm{B}T$, wobei k_B die BOLTZMANN-Konstante und T die absolute KELVIN-Temperatur darstellt. Wir erhalten (vgl. Abbildung 6.1)

$$C_V = k_\mathrm{B}\frac{\partial U}{\partial \tau} = Nk_\mathrm{B}\Big(\frac{\epsilon}{\tau}\Big)^2\frac{e^{\frac{\epsilon}{\tau}}}{\big(1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}\big)^2}.$$

Die Entropie von N Zwei-Niveau-Systemen erhält man aus

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\partial\sigma}{\partial U}$$

zu

$$\sigma = \int_0^U \frac{1}{\tau}\mathrm{d}U'.$$

Zunächst ist $\tau(U)$ zu bestimmen:

$$\begin{aligned} & U = N\epsilon\frac{1}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}} \\ \rightsquigarrow\quad & 1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}} = \frac{N\epsilon}{U} \\ \rightsquigarrow\quad & \frac{\epsilon}{\tau} = \ln\Big(\frac{N\epsilon}{U}-1\Big) = \ln(N\epsilon-U) - \ln U \end{aligned}$$

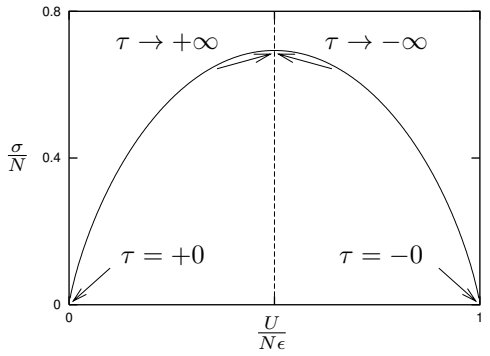
[4] Bisher haben wir Volumenänderungen noch gar nicht betrachtet.

Somit folgt

$$\sigma = \frac{1}{\epsilon}\int_0^U \mathrm{d}U' \big(\ln(N\epsilon - U') - \ln U'\big).$$

Wir benutzen $\int \ln x \,\mathrm{d}x = x\ln x - x$ und erhalten

$$\begin{aligned}
\sigma &= -\frac{1}{\epsilon}\Big[(N\epsilon - U')\ln(N\epsilon - U') - (N\epsilon - U')\Big]_{U'=0}^{U} - \frac{1}{\epsilon}\Big[U'\ln U' - U'\Big]_{U'=0}^{U} \\
&= \frac{1}{\epsilon}\big(-(N\epsilon - U)\ln(N\epsilon - U) + N\epsilon - U + N\epsilon\ln(N\epsilon) - N\epsilon - U\ln U + U\big) \\
&= \frac{1}{\epsilon}\big(N\epsilon\ln(N\epsilon) - U\ln U - (N\epsilon - U)\ln(N\epsilon - U)\big) \\
&= \frac{N\epsilon}{\epsilon}\left(\ln(N\epsilon) - \frac{U}{N\epsilon}\ln U - \Big(1 - \frac{U}{N\epsilon}\Big)\ln(N\epsilon) - \Big(1 - \frac{U}{N\epsilon}\Big)\ln\Big(1 - \frac{U}{N\epsilon}\Big)\right) \\
&= N\left(-\frac{U}{N\epsilon}\ln U + \frac{U}{N\epsilon}\ln(N\epsilon) - \Big(1 - \frac{U}{N\epsilon}\Big)\ln\Big(1 - \frac{U}{N\epsilon}\Big)\right) \\
&= N\left(-\frac{U}{N\epsilon}\ln\frac{U}{N\epsilon} - \Big(1 - \frac{U}{N\epsilon}\ln\Big(1 - \frac{U}{N\epsilon}\Big)\right).
\end{aligned}$$



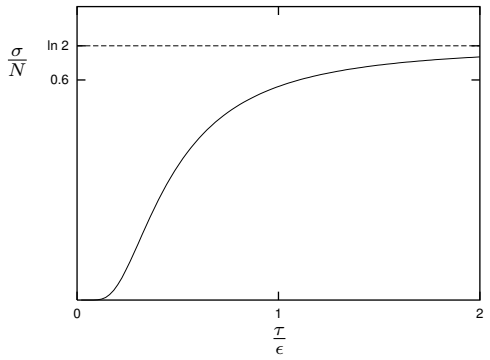
Für $\frac{U}{N\epsilon} > 0,5$ sinkt die Entropie ab.

Diese energetischen Verhältnisse entsprechen einer Inversion der Zwei-Niveau-Systeme: Im Mittel sind mehr obere als untere Niveaus besetzt.

Dies entspricht nicht dem Gleichgewicht! Formal kann der Zustand durch negative τ beschrieben werden.

Wird nicht $\sigma(U)$ sondern $\sigma(\tau)$ betrachtet gilt wegen $\frac{U}{N\epsilon} = \frac{1}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}}$:

$$\begin{aligned}
\sigma(\tau) &= N\left(-\frac{1}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}}\ln\frac{1}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}} - \Big(1 - \frac{1}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}}\Big)\ln\Big(1 - \frac{1}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}}\Big)\right) \\
&= N\Big(\frac{\ln\big(1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}\big)}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}} - \frac{e^{\epsilon}\tau}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}}\ln\frac{e^{\frac{\epsilon}{\tau}}}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}}\Big) \\
&= N\Big(\frac{\ln\big(1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}\big)}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}} + \frac{e^{\frac{\epsilon}{\tau}}}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}}\ln\big(1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}\big) - \frac{e^{\frac{\epsilon}{\tau}}}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}}\frac{\epsilon}{\tau}\Big) \\
&= N\Big(-\frac{\frac{\epsilon}{\tau}e^{\frac{\epsilon}{\tau}}}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}} + \ln\big(1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}\big)\Big) \\
&= N\Big(-\frac{\epsilon}{\tau}\frac{e^{\frac{\epsilon}{\tau}}}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}} + \frac{\epsilon}{\tau} + \ln\big(1+e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}\big)\Big) \\
&= N\Big(\frac{\frac{\epsilon}{\tau}}{1+e^{\frac{\epsilon}{\tau}}} + \ln\big(1+e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}\big)\Big)
\end{aligned}$$



In dieser Darstellung gerät man nicht so leicht in die Versuchung, negative absolute Temperaturen zu diskutieren, weshalb man auch nicht mit der Inversion konfrontiert wird.

6.9 Zustandssumme und Zustandsintegral

In der Zustandssumme

$$Z = \sum_l e^{-\frac{U_l}{\tau}}$$

wird über alle Quantenzustände l des Systems summiert. *Diskrete* Quantenzustände sind dafür Voraussetzung. *Klassische* Teilchen bewegen sich aber *kontinuierlich* und die Summe ist durch ein Integral zu ersetzen.

Ein System N klassischer Teilchen ohne Nebenbedingungen wird durch seine $3N$ generalisierten Koordinaten

$$\underline{q} = (q_1, \ldots, q_{3N})$$

und Impulse

$$\underline{p} = (p_1, \ldots, p_{3N})$$

bestimmt. Mit Nebenbedingungen ist die Anzahl der generalisierten Koordinaten und Impulse entsprechend geringer. $\underline{p}$ und $\underline{q}$ treten im klassischen Fall an die Stelle der Quantenzahlen l. Innere Teilchenanregungszustände werden nicht betrachtet. An die Stelle der Energien U_l tritt die HAMILTON-Funktion

$$H(\underline{p}, \underline{q}) = \frac{1}{2m}\underline{p}^2 + V(\underline{q}),$$

mit

m Teilchenmasse,
V Potential.

Der durch $\underline{p}$ und $\underline{q}$ aufgespannte $6N$-dimensionale Raum heißt Phasenraum oder Γ-Raum. Ein Quantenzustand geht jetzt über in einen Mikrozustand. Ein Mikrozustand des Systems ist damit durch einen Punkt im Γ-Raum repräsentiert.

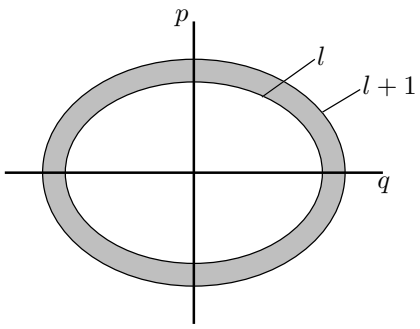
Für klassische Teilchen können die Mikrozustände beliebig dicht beieinander liegen; in jedem Element des Phasenraumes könnten somit auch beliebig viele Mikrozustände Platz finden.

Tatsächlich gibt es klassische Teilchen eigentlich nicht (keine klassischen Moleküle!), so daß an dieser Stelle trotz des klassischen Grenzüberganges eine *quantenmechanische Erbschaft* zu übernehmen ist: In einem Element des Phasenraumes findet nur eine beschränkte Anzahl von Mikrozuständen Platz! Um diese Zahl zu finden, greifen wir auf die Phasenintegralquantisierung periodischer Systeme (Gas im Kasten, Kristall, usw.) zurück. Im eindimensionalen Fall galt[5]

$$\oint p \,\mathrm{d}q = lh, \qquad l = 0, 1, 2, \ldots$$

[5] vgl. Übungsaufgabe 2 (Harmonischer Oszillator): $U_l = lh\omega = lhf$, $\oint p \,\mathrm{d}q = UT = \frac{U}{f} = lh$. (ohne Nullpunktsenergie!)

Skizze des Phasenraumes:



Die Erhöhung um einen Zustand (von l auf $l+1$) vergrößert das Phasenvolumen um h je (p,q)-Paar. Für die graue Fläche gilt

$$\iint \mathrm{d}p\,\mathrm{d}q = \Delta l\, h = h$$

oder formal differentiell

$$\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q = \mathrm{d}l\, h.$$

Für $3N$ (p,q)-Paare gilt dann

$$\mathrm{d}p^{3N}\mathrm{d}q^{3N} = \mathrm{d}l\, h^{3N}.$$

Somit führt die Grenzwertbildung auf die Ersetzung

$$\sum_l \Delta l \cdots \longrightarrow \int \mathrm{d}l \cdots = \int \frac{\mathrm{d}p^{3N}\mathrm{d}q^{3N}}{h^{3N}} \cdots,$$

und die Zustandssumme geht über in das Integral

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{H}{\tau}} \mathrm{d}p^{3N}\mathrm{d}q^{3N}.$$

7 Äußere Beeinflussung eines thermodynamischen Systems – mechanisch gekoppelte Systeme

7.1 Druck und Entropie

Ausgangspunkt ist ein Ensemble von identischen abgeschlossenen Systemen (GIBBS-Gesamtheit) konstanter Teilchenzahl $N = \text{const}$. Das *Volumen* jedes Systems sei zunächst V. Verschiedene Systeme können sich in *verschiedenen Quantenzuständen* l befinden. Die jeweilige *Energie sei* U_l.

Das Volumen V jedes Systems wird von V zu $V + \Delta V$ verändert durch äußere Einwirkungen.

Die Prozeßführung sei *reversibel*, so daß ein System seinen Quantenzustand l nicht ändert und die Entropie gleich bleibt. Erreicht wird diese reversible Prozeßführung, wenn sie *quasistatisch* ohne Auslösung dissipativer Effekte wie Turbulenz, Reibung, elekrischen Widerstand ausgeführt wird. Jedes System befindet sich zu jedem Zeitpunkt beliebig nahe am Gleichgewichtszustand, der den Randbedingungen entspricht.

Während der Volumenänderung (ohne Änderung von l) geht die Energie eines Systems von $U_l(V)$ in $U_l(V + \Delta V)$ über. Wir entwickeln

$$U_l(V + \Delta V) = U_l(V) + \frac{\partial U_l(V)}{\partial V}\Delta V.$$

Aus der Kontinuumsmechanik entleihen wir

$$p_l = -\frac{\partial U_l}{\partial V}$$

und schreiben

$$U_l(V + \Delta V) = U_l(V) - p_l \Delta V.$$

Die Volumenzunahme ΔV erniedrigt damit die Energie des Zustandes l um $p_l \Delta V$. Illustriert wird diese Erniedrigung am Beispiel eines freien Teilchens im Würfel. Dort gilt bekanntlich

$$U_l = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{l\pi}{L}\right)^2 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} l^2 V^{-2/3} \quad \text{mit } V = L^3$$

Dieser Zusammenhang ist in der Abbildung 7.1 skizziert.

Wir mitteln U_l und p_l über alle Systeme des Ensembles, wobei wir der Einfachheit halber $\langle U_l \rangle \equiv U$ und $\langle p_l \rangle \equiv p$ schreiben, und erhalten

$$U(V + \Delta V) = U(V) - p\Delta V.$$

Somit gilt

$$p = -\frac{\partial U}{\partial V}.$$

Teilchenzahl N und Entropie σ werden dabei festgehalten. Man schreibt auch

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,\sigma}.$$

Wovon hängt nun die Entropie σ ab, wenn die bisherige spezielle Prozeßführung $\sigma = \text{const}$ fallengelassen wird?

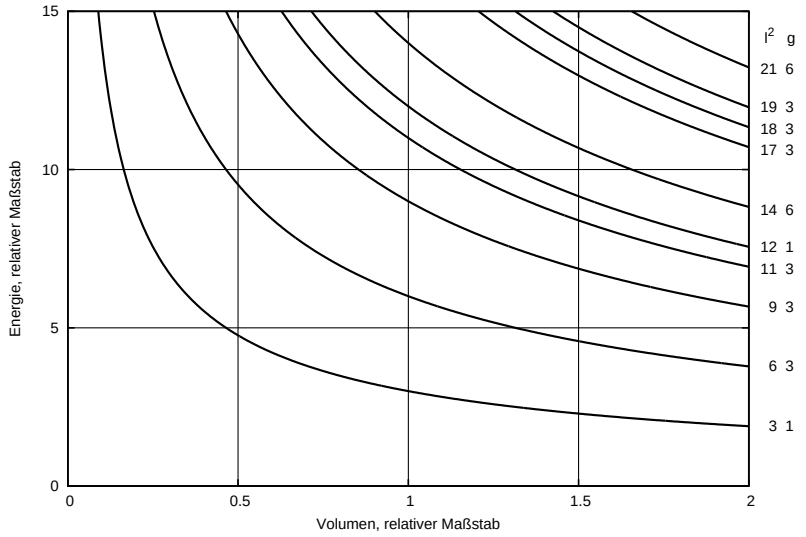


Abbildung 7.1: Energieniveaus eines freien Teilchens in einem Würfel, vgl. Abschnitt 1.2.2

Bei konstanter Teilchenzahl ist die Entropie eine Funktion der Energie und des Volumens, da die Anzahl der Quantenzustände g von der Energie und dem Volumen abhängen:

$$\sigma = \sigma(U, V)$$

Folglich gilt

$$\mathrm{d}\sigma = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_V \mathrm{d}U + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_U \mathrm{d}V.$$

Im Gleichgewicht stellt sich die Konfiguration maximaler Wahrscheinlichkeit ein und es gilt $\mathrm{d}\sigma = 0$. Aus obigem Differentialausdruck folgt damit

$$0 = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_U.$$

Mit

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma = -p, \qquad \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{\tau}$$

erhält man

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{\tau}.$$

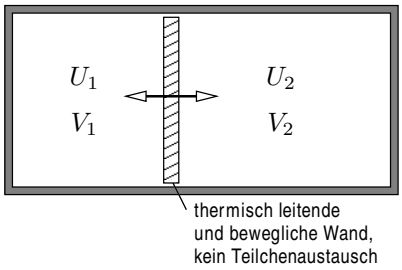
Bemerkungen:

- Diese Beziehung ist analog zu den Relationen

  $$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_N = \frac{1}{\tau} \qquad \text{und} \qquad \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_U = -\frac{\mu}{\tau},$$

  die bei Systemen im thermischen und diffusiven Kontakt auftraten und zur Definition der Temperatur und des chemischen Potentials führten.
- Im Unterschied zur Temperatur und zum chemischen Potential ist obige Gleichung *nicht* als *Definitionsgleichung* für den Druck zu verstehen, da der Druck auch eine *mechanische* Größe ist und nicht unabhängig in der Thermodynamik definiert werden kann.

7.2 Gleichgewicht zweier Systeme im thermischen und mechanischen Kontakt



$$U_1 + U_2 = U = \text{const}$$
$$V_1 + V_2 = V = \text{const}$$

Die wahrscheinlichste Konfiguration des Gesamtsystems ist diejenige, für die die Zahl der möglichen Zustände des kombinierten Systems $g_1(U_1, V_1) \cdot g_2(U_2, V_2)$ maximal wird unter der Erhaltung von Gesamtenergie und Gesamtvolumen. Mit den LAGRANGE-Parametern λ_U, λ_V ist zu lösen

$$\Big\{ g_1(U_1, V_1) \cdot g_2(U_2, V_2) + \lambda_U (U_1 + U_2 - U) + \lambda_V (V_1 + V_2 - V) \Big\} \longrightarrow \text{maximal.}$$

Notwendig ist das Verschwinden aller partiellen Ableitungen

$$\begin{array}{rcccccl}
\partial_{U_1}\{\dots\} & = & \partial_{U_1} g_1\, g_2 & + & \lambda_U & = & 0, \\
\partial_{U_2}\{\dots\} & = & g_1\, \partial_{U_2} g_2 & + & \lambda_U & = & 0, \\
\partial_{V_1}\{\dots\} & = & \partial_{V_1} g_1\, g_2 & + & \lambda_V & = & 0, \\
\partial_{V_2}\{\dots\} & = & g_1\, \partial_{V_2} g_2 & + & \lambda_V & = & 0.
\end{array}$$

Folglich gilt

$$(\partial_{U_1} \ln g_1)_V = (\partial_{U_2} \ln g_2)_V,$$
$$(\partial_{V_1} \ln g_1)_U = (\partial_{V_2} \ln g_2)_U$$

oder

$$(\partial_{U_1} \sigma_1)_V = (\partial_{U_2} \sigma_2)_V,$$
$$(\partial_{V_1} \sigma_1)_U = (\partial_{V_2} \sigma_2)_U$$

bzw.

$$\tau_1 = \tau_2,$$
$$\frac{p_1}{\tau_1} = \frac{p_2}{\tau_2}.$$

Für zwei Systeme mit thermischem und mechanischem Kontakt gilt somit

$$p_1 = p_2.$$

Der Druck in beiden Teilsystemen muß gleich sein.

7.3 GIBBS-Fundamentalgleichung

(auch Thermodynamische Grundgleichung oder Thermodynamische Identität genannt)

Wenn zur Energie U und zum Volumen V noch die Teilchenzahl N variabel sein kann, dann ist die Entropie eine Funktion der Form

$$\sigma = \sigma(U, N, V).$$

Das Differential ist dann

$$\mathrm{d}\sigma = \Big(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\Big)_{N,V}\mathrm{d}U + \Big(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\Big)_{U,V}\mathrm{d}N + \Big(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\Big)_{U,N}\mathrm{d}V.$$

Einarbeiten von τ, μ und p ergibt

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{1}{\tau}\,\mathrm{d}U - \frac{\mu}{\tau}\,\mathrm{d}N + \frac{p}{\tau}\,\mathrm{d}V.$$

Meist wird diese Beziehung mit τ multipliziert. In der Form

$$\boxed{\tau\,\mathrm{d}\sigma = \mathrm{d}U - \mu\,\mathrm{d}N + p\,\mathrm{d}V}$$

heißt sie GIBBS-Fundamentalgleichung. Später werden wir $\tau = k_\mathrm{B}T$ und $S = k_\mathrm{B}\sigma$ benutzen, so daß die Form

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U - \mu\,\mathrm{d}N + p\,\mathrm{d}V$$

entsteht.

Diese Beziehung gilt nur für *reversible* Prozeßführung, da $\frac{p}{\tau} = (\partial_V\sigma)_{U,N}$ nur für reversible Vorgänge gilt.

Die GIBBS-Fundamentalgleichung ist auf beliebige andere äußere Einwirkungen verallgemeinerbar, die Arbeit am System leisten können, etwa

- Druck auf einem Kristall (Spannungstensor),
- Arbeit durch elektrische und magnetische Felder.

An die Stelle von p tritt die verallgemeinerte Kraft X_γ und an die Stelle von V eine verallgemeinerte Koordinate x_γ, die im Zusammenhang

$$-\frac{X_\gamma}{\tau} = \Big(\frac{\partial\sigma}{\partial x_\gamma}\Big)_{U,N,x_{\overline{\gamma}}}$$

stehen. Der Index $x_{\overline{\gamma}}$ bedeutet hierbei, daß alle Variablen x konstant zu halten sind mit Ausnahme von x_γ selbst. Somit folgt

$$\tau\mathrm{d}\sigma = \mathrm{d}U - \mu\mathrm{d}N - \sum_\gamma X_\gamma\,\mathrm{d}x_\gamma.$$

Beispiele

(a) *Polymere Kette*

$X = f$ Kraft auf das Ende der Kette
$x = l$ Dehnung der Kette

$$\tau\,\mathrm{d}\sigma = \mathrm{d}U - \mu\,\mathrm{d}N - f\,\mathrm{d}l$$

(b) *Verschieben eines elektrischen Dipols im elektrischen Feld*

K^eD Kraft auf elekrischen Dipol
$X = -\underline{K}^\mathrm{eD}$ Gegenkraft, um Dipol in Ruhe zu halten
$x = \underline{x}$ Verschiebung des Dipols

Es gilt

$$\underline{K}^{\mathrm{eD}} = \operatorname{grad}(\underline{p} \cdot \underline{E})$$

$\underline{p}$	elektrisches Dipolmoment
$\underline{E}$	elektrisches Feld

(vgl. II. 166 Skript Elektrodynamik)

$$X\,\mathrm{d}x = -\operatorname{grad}(\underline{p} \cdot \underline{E})\mathrm{d}\underline{x} = -\partial_{x_i} p_j E_j\,\mathrm{d}x_i = -p_j \underbrace{\partial_{x_i} E_j\,\mathrm{d}x_i}_{\mathrm{d}E_j} = -\underline{p}\,\mathrm{d}\underline{E}$$

$$\tau\,\mathrm{d}\sigma = \mathrm{d}U - \mu\,\mathrm{d}N + \underline{p}\,\mathrm{d}\underline{E}$$

(c) *Verschieben eines magnetischen Dipols im Magnetfeld*

$$K^{\mathrm{mD}} \quad , \quad X = -\underline{K}^{\mathrm{mD}} \quad , \quad x = \underline{x} \tag{1}$$

analog wie zuvor.

$$\underline{K}^{\mathrm{mD}} = \operatorname{grad}(\underline{m} \cdot \underline{B})$$

$\underline{m}$	magnetisches Dipolmoment
$\underline{B}$	magnetische Induktion

$$X\,\mathrm{d}x = -\underline{m}\,\mathrm{d}\underline{B}$$

$$\tau\,\mathrm{d}\sigma = \mathrm{d}U - \mu\,\mathrm{d}N + \underline{m}\,\mathrm{d}\underline{B}$$

7.4 GIBBS-Fundamentalgleichung für Systeme mit mehreren Teilchensorten und mehreren äußeren Einwirkungen

Die Entropie ist nun eine Funktion der Form

$$\sigma = \sigma(U, N^{\mathcal{A}}, N^{\mathcal{B}}, \ldots, x_\alpha, x_\beta, \ldots).$$

Das Differential ergibt sich zu

$$\mathrm{d}\sigma = \Big(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\Big)_{N^{\mathcal{C}}, x_\gamma} \mathrm{d}U + \sum_{\mathcal{C}} \Big(\frac{\partial\sigma}{\partial N^{\mathcal{C}}}\Big)_{U, N^{\overline{\mathcal{C}}}, x_\gamma} \mathrm{d}N^{\mathcal{C}} + \sum_{\gamma} \Big(\frac{\partial\sigma}{\partial x_\gamma}\Big)_{U, N^{\mathcal{C}}, x_{\overline{\gamma}}} \mathrm{d}x_\gamma.$$

Der Index $N^{\overline{\mathcal{C}}}$ symbolisiert, daß alle Teilchensortenzahlen außer $N^{\mathcal{C}}$ konstant zu halten sind; $x_{\overline{\gamma}}$ analog. Es folgt

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{1}{\tau}\,\mathrm{d}U - \sum_{\mathcal{C}} \frac{\mu^{\mathcal{C}}}{\tau}\,\mathrm{d}N^{\mathcal{C}} - \sum_{\gamma} \frac{X_\gamma}{\tau}\,\mathrm{d}x_\gamma$$

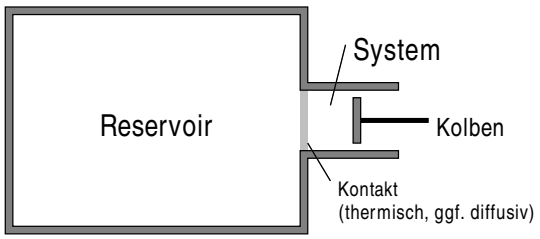
als unmittelbare Verallgemeinerung der Standardform

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{1}{\tau}\,\mathrm{d}U - \frac{\mu}{\tau}\,\mathrm{d}N + \frac{p}{\tau}\,\mathrm{d}V.$$

Wesentliche Zusammenhänge diskutieren wir im weiteren anhand der Standardform.

7.5 Wärme und Arbeit (1. Hauptsatz)

Ein System sei im thermischen Kontakt mit einem Reservoir.



Energie, die dem System durch thermischen Kontakt mit dem Reservoir zugeführt wird, heißt *Wärme*. Bei infinitesimalen Änderungen wird die Wärmemenge δQ zugeführt.

Energie, die dem System durch äußere Einflüsse zugeführt wird, heißt *Arbeit*. Bei infinitesimalen Einflüssen wird die Arbeit δW geleistet; es ist $\delta W > 0$ bei Zuführung von Energie.

Die Änderung der Energie des Systems $\mathrm{d}U$ kann durch Wärme δQ und äußere Arbeit δW herbeigeführt werden. Es gilt der

1. Hauptsatz

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W$$

Wir nennen U bisher einfach „Energie“; es ist auch „Innere Energie“ gebräuchlich.

Das Symbol δ zeigt an, daß es sich im jeweiligen Fall um kein vollständiges Differential handelt, das heißt die Integration ist nicht wegunabhängig!

Der Vergleich mit der Gibbs- Fundamentalgleichung bei konstanter Teilchenzahl

$$\mathrm{d}U = \tau\,\mathrm{d}\sigma - p\,\mathrm{d}V$$

ergibt:

$\delta Q = \tau\,\mathrm{d}\sigma$ *ist die dem System zugeführte Wärme,*
$\delta W = -p\,\mathrm{d}V$ *ist die am System geleistete mechanische Arbeit.*

Ist zusätzlich ein diffusiver Kontakt des Systems zum Reservoir vorhanden, so gilt

$$\mathrm{d}U = \tau\,\mathrm{d}\sigma + \mu\,\mathrm{d}N - p\,\mathrm{d}V$$

und

$\delta W_{\mathrm{C}} = \mu\,\mathrm{d}N$ *ist die am System geleistete chemische Arbeit.*

7.6 Boltzmann-Entropiedefinition

Wir betrachten wiederum ein System konstanter Teilchenzahl im thermischen Kontakt mit einem Reservoir der Temperatur τ. Am System werde die mechanische Arbeit $\delta W = -p\,\mathrm{d}V$ geleistet.

Ziel ist es, einen Ausdruck für σ zu finden, der die Boltzmann-Faktoren $P_l = \dfrac{e^{-\frac{U_l}{\tau}}}{Z}$ enthält. Dazu machen wir folgende Überlegung. Im Gleichgewicht ist die mittlere Energie

$$U = \sum_l U_l\, P_l,$$

wobei U_l die Energie des Zustandes l und P_l die Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes

$$P_l = \frac{1}{Z} e^{-\frac{U_l}{\tau}}$$

darstellt. Bei infinitesimalen quasistatischen Änderungen folgt

$$\mathrm{d}U = \sum_l U_l \,\mathrm{d}P_l + \sum_l P_l \,\mathrm{d}U_l.$$

Der zweite Term kommt von der Änderung der Energien U_l bei konstanter Wahrscheinlichkeit P_l des Quantenzustandes l. Die Quantenzustände werden in diesem Anteil nicht verändert und wir identifizieren somit den zweiten Term mit der von außen am System geleisteten Arbeit

$$\sum_l P_l \,\mathrm{d}U_l = -p \,\mathrm{d}V,$$

denn es galt nach Abschnitt 7.1

$$p = -\Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_{N,\sigma}. \qquad \Big(= \langle p_l \rangle = -\sum_l P_l \Big(\frac{\partial U_l}{\partial V}\Big)_{\sigma,N}\Big)$$

Den ersten Term identifizieren wir entsprechend der Gibbs-Fundamentalgleichung mit

$$\sum_l U_l \,\mathrm{d}P_l = \tau \,\mathrm{d}\sigma.$$

Wir stellen die Beziehung für P_l nach U_l um, woraus

$$U_l = -\tau \,(\ln P_l + \ln Z)$$

folgt, und erhalten nach Einsetzen in obige Gleichung

$$\tau \,\mathrm{d}\sigma = -\tau \sum_l \ln P_l \,\mathrm{d}P_l - \tau \ln Z \sum_l \mathrm{d}P_l.$$

Wegen $\sum_l P_l = 1$ gilt nun $\sum_l \mathrm{d}P_l = 0$ und $\mathrm{d}\big(\sum_l P_l \ln P_l\big) = \sum_l \ln P_l \,\mathrm{d}P_l$. Folglich gilt

$$\tau \,\mathrm{d}\sigma = -\tau \,\mathrm{d}\Big(\sum_l P_l \ln P_l\Big),$$

woraus abzulesen ist, daß

$$\sigma = -\sum_l P_l \ln P_l.$$

Eine endliche Integrationskonstante tritt nicht auf. Befindet sich das System in nur einem Zustand $l = 0$ gilt nämlich $P_l = \delta_{l0}$ und $\sigma = -1 \ln 1 = 0$.

Weiterhin ist abzulesen

$$\sigma_l = -\ln \; P_l \quad .$$

Diese Entropiedarstellung findet insbesondere in der Informationstheorie ihre Anwendung.

σ_l kann als Unbestimmtheit des Quantenzustandes l oder fehlende Information über das Eintreten dieses Quantenzustandes interpretiert werden. Bei $P_l = 1$ ist das Eintreten des Quantenzustandes bestimmt, die Unbestimmtheit ist null, d.h. $\sigma_l = 0$. Bei $P_l \to 0$ bzw. $\sigma_l \to \infty$ wird der Quantenzustand l unbestimmt.

Die Mikrokanonische Gesamtheit ist als Grenzfall enthalten. Es gilt

$$P_l = \frac{1}{g}$$

und somit

$$\sigma_l = \ln g$$

sowie

$$\sigma = \ln g \quad .$$

7.7 Äquivalenz der Entropiedefinitionen

In Abschnitt 4.4 wurde die Entropie als Logarithmus der Entartungsfunktion eingeführt:

$$\sigma = \ln g \quad .$$

Nun soll unmittelbar daran anknüpfend die BOLTZMANN-Definition verifiziert werden.

Das betrachtete System (abgeschlossen oder offen) ist mit seinen statistischen Eigenschaften durch eine GIBBS-Gesamtheit repräsentiert. Die Anzahl der Ensemble-Mitglieder dieser Gesamtheit sei M. Es seien M_l Ensemble-Mitglieder in einem Zustand l. Die Wahrscheinlichkeit P_l, das System im Zustand l anzutreffen, ist dann

$$P_l = \frac{M_l}{M} \quad .$$

Im folgenden werden Makrozustände des Ensembles untersucht. Dazu ist es hilfreich, sich das Ensemble der Systeme als Hypersystem vorzustellen. Die Elemente des Hypersystems sind die Ensemble-Mitglieder. Ein Makrozustand ist durch eine Entartungsfunktion Γ charakterisiert. Zur Festlegung dieses Makrozustandes mögen die Mikrozustände gruppenweise zusammengefaßt werden, d.h. eine gewisse Anzahl von Mikrozuständen bilde eine makroskopische Kategorie. Hier sind die Mikrozustände die einzelnen Ensemble-Mitglieder mit ihren jeweiligen Zuständen l. M_1 Ensemble-Mitglieder werden in Kategorie 1 (oder Einheit 1 oder Box 1) zusammengefaßt, M_2 Ensemble-Mitglieder in 2, M_3 in 3 usw. Die Anzahl der Möglichkeiten, solch einen Makrozustand herzustellen, ist dann

$$\Gamma = \frac{M!}{\prod_l M_l!} \quad .$$

Beispiel:

Betrachten wir als Beispiel wiederum die Spinkette: Als Makrozustand des Systems (hier *nicht* des Hypersystems) wird der Spin-Überschuß festgelegt. Es gibt zwei Kategorien: Spin-up und Spin-down.

Somit ist der Entartungsgrad dieses Makrozustandes (2. Grundaufgabe der Kombinatorik)

$$g = \frac{N!}{N_\uparrow! N_\downarrow!}$$

mit

$$N_\uparrow + N_\downarrow = N \quad .$$

Mit N bezeichnen wir die Anzahl der Elemente des Spin-Ensembles.

Unter Verwendung von $\ln n! \approx n \ln n - n$ erhalten wir mit $M = \sum_l M_l$

$$\begin{aligned}
\ln \Gamma &= \ln M! - \sum_l \ln M_l! \\
&= M \ln M - M - \sum_l (M_l \ln M_l - M_l) \\
&= \sum_l M_l (\ln M - \ln M_l) \\
&= -M \sum_l \frac{M_l}{M} \ln \frac{M_l}{M} \\
&= -M \sum_l P_l \ln P_l \quad .
\end{aligned}$$

$\ln \Gamma$ ist als Entropie des GIBBS-Ensembles zu verstehen, also als Entropie des Hypersystems. Da die Ensemble-Mitglieder nicht verkoppelt sind, verhalten sich die Entropien additiv. Für die Entropie des ursprünglichen Systems gilt somit

$$\sigma = \frac{\ln \Gamma}{M} = -\sum_l P_l \ln P_l \quad .$$

Dies ist die BOLTZMANN-Form der Entropie.

Diese Form der Entropie kann ebenfalls benutzt werden, um die Wahrscheinlichkeiten P_l für verschiedene Verteilungen im Gleichgewicht auszurechnen. In jedem Fall gilt dann

$$\sigma \to \text{maximal}$$

unter der Nebenbedingung

$$\sum_l P_l = 1 \quad .$$

Weitere Nebenbedingungen können je nach Konstruktion des Systems hinzukommen.

- *Mikrokanonische Verteilung*
  Betrachtet wird ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht. Zu maximieren ist

  $$\mathcal{L} = \sigma + \lambda(\sum_l P_l - 1) \quad .$$

  Für einen festen Wert n lautet die LAGRANGE-Gleichung

  $$0 = \partial_{P_n} \mathcal{L} = -\sum_l \delta_{ln} \ln P_l - \sum_l P_l \frac{1}{P_l} \delta_{ln} + \lambda \quad ,$$

  also

  $$0 = -\ln P_n - 1 + \lambda \quad .$$

  Somit ist

  $$P_n = \exp(\lambda - 1) \quad .$$

  Dies bedeutet aber, daß alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind. Einarbeiten der Nebenbedingung

  $$\sum_l P_l = 1$$

ermöglicht die explizite Angabe des LAGRANGE -Parameters.

Dazu fuehren wir die Mikrokanonische Zustandssumme Z_M als Gesamtzahl der möglichen Zustände der Mikrokanonischen Gesamtheit ein und erhalten

$\sum_l P_l = 1 = \sum_l exp(\lambda - 1) = Z_M exp(\lambda - 1)$

womit schließlich geschrieben werden kann:

$P_l = \frac{1}{Z_M}$

- *Kanonische Verteilung*
  Betrachtet wird ein System im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad. Bei der Maximierung von σ ist die Beziehung für die mittlere Energie

$$U = \sum_l U_l P_l \quad .$$

  als Nebenbedingung zu berücksichtigen! Nach kurzer Rechnung ergibt sich mit $\beta = 1/\tau$ das bekannte Ergebnis

$$P_l = \frac{1}{Z} \exp(-\beta U_l) \quad .$$

- *Großkanonische Verteilung*
  Betrachtet wird ein System im thermischen und diffusen Kontakt mit einem Reservoir. Zu berücksichtigen ist als dritte Nebenbedingung:

$$< N >= \sum_l N_l P_l \quad .$$

  Mit $< N >$ bezeichnen wir die mittlere Teilchenzahl. Für die P_l ergibt sich

$$P_l = \frac{1}{Z_g} \exp\left(\beta(N_l \mu - U_l)\right) \quad .$$

  Der Beweis bleibt dem interessierten Leser überlassen.

7.8 Berechnung der Entropie aus der Zustandssumme

Die BOLTZMANN-Entropiedefinition kann nun zu einer Entropieberechnung aus der Zustandssumme benutzt werden. Wir setzen $P_l = \frac{1}{Z} e^{-\frac{U_l}{\tau}}$ ein und erhalten

$$\begin{aligned}
\sigma &= -\frac{1}{Z} \sum_l e^{-\frac{U_l}{\tau}} \ln\Big(\frac{1}{Z} e^{-\frac{U_l}{\tau}}\Big) \\
&= \frac{1}{Z} \sum_l e^{-\frac{U_l}{\tau}} \Big(\frac{U_l}{\tau} + \ln Z\Big) \\
&= \frac{1}{\tau} \underbrace{\frac{1}{Z} \sum_l U_l e^{-\frac{U_l}{\tau}}}_{=U} + \ln Z \underbrace{\frac{1}{Z} \sum_l e^{-\frac{U_l}{\tau}}}_{=1} \\
&= \frac{U}{\tau} + \ln Z.
\end{aligned}$$

U bzw. τ kann noch mit den in Abschnitt 6.7 angegebenen Formeln eliminiert werden.

7.9 Integration der GIBBS-Fundamentalgleichung

Die GIBBS-Fundamentalgleichung

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{\mathrm{d}U}{\tau} - \frac{\mu}{\tau}\,\mathrm{d}N + \frac{p}{\tau}\,\mathrm{d}V$$

folgte aus der Abhängigkeit der Entropie σ von der Energie U, Teilchenzahl N und dem Volumen V:

$$\sigma = \sigma(U, N, V)$$

Alle diese Größen sind *extensive* Größen, das heißt sie sind proportional zur Größe des Systems. Die Systemverdopplung ($V \longrightarrow 2V$) hat auch die Verdopplung der Energie ($U \longrightarrow 2U$), der Teilchenzahl ($N \longrightarrow 2N$) und auch der Entropie ($\sigma \longrightarrow 2\sigma$, vgl. „Additivität der Entropie“, Abschnitt 4.6) zur Folge. Allgemein gilt

$$\sigma(\lambda U, \lambda N, \lambda V) = \lambda\sigma(U, N, V)$$

für eine positive reelle Zahl λ. Damit ist σ eine sogenannte *homogene Funktion* ersten Grades.

Mathematischer Einschub: Satz von EULER über homogene Funktionen

Eine Funktion f heißt homogene Funktion m-ten Grades, wenn gilt

$$f(\lambda x_1, \ldots, \lambda x_n) = \lambda^m f(x_1, \ldots, x_n).$$

Dann gilt

$$\sum_{i=1}^{n} x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = mf.$$

Beweis: Ableitung beider Seiten der Ausgangsgleichung nach λ ergibt

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\lambda} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_i)}\, x_i &= m\lambda^{m-1} f(x_1, \ldots, x_n) \\
\rightarrow \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial f}{\partial(\lambda x_i)}\, \lambda x_i &= m\lambda^m f(x_1, \ldots, x_n) \\
&= mf(\lambda x_1, \ldots, \lambda x_n)
\end{aligned}$$

Mit der Umbenennung $\lambda x_i = x_i'$ folgt die Behauptung. □

Anwendung des Satzes von EULER auf $\sigma(U, N, V)$ liefert ($m = 1$):

$$\sigma = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_{N,V} U + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U,V} N + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{U,N} V$$

und somit

$$\sigma = \frac{U}{\tau} - \frac{\mu}{\tau}N + \frac{p}{\tau}V.$$

Mit Hilfe der EULER-Gleichung konnte die GIBBS-Fundamentalgleichung ohne spezielle Kenntnis der Funktionen τ, μ, p integriert werden.

7.10 Gibbs-Duhem-Relation

Wir schreiben die integrierte Gibbs-Fundamentalgleichung in der Form

$$U = \tau\sigma + \mu N - pV.$$

Differentiation liefert

$$\mathrm{d}U = \tau\,\mathrm{d}\sigma + \sigma\,\mathrm{d}\tau + \mu\,\mathrm{d}N + N\,\mathrm{d}\mu - p\,\mathrm{d}V - V\,\mathrm{d}p.$$

Subtraktion der differentiellen Gibbs-Fundamentalgleichung

$$\mathrm{d}U = \tau\,\mathrm{d}\sigma + \mu\,\mathrm{d}N - p\,\mathrm{d}V$$

ergibt die Gibbs-Duhem-*Relation*

$$\sigma\,\mathrm{d}\tau + N\,\mathrm{d}\mu - V\,\mathrm{d}p = 0.$$

Sie bringt zum Ausdruck, daß die *intensiven* Größen τ, μ, p nicht unabhängig voneinander sind.

Zum Beispiel gilt bei $\mu = \text{const}$:

$$\mathrm{d}\tau \propto \mathrm{d}p$$

Eine Temperaturerhöhung bewirkt demnach immer eine Druckerhöhung.

8 Thermodynamische Potentiale

Erinnerung an das Potential in der Mechanik

Es gibt mechanische Kraftfelder, für die ein Potential angebbar ist ($\operatorname{rot} \underline{K} = 0$). Für diese Systeme beschreibt das Potential die möglichen Zustände und Prozesse vollständig (ggf. unter Hinzunahme konkreter Anfangsbedingungen).

Interessierende mechanische Größen werden durch Differentiation aus dem Potential gewonnen.

Thermodynamische Analogie

Es lassen sich Funktionen in Abhängigkeit bestimmter Variablen aufschreiben, innerhalb deren Definitionsbereich

- das thermodynamische System vollständig beschrieben wird und
- interessierende thermodynamische Größen durch Differentiation aus den Funktionen ableitbar sind.

Derartige Funktionen heißen *thermodynamische Potentiale*.

Wir betrachten zunächst die Entropie σ. Die Überlegungen der vorangegangenen Abschnitte führte auf die Abhängigkeit von U, N und V:

$$\sigma = \sigma(U, N, V)$$

Behauptung

Andere thermodynamische Größen lassen sich durch Differentiation von σ nach U, N, V gewinnen.

Wir können auf die Gibbs-Fundamentalgleichung

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{1}{\tau}\,\mathrm{d}U - \frac{\mu}{\tau}\,\mathrm{d}N + \frac{p}{\tau}\,\mathrm{d}V$$

zurückgreifen und zum Beispiel die Temperatur berechnen als

$$\tau = \frac{1}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_{N,V}}$$

usw. $\sigma(U, N, V)$ ist offensichtlich ein thermodynamisches Potential, wenn es in den Variablen U, N, V angegeben ist. Solche Variablen werden auch die *natürlichen* oder *kanonischen Variablen* des jeweiligen Potentials genannt.

Gebräuchlicher als $\sigma(U, N, V)$ ist die nach U aufgelöste Form (keine Information geht verloren!)

$$U = U(\sigma, N, V)$$

bzw. differentiell

$$\mathrm{d}U = \tau\,\mathrm{d}\sigma + \mu\,\mathrm{d}N - p\,\mathrm{d}V.$$

Die innere Energie U in ihren natürlichen Variablen σ, N, V ist auch ein thermodynamisches Potential. Wir schreiben zunächst

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{N,V}\mathrm{d}\sigma + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\sigma,V}\mathrm{d}N + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma,N}\mathrm{d}V$$

und lesen ab

$$\tau = \Big(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\Big)_{N,V}, \qquad \mu = \Big(\frac{\partial U}{\partial N}\Big)_{\sigma,V}, \qquad p = -\Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_{\sigma,N}.$$

Wir berechnen nun einige weitere Eigenschaften. Die zweiten partiellen Ableitungen liefern

$$\Big(\frac{\partial}{\partial V}\Big(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\Big)_{N,V}\Big)_{\sigma} = \Big(\frac{\partial \tau}{\partial V}\Big)_{N,\sigma}, \qquad \Big(\frac{\partial}{\partial \sigma}\Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_{N,\sigma}\Big)_{V} = -\Big(\frac{\partial p}{\partial \sigma}\Big)_{V,N}.$$

Die Vertauschbarkeit der zweiten Ableitungen liefert

$$\Big(\frac{\partial \tau}{\partial V}\Big)_{N,\sigma} = -\Big(\frac{\partial p}{\partial \sigma}\Big)_{N,V}.$$

Eine Beziehung dieser Art heißt MAXWELL-*Relation*.

Die Berechnung weiterer thermodynamischer Größen, wobei U nur nach seinen natürlichen Koordinaten zu differenzieren ist, zeigen wir am Beispiel der Wärmekapazität C_V, die bereits angegeben wurde als

$$C_V = k_{\mathrm{B}}\Big(\frac{\partial U}{\partial \tau}\Big)_{V,N}$$

und deren Verallgemeinerung auf beliebige Prozessführungen.

8.1 Wärmekapazität (Spezifische Wärme eines Systems/Stoffes)

Die Wärmekapazität C gibt an, mit welcher Temperaturänderung dT das System bei der Wärmezufuhr δQ reagiert ($N = const$)

$$C_x := \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x = k_{\mathrm{B}}\left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_x$$

Dabei sind die Zustandsvariablen x konstant zu halten. Einsetzen der Gibbs-Fundamentalgleichung liefert

$$C_x = k_{\mathrm{B}}\left(\frac{dU + pdV}{d\tau}\right)_x$$

Mit $U = U(\tau, V)$ bzw. $dU = \big(\frac{\partial U}{\partial \tau}\big)_V d\tau + \big(\frac{\partial U}{\partial V}\big)_\tau dV$

folgt

$$C_x = k_{\mathrm{B}}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_x\right\}$$

oder

$$C_x = k_{\mathrm{B}}\tau\left(\frac{d\sigma}{d\tau}\right)_x$$

Nun betrachten wir spezielle Prozessführungen.

- Isochorer Prozess : $x = V = const$

$$C_V = k_{\mathrm{B}}\tau\left(\frac{d\sigma}{d\tau}\right)_V$$

Rückführung auf das Potential $U(\sigma, V)$:

$$C_V = k_{\mathrm{B}}\left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V = k_{\mathrm{B}}\left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau}\right)_V$$

$$C_V = k_{\mathrm{B}}\frac{\big(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\big)_V}{\big(\frac{\partial \tau}{\partial \sigma}\big)_V} = k_{\mathrm{B}}\frac{\big(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\big)_V}{\big(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma^2}\big)_V}$$

- Isobarer Prozess : $x = p = const$

$$C_p = k_\mathrm{B}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p\right\}$$

oder

$$C_p = k_\mathrm{B}\tau\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau}\right)_p = k_\mathrm{B}\left(\frac{\partial H}{\partial \tau}\right)_p$$

Rückführung auf das Potential $U(\sigma, V)$:

$$\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V = \tau(\sigma, V)$$
$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma = p(\sigma, V) \quad \rightarrow V = V(\sigma, p)$$
$$\rightarrow \tau = \tau(\sigma, V(\sigma, p))$$

$$C_p = k_\mathrm{B}\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V}{\left(\frac{\partial \tau}{\partial \sigma}\right)_p}$$

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \sigma}\right)_p = \left(\frac{\partial \tau(\sigma, V(\sigma, p))}{\partial \sigma}\right)_p$$
$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \sigma}\right)_p = \left(\frac{\partial \tau}{\partial \sigma}\right)_V + \left(\frac{\partial \tau}{\partial V}\right)_\sigma \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_p$$
$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \sigma}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma^2}\right)_V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial \sigma}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_p: \quad dp = \left(\frac{\partial p}{\partial \sigma}\right)_V d\sigma + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\sigma dV$$
$$0 = -\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma \partial V} d\sigma - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_\sigma dV$$
$$\left(\frac{dV}{d\sigma}\right)_p \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma \partial V}\right)}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_\sigma}$$

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \sigma}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma^2}\right)_V - \frac{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_\sigma}$$

$$C_p = k_\mathrm{B}\frac{(\frac{\partial U}{\partial \sigma})_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma^2}\right)_V - \frac{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma \partial V}\right)_N^2}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_\sigma}}$$
$$C_p = k_\mathrm{B}\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{V,N}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{\sigma,N}}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma^2}\right)_{V,N}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{\sigma,N} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma \partial V}\right)_N^2}$$

Außer $U(\sigma, N, V)$ bzw. $\sigma(U, N, V)$ sind weitere thermodynamische Potentiale konstruierbar, die bei speziellen Prozessen gegebenenfalls von Vorteil sind. Die Konstruktionsvorschrift geht jeweils von einem bekannten thermodynamischen Potential aus und wendet eine Transformation an, die ohne Informationsverlust arbeitet. Diese Bedingungen erfüllt die LEGENDRE-Transformation.

8.2 Legendre-Transformation

8.2.1 Transformation mit Informationsverlust

Der Übergang $U(\sigma, N, V) \mapsto U(\tau, N, V)$ mit $\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{N,V}$ ist mit einem Informationsverlust verbunden, weshalb $U(\tau, N, V)$ auch kein thermodynamisches Potential darstellt.

Beweis: Exemplarisch betrachten wir eine Funktion $y(x)$. Sie entspricht einer Kurve im y-x-Diagramm. Somit ordnen wir zu: $U \mathrel{\widehat{=}} y$, $\sigma \mathrel{\widehat{=}} x$, $N = \text{const}$, $V = \text{const}$

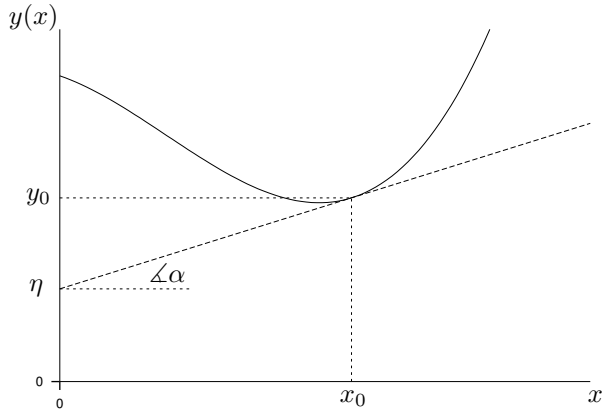
Wir versuchen nun, die Kurve als Funktion von $\xi = \frac{\mathrm{d}y(x)}{\mathrm{d}x}$ ($\mathrel{\widehat{=}} \tau$) darzustellen. Diese Substitution wird nach x aufgelöst und ergibt $x(\xi)$. Eingesetzt in die Kurvengleichung $y(x)$ folgt $y\big(x(\xi)\big) = f(\xi) = f\big(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\big)$.

Wir haben eine Differentialgleichung für $y(x)$ erzeugt, die x aber nicht explizit enthält. Ist $y(x)$ eine Lösung, so ist auch $y(x + \text{const})$ eine Lösung. Die ursprüngliche Kurve läßt sich so nicht eindeutig wiederfinden. Information ist verlorengegangen.

Übertragen auf den oben angegebenen Übergang $U(\sigma, N, V) \mapsto U(\tau, N, V)$ bedeutet dies, daß $U(\tau, N, V)$ kein thermodynamisches Potential ist. □

8.2.2 Transformation ohne Informationsverlust

Will man eine Funktion des Anstiegs ξ finden, die die gesamte Information enthält, also eindeutig die ursprüngliche Kurve liefert, muß man die Kurve $y(x)$ durch ihre einhüllenden Tangenten darstellen.



$$\xi = \tan\alpha = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}$$

Tangentengleichungen

$$y_0 = \xi x_0 + \eta$$

Statt durch (x, y) wird die Kurve durch die Paare (ξ, η) beschrieben. Dann gilt

$$\xi = \frac{y - \eta}{x - 0} \quad \text{oder} \quad \eta = y - \xi x.$$

Auf der rechten Seite ist $x(\xi)$ einzusetzen und man erhält $\eta = \eta(\xi)$, die Legendre-*Transformierte* von $y = y(x)$ heißt. ξ ist die y-*Konjugierte* von x oder auch kanonisch Konjugierte (vgl. Mechanik).

Suchen wir wiederum die Legendre-Transformierte $\tilde{y}(\tilde{x})$ von $\eta(\xi)$, so gilt:

$$\tilde{y} = \eta - \xi\,\tilde{x}, \qquad \tilde{x} = \frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}\xi}.$$

Rückführung auf x und y ergibt

$$\tilde{y} = \eta - \xi\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}\xi}$$

und mit Hilfe von

$$\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}\xi} = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\xi} - \xi\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\xi} - x = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\xi} - \xi\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\xi} - x = \xi\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\xi} - \xi\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\xi} - x = -x = \tilde{x}$$

folgt schließlich

$$\tilde{y} = y - x\xi - \xi(-x) = y,$$

das heißt zweifache Anwendung führt auf die Ausgangsfunktion zurück bis auf ein Vorzeichen: $-x$ $(= \tilde{x})$ ist η-Konjugierte von ξ.

Der Zusammenhang zwischen $y(x)$ und der LEGENDRE-Transformierten $\eta(\xi)$ ist eindeutig, wenn $\xi = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}$ eindeutig nach $x(\xi)$ auflösbar ist; das heißt $\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}$ muß streng monoton sein. Daß dies für thermodynamische Funktionen gilt, wird im nächsten Abschnitt gezeigt.

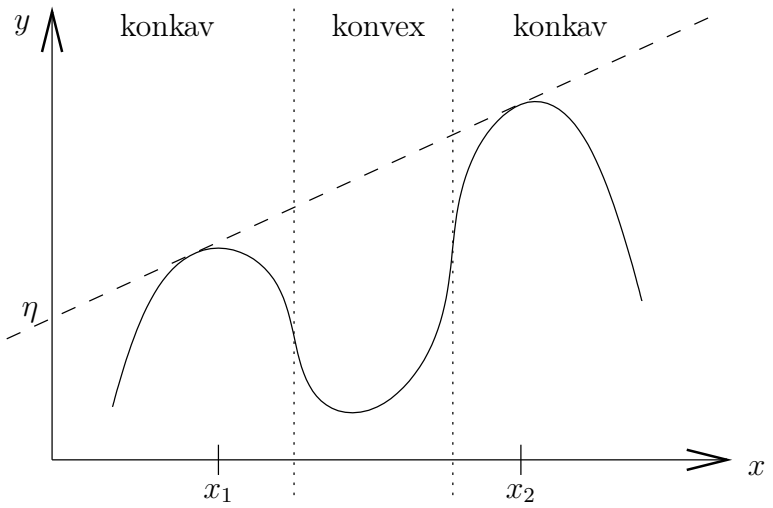
Alle Resultate, die aus $y(x)$ folgen, sind damit auch aus $\eta(\xi)$ zu erhalten, wenn schon nicht direkt, so zumindest über $y(x)$ selbst, das ja eindeutig durch η bestimmt ist.

Zusammenfassend gilt:

> *Wenn $y(x)$ ein thermodynamisches Potential ist, so ist auch die* LEGENDRE*-Transformierte $\eta(\xi)$ ein thermodynamisches Potential.*

8.2.3 Eindeutigkeit der Legendre-Transformation

Für die Eindeutigkeit der LEGENDRE-Transformation war die Monotonie der ersten Ableitung $\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}$ zu fordern. Die Funktion $y(x)$ darf somit keine Wendepunkte besitzen und muß *rein konvex* oder *rein konkav* sein. Anschaulich ist unmittelbar klar, daß die LEGENDRE-Transformation mehrdeutig wird, wenn z.B. eine größtenteils konkave Funktion einen konvexen Teilbereich besitzt. In dem dargestellten Beispiel sind bei x_1 und x_2 sowohl $\xi = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}$ als auch η gleich.



Thermodynamische Funktionen sind aber gerade *rein* konkave oder rein konvexe Funktionen. Dies soll anhand der Entropie $\sigma(U, N, V)$ nachgewiesen werden.

> *Behauptung: σ ist konkav bzgl. jeder Koordinate U, N oder V.*

Für den Beweis greifen wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit U als Koordinate heraus. Ausgangspunkt ist einerseits die Extensivität von U. Wie wir bereits in Abschnitt 7.9 gezeigt haben, ist dies gleichbedeutend damit, daß σ bzgl. U eine homogene Funktion ersten Grades ist:

$$\sigma(\lambda U) = \lambda\sigma(U) \quad \text{mit} \quad \lambda \geq 0 \quad .$$

Zum anderen benutzen wir die in Abschnitt 4.6 diskutierte Eigenschaft

$$\sigma(U_1 + U_2) \geq \sigma(U_1) + \sigma(U_2) \quad ,$$

die auch als *Superadditivität der Entropie* bezeichnet wird. Durch Kombination dieser beiden Eigenschaften können wir die Konkavität von $\sigma(U)$ zeigen. Zunächst nutzen wir die Homogenität aus und schreiben

$$\begin{aligned} \sigma(\lambda_1 U_1) &= \lambda_1 \sigma(U_1) \quad ; \\ \sigma(\lambda_2 U_2) &= \lambda_2 \sigma(U_2) \quad , \end{aligned}$$

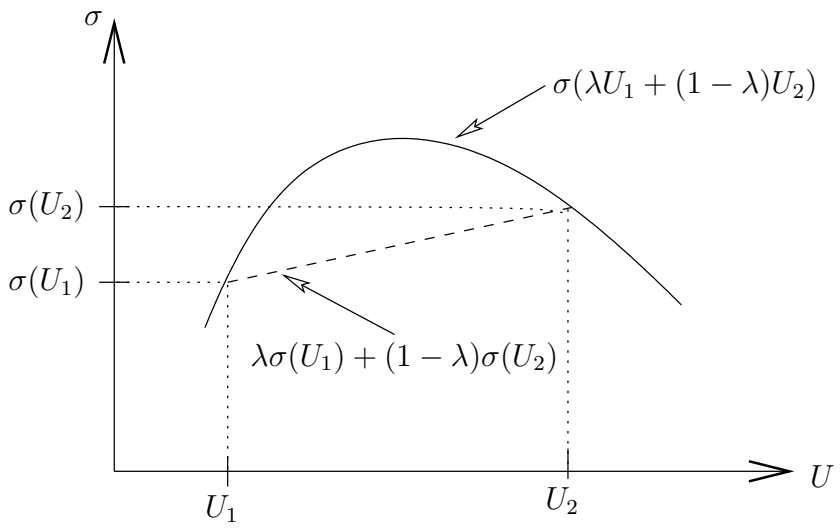
wobei $\lambda_1 = \lambda$ und $\lambda_2 = 1 - \lambda$ mit $\lambda \in [0, 1]$ gewählt wird. Damit folgt aus der Superadditivität

$$\sigma(\lambda_1 U_1 + \lambda_2 U_2) \geq \sigma(\lambda_1 U_1) + \sigma(\lambda_2 U_2) = \lambda_1 \sigma(U_1) + \lambda_2 \sigma(U_2) \quad .$$

Somit gilt

$$\sigma(\lambda U_1 + (1 - \lambda) U_2) \geq \lambda \sigma(U_1) + (1 - \lambda) \sigma(U_2) \quad .$$

Damit ist der Beweis für die Konkavität von $\sigma(U)$ bereits erbracht. Zur Veranschaulichung wird λ zwischen 0 und 1 variiert, wobei der Bereich zwischen U_1 und U_2 abgetastet wird. Die rechte Seite der Ungleichung markiert eine Gerade durch die Punkte $(U_1, \sigma(U_1))$ und $(U_2, \sigma(U_2))$. Diese Randwerte werden gerade für $\lambda = 1$ bzw. $\lambda = 0$ angenommen. Die linke Seite markiert gerade die Funktionswerte über dem Intervall $[U_1, U_2]$. Da U_1 und U_2 beliebig gewählt waren, gilt die Ungleichung und damit die Konkavität von σ im gesamten Definitionsbereich. Die inverse Funktion



$U(\sigma)$ ist damit konvex, wie man durch Spiegelung des Graphen an der Gerade $\sigma = U$ unmittelbar sieht. Für die weiteren extensiven Variablen N und V gelten die Überlegungen in entsprechender Weise.

8.3 Erzeugung thermodynamischer Potentiale

Wir sind nun in der Lage, ausgehend z.B. von der Inneren Energie $U(\sigma, N, V)$ weitere thermodynamische Potentiale zu definieren.

- Freie Energie (HELMHOLTZ-freie Energie):

$$F(\tau, N, V) = U - \Big(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\Big)_{N,V} \sigma = U - \tau\sigma$$

- Enthalpie:

$$H(\sigma, N, p) = U - \Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_{\sigma,N} V = U + pV$$

- Freie Enthalpie (GIBBS-Potential):

$$\begin{aligned} G(\tau, N, p) &= U - \Big(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\Big)_{N,V} \sigma - \Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_{N,\sigma} V \\ &= U - \tau\sigma + pV = H - \tau\sigma \end{aligned}$$

Analog kann man vorgehen, um ausgehend von der Entropie $\sigma(U, N, V)$ einen weiteren Satz von thermodynamischen Potentialen zu bilden, die man PLANCK-MASSIEU-Funktionen nennt.

- $$\Phi\big(\tfrac{1}{\tau}, N, V\big) = \sigma - \Big(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\Big)_{N,V} U = \sigma - \frac{U}{\tau}$$
- $$\Psi\big(U, N, \tfrac{p}{\tau}\big) = \sigma - \Big(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\Big)_{N,U} V = \sigma - \frac{p}{\tau} V$$
- $$Y\big(\tfrac{1}{\tau}, N, \tfrac{p}{\tau}\big) = \sigma - \Big(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\Big)_{N,V} U - \Big(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\Big)_{U,N} V = \sigma - \frac{U}{\tau} - \frac{pV}{\tau}$$

Das Potential $Y = -\frac{U - \sigma\tau + pV}{\tau} = -\frac{G}{\tau}$ wird speziell als PLANCK-*Funktion* bezeichnet.

Die bisher eingeführten thermodynamischen Potentiale sind durch LEGENDRE-Transformationen erzeugt worden, ohne μ und N als kanonisch Konjugierte zu verwenden. Benutzt wird gerade dieses Variablenpaar, um das *Großkanonische Potential*

$$J(\tau, \mu, V) = F - \Big(\frac{\partial F}{\partial N}\Big)_{\tau,V} N = F - \mu N$$

zu generieren.

Dieses Potential ist insbesondere zweckmäßig, wenn Teilchenaustausch (diffusiver Kontakt) mit dem Reservoir vorliegt. Bei reversibler Prozeßführung unter den Nebenbedingungen $\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}V = \mathrm{d}\mu = 0$ gilt $\mathrm{d}J = 0$; J ist extremal und ändert sich auch bei Diffusion in das oder aus dem System nicht. Genauere Analysen zeigen, daß J minimal ist. Die angegebenen Nebenbedingungen entsprechen einem System, das sich im Gleichgewicht mit einem thermisch und diffusiv gekoppelten Reservoir befindet und gerade zur Großkanonischen Gesamtheit führte.

> *Bemerkung:* Die Eigenschaft, thermodynamisches Potential zu sein, bleibt erhalten, wenn die Beziehung nach einer natürlichen Variablen umgestellt wird und damit die Funktion zur Variablen wird. Wir hatten diesen Sachverhalt bereits am Anfang des Abschnitts benutzt. So war
>
> $$\sigma = \sigma(U, N, V)$$
>
> thermodynamisches Potential, ebenso wie die umgestellte Form
>
> $$U = U(\sigma, N, V).$$
>
> In gleicher Weise gilt dies für die anderen thermodynamischen Potentiale. Ebenso wie $G(\tau, N, p)$ ist zum Beispiel auch $p(G, \tau, N)$ oder $\tau(G, N, p)$ ein thermodynamisches Potential.

8.4 Differentiale der thermodynamischen Potentiale

- Für die *Innere Energie* $U(\tau, N, V)$ ist das Differential identisch mit der GIBBS-Fundamentalgleichung

$$\mathrm{d}U = \tau\,\mathrm{d}\sigma + \mu\,\mathrm{d}N - p\,\mathrm{d}V.$$

- Für die *Freie Energie* $F(\tau, N, V) = U - \tau\sigma$ folgt

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - \tau\,\mathrm{d}\sigma - \sigma\,\mathrm{d}\tau.$$

  Einarbeiten der GIBBS-Fundamentalgleichung liefert

$$\mathrm{d}F = -\sigma\,\mathrm{d}\tau + \mu\,\mathrm{d}N - p\,\mathrm{d}V.$$

  Aus dieser Beziehung folgt, daß unter Stoffabschluß ($\mathrm{d}N = 0$) und bei isothermer Prozeßführung ($\mathrm{d}\tau = 0$) ein thermodynamisches System Arbeit nicht auf Kosten seiner Inneren Energie, sondern auf Kosten der Freien Energie leistet. Um $\tau = \text{const}$ zu halten, muß das System an ein Reservoir angekoppelt sein.

- Für die *Enthalpie* $H(\sigma, N, p) = U + pV$ folgt

$$\mathrm{d}H = \underbrace{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V}_{=\tau\,\mathrm{d}\sigma+\mu\,\mathrm{d}N} + V\,\mathrm{d}p = \tau\,\mathrm{d}\sigma + \mu\,\mathrm{d}N + V\,\mathrm{d}p.$$

  Bei isobarer Prozeßführung ($\mathrm{d}p = 0$) und unter Stoffabschluß ($\mathrm{d}N = 0$) gilt $\mathrm{d}H = \tau\,\mathrm{d}\sigma$: Die Enthalpiedifferenz ist die von außen zugeführte Wärme $\delta Q = \tau\,\mathrm{d}\sigma$.[6]

- Für die *Freie Enthalpie* $G(\tau, N, p) = H - \tau\sigma$ folgt

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - \tau\,\mathrm{d}\sigma - \sigma\,\mathrm{d}\tau = -\sigma\,\mathrm{d}\tau + \mu\,\mathrm{d}N + V\,\mathrm{d}p.$$

  Dieses GIBBS-Potential ist für *praktische* Anwendungen besonders gut geeignet, da die natürlichen Variablen τ und p im Gleichgewicht bei zusammengesetzten Systemen übereinstimmen, und p und τ lassen sich besonders einfach messen.

  Für die Freie Enthalpie G läßt sich noch eine interessante Beziehung finden. Entsprechend der GIBBS-DUHEM-Relation gilt

$$-\sigma\,\mathrm{d}\tau + V\,\mathrm{d}p = N\mathrm{d}\mu.$$

  Eingesetzt in das Differential $\mathrm{d}G$ folgt

$$\mathrm{d}G = \mu\,\mathrm{d}N + N\,\mathrm{d}\mu = \mathrm{d}(\mu N)$$

  und damit

$$G = \mu N.$$

  Die *Freie Enthalpie je Teilchen* ist somit das chemische Potential. Mitunter wird auch die zuletzt angegebene Beziehung GIBBS-DUHEM-Relation genannt.

  Wir benutzen noch, daß die zuletzt angegebene Beziehung auch aus dem EULER-Satz über homogene Funktionen deduzierbar ist. Extensiv sind G und N, ausgedrückt in

$$G(\tau, \lambda N, p) = \lambda G(\tau, N, p).$$

  Nach EULER gilt dann

$$N\frac{\partial G}{\partial N} = G,$$

[6] vgl. Definition von $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \tau}\right)_{p,N} = \tau\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau}\right)_{p,N}$.

wobei beim partiellen Ableiten alle anderen Variablen festzuhalten sind, also $\frac{\partial G}{\partial N} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\tau,p}$. Nun gilt aber bekanntlich

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\tau,p} = \mu,$$

woraus sofort

$$G = \mu N$$

folgt.

- Für das *Großkanonische Potential* $J(\tau, \mu, V) = F - \mu N$ folgt

$$\mathrm{d}J = \mathrm{d}F - \mu\,\mathrm{d}N - N\,\mathrm{d}\mu = -\sigma\,\mathrm{d}\tau - N\,\mathrm{d}\mu - p\,\mathrm{d}V.$$

Analog zur Freien Enthalpie G läßt sich auch hier die GIBBS-DUHEM-Relation in der Form

$$-\sigma\,\mathrm{d}\tau - N\,\mathrm{d}\mu = -V\,\mathrm{d}p$$

einarbeiten und es folgt

$$\mathrm{d}J = -V\,\mathrm{d}p - p\,\mathrm{d}V.$$

Somit gilt

$$J = -pV.$$

Diese Relation kann auch direkt aus der Extensivität von J bezüglich V gefolgert werden. Aus

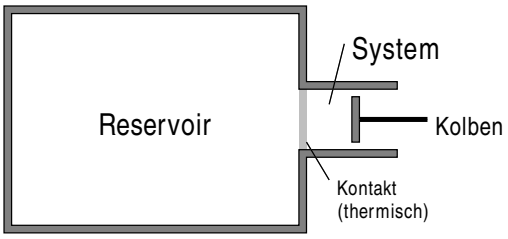
$$J(\tau, \mu, \lambda V) = \lambda J(\tau, \mu, V)$$

folgt nach EULER

$$J = \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\tau,\mu} V = -pV.$$

8.5 Interpretation der Potentiale U, F und H

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit betrachten wir ein System mit konstanter Teilchenzahl, das an ein Wärmebad mit der Temperatur τ gekoppelt ist.



- **Innere Energie** $U = U(\sigma, V)$
Für das totale Differential hatten wir

$$\mathrm{d}U = \tau\,\mathrm{d}\sigma - p\,\mathrm{d}V = \delta Q + \delta W$$

gefunden. Die Prozeßführung sei adiabatisch ($\delta Q = 0$). Dies kann z.B. durch unendlich schnelle Prozeßführung realisiert werden, so daß zwischen Bad und System kein Wärmeaustausch stattfinden kann. Unter diesen Bedingungen geht die dem System zugeführte Arbeit

$$\delta W = -p\,\mathrm{d}V$$

vollständig in die Innere Energie U über. Bei isothermer Prozeßführung ist dagegen $\delta Q \neq 0$, und zwischen System und Bad findet ein Wärmeaustausch statt.

- **Freie Energie** $F = F(\tau, V)$
  Das totale Differential ist durch

$$\mathrm{d}F = -\sigma\,\mathrm{d}\tau - p\,\mathrm{d}V = -\sigma\,\mathrm{d}\tau + \delta W$$

  gegeben. Bei isothermer Prozeßführung ($\mathrm{d}\tau = 0$, realisierbar z.B. durch unendlich langsame Prozeßführung) geht die dem System zugeführte Arbeit δW vollständig in die Freie Energie F über:

$$\mathrm{d}F = \delta W = \mathrm{d}U - \tau\mathrm{d}\sigma = \mathrm{d}U - \delta Q \quad .$$

  Die Freie Energie ist die Differenz aus der Inneren Energie und der zugeführten Wärme. Die am System geleistete Arbeit δW geht bei isothermer Prozeßführung über in Innere Energie $\mathrm{d}U$ und vom System an das Bad abgegebene Wärme $(-\delta Q)$.

- **Enthalpie** $H = H(\sigma, P)$
  Wiederum geben wir das totale Differential an:

$$\mathrm{d}H = \tau\mathrm{d}\sigma + V\mathrm{d}p = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) \quad .$$

  Es wird angenommen, daß dem System aus dem Bad die Wärmeenergie $\delta Q = \tau\mathrm{d}\sigma$ zugeführt wird (Heizung). Diese führt wegen

$$\delta Q = \mathrm{d}U - \delta W$$

  zur Erhöhung der Inneren Energie um $\mathrm{d}U$ und zur Abgabe von Arbeit $(-\delta W)$, d.h. zur Expansion des Kolbens. Wird diese Expansion gegen den äußeren Luftdruck p ausgeführt, so muß diese vom System geleistete Arbeit auch teilweise dazu aufgewendet werden, um die äußere Luft zu verdrängen und den Raum zu schaffen, in den sich das System ausbreiten kann. Diese Arbeit ist aber nicht einsetzbar, um eine Maschine anzutreiben.

  Jetzt wird isobare Prozeßführung betrachtet: der Durck sei innerhalb und außerhalb des Systems konstant. Die vom System geleistete Arbeit $(-\delta W)$ teilt sich dann auf in eine effektiv abgreifbare Arbeit $(-\delta W')$ und die zur Verdrängung der äußeren Luft notwendige Arbeit $p\mathrm{d}V = \mathrm{d}(pV)$:

$$\begin{aligned} -\delta W &= -\delta W' + \mathrm{d}(pV) \\ \delta W' &= \delta W + \mathrm{d}(pV) \\ \delta W' &= \mathrm{d}U - \delta Q + \mathrm{d}(pV) \\ \delta W' &= \mathrm{d}(U + pV) - \delta Q = \mathrm{d}H - \delta Q \\ \delta Q &= \mathrm{d}H - \delta W' \quad . \end{aligned}$$

  Dabei bezeichnet δQ die dem System zugeführte Wärme; $\delta W'$ ist die vom System effektiv abgegebene Arbeit. Somit spielt H bei isobarer Prozeßführung gerade die Rolle, die F bei isothermer Prozeßführung zukommt.

8.6 Partielle Ableitungen der thermodynamischen Potentiale und Maxwell-Relationen

Aus den totalen Differentialen der thermodynamischen Potentiale lassen sich unmittelbar eine Reihe wichtiger thermodynamischer Größen ablesen. Setzen wir Differenzierbarkeit bis zur 2. Ordnung voraus, können eine Vielzahl sogenannter Maxwell-Relationen gebildet werden. Wir fassen die wichtigsten in Abbildung 8.1 tabellarisch zusammen.

Als beliebte Merkhilfe wird häufig das *Guggenheim-Schema* benutzt (siehe Abb. 8.2).

Potential	totales Differential	partielle Ableitungen	MAXWELL-Relationen
$U(\sigma, N, V)$	$\mathrm{d}U = \tau\,\mathrm{d}\sigma + \mu\,\mathrm{d}N - p\,\mathrm{d}V$	$\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{N,V}$ $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\sigma,V}$ $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma,N}$	$\left(\frac{\partial \tau}{\partial V}\right)_{\sigma,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial \sigma}\right)_{N,V}$ $\left(\frac{\partial \tau}{\partial N}\right)_{\sigma,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \sigma}\right)_{N,V}$ $\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{\sigma,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{\sigma,V}$
$H(\sigma, N, p)$	$\mathrm{d}H = \tau\,\mathrm{d}\sigma + \mu\,\mathrm{d}N + V\,\mathrm{d}p$	$\tau = \left(\frac{\partial H}{\partial \sigma}\right)_{N,p}$ $\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{\sigma,p}$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{\sigma,N}$	$\left(\frac{\partial \tau}{\partial N}\right)_{\sigma,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \sigma}\right)_{N,p}$ $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{\sigma,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{\sigma,p}$ $\left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_{N,p} = \left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_{\sigma,N}$
$F(\tau, N, V)$	$\mathrm{d}F = -\sigma\,\mathrm{d}\tau + \mu\,\mathrm{d}N - p\,\mathrm{d}V$	$\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{N,V}$ $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\tau,V}$ $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau,N}$	$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{\tau,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial \tau}\right)_{N,V}$ $\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{\tau,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{\tau,V}$ $\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{\tau,N}$
$G(\tau, N, p)$	$\mathrm{d}G = -\sigma\,\mathrm{d}\tau + \mu\,\mathrm{d}N + V\,\mathrm{d}p$	$\sigma = -\left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{N,p}$ $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\tau,p}$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{\tau,N}$	$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{\tau,p} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial \tau}\right)_{N,p}$ $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{\tau,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{\tau,p}$ $\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_{N,p} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{\tau,N}$
$J(\tau, \mu, V)$	$\mathrm{d}J = -\sigma\,\mathrm{d}\tau - N\,\mathrm{d}\mu - p\,\mathrm{d}V$	$\sigma = -\left(\frac{\partial J}{\partial \tau}\right)_{\mu,V}$ $N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{\tau,V}$ $p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\tau,\mu}$	$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu}\right)_{\tau,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial \tau}\right)_{\mu,V}$ $\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{\tau,\mu} = \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{\tau,V}$ $\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{\mu,V} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{\tau,\mu}$

Abbildung 8.1: Partielle Ableitungen thermodynamischer Potentiale und MAXWELL-Relationen

S	U	V
$-H$		F
p	G	T

Abbildung 8.2: Das Guggenheim-Quadrat als Merkhilfe für die thermodynamischen Potentiale und ihre abhängigen Variablen.

Die thermodynamische Potentiale sind dabei jeweils von ihren abhängigen Variablen umgeben (wobei σ und τ durch S bzw T ersetzt worden sind). J und N werden hierbei allerdings nicht betrachtet. Auch die Maxwell-Relationen lassen sich ablesen: Die beiden Variablen einer Seite bilden dann eine Seite der Relation und die beiden gegenüberliegenden die andere. Für das Guggenheim-Quadrat selber gibt es noch diverse Merksprüche, die der interessierte Leser sich allerdings selber raussuchen möge. Eine Verallgemeinerung dieses Schemas findet sich in Anhang C.

8.7 Gibbs-Helmholtz-Differentialgleichungen

Die Umrechnung von thermodynamischen Potentialen ineinander ist eine wichtige Grundaufgabe. Die Anwendung der Definitionen reicht nicht immer aus, da auch die kanonischen Variablen ersetzt werden müssen. Wir betrachten das Vorgehen exemplarisch: $G(\tau, N, p)$ ist gesucht, $U(\sigma, N, V)$ ist bekannt.

Anwendung der Definition von G liefert

$$G = U(\sigma, N, V) - \Big(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\Big)_{N,V}\sigma - \Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_{\sigma,N}V = G(\sigma, N, V).$$

$G(\sigma, N, V)$ ist aber noch kein thermodynamisches Potential. Deshalb benutzen wir

$$\tau(\sigma, N, V) = \Big(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\Big)_{N,V}, \qquad p(\sigma, N, V) = -\Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_{\sigma,N}$$

und lösen diese beiden Gleichungen nach

$$\sigma(\tau, N, p) \qquad \text{und} \qquad V(\tau, N, p)$$

auf und berechnen somit

$$G\big(\sigma(\tau, N, p),\, N,\, V(\tau, N, p)\big) = G(\tau, N, p).$$

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Legendre-Transformation als Differentialgleichung aufzufassen und diese zu lösen. Für praktische Anwendungen sind die Transformationen

$$U = F - \Big(\frac{\partial F}{\partial \tau}\Big)_{V,N}\tau \qquad \text{(Helmholtz-Gleichung)}$$

und

$$H = G - \Big(\frac{\partial G}{\partial \tau}\Big)_{p,N}\tau \qquad \text{(Gibbs-Gleichung)}$$

von Bedeutung. Sind $F(\tau, N, V)$ und $G(\tau, N, p)$ bekannt, können $U(\tau, N, V)$ und $H(\tau, N, p)$ unmittelbar und $U(\sigma, N, V)$ und $H(\sigma, N, p)$ nach der oben angegebenen Methode bestimmt werden.

Sind $U(\tau, N, V)$ und $H(\tau, N, p)$ bekannt, können aus der HELMHOLTZ- bzw. GIBBS-Gleichung die Potentiale $F(\tau, N, V)$ und $G(\tau, N, p)$ durch Integration gefunden werden. Wir formen zunächst um zu

$$\frac{U}{\tau^2} = \frac{F}{\tau^2} - \frac{1}{\tau}\Big(\frac{\partial F}{\partial \tau}\Big)_{V,N} = -\frac{\partial}{\partial \tau}\Big(\frac{F}{\tau}\Big)_{V,N},$$
$$\frac{H}{\tau^2} = \frac{G}{\tau^2} - \frac{1}{\tau}\Big(\frac{\partial G}{\partial \tau}\Big)_{p,N} = -\frac{\partial}{\partial \tau}\Big(\frac{G}{\tau}\Big)_{p,N}.$$

Integration liefert

$$\frac{F(\tau, N, V)}{\tau} = -\int \frac{U(\tau, N, V)}{\tau^2}\mathrm{d}\tau + \sigma_1(N, V),$$
$$\frac{G(\tau, N, p)}{\tau} = -\int \frac{H(\tau, N, p)}{\tau^2}\mathrm{d}\tau + \sigma_2(N, p),$$

wobei die beliebigen Funktionen σ_1 und σ_2 als Integrationskonstanten auftreten. Es ist auch nicht verwunderlich, daß F und G nicht vollständig berechnet werden können, da wir von $U(\tau, N, V)$ und $H(\tau, N, p)$ ausgegangen sind. In diesen Variablen sind U und H aber keine thermodynamischen Potentiale und bereits mit einem Informationsdefizit behaftet.

8.8 Thermodynamische Potentiale und Zustandssumme

In den Abschnitten 6.6 bzw. 6.4 wurden die Zustandssumme

$$Z = \sum_l e^{-\frac{U_l}{\tau}}$$

und die Große Zustandssumme

$$Z_{\mathrm{G}} = \sum_N \sum_l e^{\frac{N\mu - U_l(N)}{\tau}}$$

eingeführt.

In Z ist über alle Quantenzustände l des Systems bei fester Teilchenzahl zu summieren; bei Z_{G} zusätzlich über alle möglichen Teilchenzahlen des Systems. Wenn ein Energieniveau U_a entartet ist, das heißt wenn es zum Eigenwert U_a mehrere Eigenfunktionen (g_a Stück) gibt, dann ist der Term $e^{-\frac{U_a}{\tau}}$ in der Zustandssumme g_a-mal zu addieren. Man kann somit auch schreiben

$$Z = \sum_a g_a\, e^{-\frac{U_a}{\tau}},$$

wobei a alle Energieniveaus durchzählt und g_a die entsprechende Entartung ist.

Entsprechend gilt für die Große Zustandssumme

$$Z_{\mathrm{G}} = \sum_N \sum_a g_a(N)\, e^{\frac{N\mu - U_a(n)}{\tau}}.$$

Thermodynamische Mittelwerte können aus Z und Z_{G} direkt, gegebenenfalls durch Differentiation, berechnet werden. Für die Innere Energie gilt

$$U = -\partial_\beta \ln Z = \tau^2 \partial_\tau \ln Z$$

sowie

$$U = (\mu\tau\partial_\mu - \partial_\beta)\ln Z_{\mathrm{G}} = \mu N + \tau^2\partial_\tau \ln Z_{\mathrm{G}}$$

mit $\beta = \frac{1}{\tau}$, $U = \langle U_l \rangle$, $N = \langle N \rangle$.

Nun läßt sich ein Zusammenhang auch zu anderen thermodynamischen Größen herstellen. Besonders wichtig (da angepaßt) sind die Freie Energie F und das Großkanonische Potential J.

Behauptung

Es gilt

$$F = -\tau \ln Z$$

und

$$J = -\tau \ln Z_{\mathrm{G}}.$$

Beweis:

(a) Wir beweisen zunächst die Beziehung für die Freie Energie. Wir benutzen dazu die Helmholtz-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\Big(\frac{F}{\tau}\Big)_{V,N} = -\frac{U}{\tau^2}$$

und die bekannte Beziehung

$$U = \tau^2 \frac{\partial}{\partial\tau} \ln Z.$$

Somit gilt

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\Big(\frac{F}{\tau}\Big)_{V,N} = -\frac{\partial}{\partial\tau} \ln Z,$$

woraus

$$F(\tau, N, V) = -\tau \ln Z + \alpha(N, V)\,\tau$$

folgt. Wir fordern nun, daß für $\tau \to 0$ das System den niedrigsten Zustand ϵ_0 mit der Entartung g_0 einnimmt und die Entropie sich auf $\ln g_0$ reduziert. Dann gilt

$$\begin{aligned} Z \quad &\longrightarrow \quad g_0\, e^{-\frac{\epsilon_0}{\tau}} \qquad \text{und} \\ \sigma = -\Big(\frac{\partial F}{\partial\tau}\Big)_{V,N} \quad &\longrightarrow \quad \frac{\partial}{\partial\tau}(\tau \ln g_0 - \epsilon_0 - \alpha\,\tau) \;\stackrel{!}{=}\; \ln g_0. \end{aligned}$$

Somit muß $\alpha \equiv 0$ gelten, und wir erhalten

$$F = -\tau \ln Z.$$

(b) Der Großkanonische Zusammenhang ist analog zu beweisen. Wir gehen von

$$J = U - \mu N - \tau\,\sigma$$

aus. Wegen

$$\sigma = -\Big(\frac{\partial J}{\partial\tau}\Big)_{\mu,V}$$

folgt

$$J - \tau\Big(\frac{\partial J}{\partial \tau}\Big)_{\mu,V} = U - \mu N = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z_{\mathrm{G}}.$$

Die linke Seite fassen wir zusammen zu

$$-\tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau}\Big(\frac{J}{\tau}\Big)_{\mu,V} = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z_{\mathrm{G}},$$

woraus

$$J = -\tau \ln Z_{\mathrm{G}}$$

folgt. Die Integrationskonstante ist wiederum Null zu setzen. □

Beliebige andere Potentiale lassen sich ebenfalls aus Z oder Z_{G} berechnen.

8.9 Kalorische und thermische Zustandsgleichungen

Zwei aus der GIBBS-Fundamentalgleichung folgende Gleichungen haben besondere praktische Bedeutung und erhielten spezielle Namen.

Wegen

$$\mathrm{d}U = \tau\,\mathrm{d}\sigma + \mu\,\mathrm{d}N - p\,\mathrm{d}V$$

gilt bekanntlich

$$\frac{1}{\tau} = \Big(\frac{\partial \sigma(U,N,V)}{\partial U}\Big)_{N,V} \qquad (\star)$$

sowie

$$p = -\Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_{\sigma,N} = \tau\,\Big(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\Big)_{U,N}. \qquad (\star\star)$$

Schreibt man Gleichung ($\star$) als

$$U = U(\tau, N, V)$$

heißt sie *kalorische* Zustandsgleichung.

Setzt man in Gleichung ($\star\star$), die zunächst die Abhängigkeiten

$$p = p(\tau, U, N, V)$$

besitzt, die kalorische Zustandsgleichung ein, so folgt

$$p = p(\tau, N, V),$$

die *thermische* Zustandsgleichung genannt wird.

Die kalorische und die thermische Zustandsgleichung sind nicht unabhängig voneinander. Die GIBBS-Fundamentalgleichung liefert bei $N = \mathrm{const}$

$$\Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_{\tau} = \tau\,\Big(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\Big)_{\tau} - p \quad .$$

Wegen

$$\Big(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\Big)_{\tau} = \Big(\frac{\partial p}{\partial \tau}\Big)_{V}$$

folgt

$$\Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_{\tau} = \tau\,\Big(\frac{\partial p}{\partial \tau}\Big)_{V} - p \quad .$$

9 Kreisprozesse und die absolute Temperatur

Im Abschnitt 4.3 hatten wir die fundamentale Temperatur τ definiert durch

$$\tau = \Big(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\Big)^{-1}_{N,V} = \Big(\frac{\partial U}{\partial\sigma}\Big)_{N,V}.$$

Wenn τ gemessen werden soll, sind σ und U zu analysieren. Ein „Thermometer“ als geeichtes Meßgerät für τ ist bisher noch nicht eingeführt worden. Dazu eignet sich aber ein CARNOT-Kreisprozeß.

9.1 CARNOT-Kreisprozeß

Definition

Wir definieren die absolute Temperatur T und die herkömmliche Entropie S über

$$T = \frac{\tau}{k_\mathrm{B}},$$
$$S = k_\mathrm{B}\sigma.$$

k_B ist eine noch zu bestimmende Konstante, die wir BOLTZMANN-Konstante nennen.

Was ist ein reversibler Prozeß?

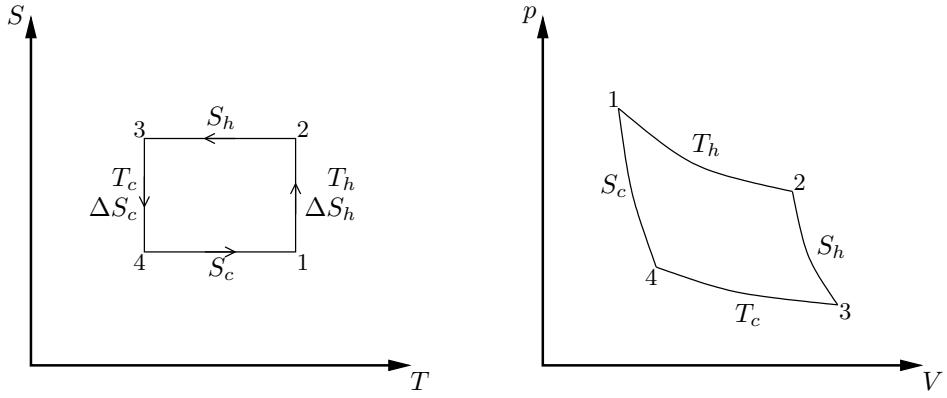
→ Eine Prozeßführung ist dann reversibel, wenn die Zustandsaenderung im System rueckfuehrbar und auch in der Umgebung der Anfangszustand wieder einstellbar ist. Die Zwischenzustaende muessen dazu Gleichgewichtszustaende sein, bzw. duerfen nur infinitesimal vom Gleichgewicht abweichen.
Die thermodynamischen Zustandsgroeßen sind bei reversibler Prozeßführung zu jedem Zwischenschritt immer wohl definiert und die Prozeßfuehrung somit umkehrbar.

Eine Prozeßführung ist genau dann irreversibel, wenn als Zwischenzustaende Nicht-Gleichgewichtszustaende auftreten. Im thermodynamischen Sinne ist nicht im einzelnen bekannt, was bei der Prozessfuehrung passiert.

Ein System steht im thermischen Kontakt mit zwei Reservoirs und es besteht mechanischer Kontakt zum System. Die Prozeßführung sei reversibel. Dann gilt

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V = \delta Q + \delta W,$$
$$\text{bzw.} \qquad \delta Q = T\,\mathrm{d}S, \quad \delta W = -p\,\mathrm{d}V.$$

Der Kreisprozeß wird in vier Schritten ausgeführt, die sich im p-V-Diagramm oder S-T-Diagramm wie folgt darstellen lassen:



$1 \longrightarrow 2$: Isotherme Expansion bei T_h.
Die Wärmemenge Q_h fließt vom Reservoir T_h zum System.
Da $\delta Q_h = T_h \, \mathrm{d}S$ gilt, ergibt sich die Entropieänderung

$$\int_1^2 \mathrm{d}S = \frac{1}{T_h} \int_1^2 \delta Q_h = \frac{Q_h}{T_h} \quad \text{mit} \quad Q_h > 0.$$

$2 \longrightarrow 3$: Expansion bei konstanter Entropie S_h (sogenannte *adiabatische* Expansion).

$3 \longrightarrow 4$: Isotherme Kompression bei T_c.
Es fließt Wärme vom System ins Reservoir: $\delta Q_c = T_c \, \mathrm{d}S$
Dies geht einher mit der Entropieänderung

$$\int_3^4 \mathrm{d}S = \frac{1}{T_c} \int_3^4 \delta Q_c = \frac{Q_c}{T_c} \quad \text{mit} \quad Q_c < 0.$$

$4 \longrightarrow 1$: Kompression bei konstanter Entropie S_c (sogenannte *adiabatische* Kompression).

Die Gesamtentropieänderung ist Null, so daß

$$\oint \mathrm{d}S = \int_1^2 \mathrm{d}S + \int_3^4 \mathrm{d}S = 0 = \frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c}$$

gilt. Folglich erhält man

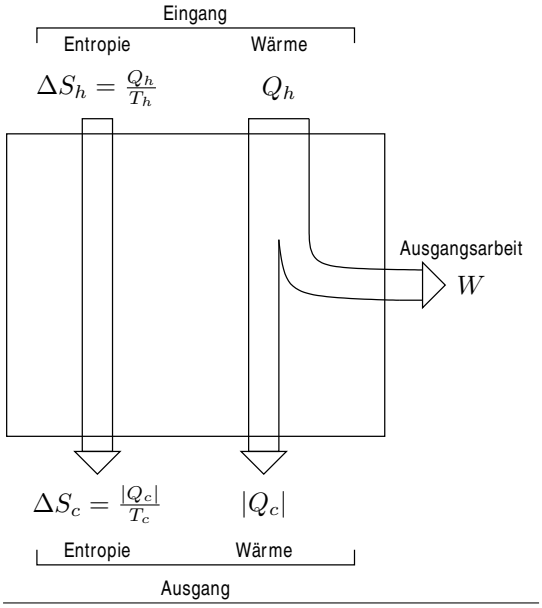
$$\frac{T_h}{T_c} = \frac{Q_h}{-Q_c} = \frac{Q_h}{|Q_c|}.$$

Diese Beziehung benutzen wir nun, um die Temperatur T zu eichen. Q_h und Q_c sind der experimentellen Bestimmung zugänglich. Definiert man einen Temperaturwert, zum Beispiel T_c, kann man nach obiger Beziehung den anderen ausrechnen.

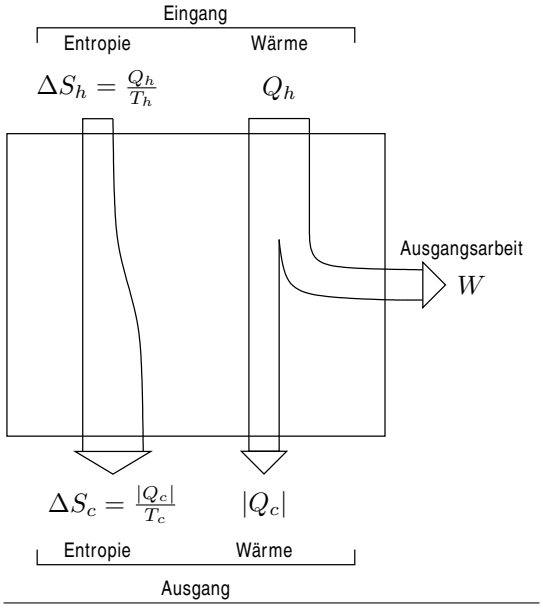
1954 wurde folgende Übereinkunft getroffen:

> *Der Tripelpunkt von Wasser wird auf*
>
> $$T_\mathrm{t} = 273,16 \text{ K}$$
>
> *festgesetzt.*

Als Tripelpunkt des Wassers bezeichnet man die einzige Temperatur und den einzigen Druck, bei denen Wasser, Eis und Wasserdampf gemeinsam existieren. Damit ist die absolute Temperaturskala festgelegt.



(a) *reversibel:* Entropie kann sich in der Anlage nicht anhäufen. Sie muß über $|Q_c|$ abgeführt werden. Ohne $|Q_c|$ = Verlust geht es nicht!



(b) *irreversibel:* In der Anlage wird zusätzliche Entropie produziert durch irreversible Prozesse, die abgeführt werden muß.

Abbildung 9.1: Reversibler und irreversibler CARNOT-Prozeß als Wärmekraftmaschine (schematisch)

Der Proportionalitätsfaktor k_B zwischen der fundamentalen und absoluten (KELVIN-)Temperatur ist die BOLTZMANN-Konstante. Ihr experimentell bestimmter Wert ist derzeit

$$k_\mathrm{B} = (1,380\,662 \pm 0,000\,044) \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}}.$$

Diese Konstante wird mit Hilfe von bestimmten Modellsystemen festgesetzt, deren Struktur einfach genug ist, um daraus die Energieverteilung der Quantenzustände und mit dieser wiederum die Entropie als Funktion der Energie $\sigma = \sigma(U)$ zu berechnen, um schließlich auf

$$k_\mathrm{B} = \frac{\tau}{T} = \frac{1}{T}\Big(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\Big)^{-1}_{N,V}$$

zu kommen.

9.2 CARNOT-Prozeß als Wärmekraftmaschine

Bei der oben angegebenen Prozeßführung (vgl. Abbildung 9.1) arbeitet die CARNOT-Maschine als Wärmekraftmaschine: *Wärme wird in Arbeit* umgewandelt. Die während eines Zyklus eines reversiblen Prozesses erzeugte Arbeit ist die Differenz aus der zugeführten Wärme Q_h und der abgeführten Wärme $|Q_c|$. Hier gilt $Q_h > 0$, $Q_c < 0$ und $W < 0$. Nach dem ersten Hauptsatz ist

$$-W = Q_h + Q_c = \Big(1 - \frac{T_c}{T_h}\Big)Q_h.$$

Der CARNOT-Wirkungsgrad η_rev ist das Verhältnis der erzeugten Arbeit ($|W| = -W$) zur zugeführten Wärme Q_h:

$$\eta_\mathrm{rev} = \frac{|W|}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

Der reversible Wirkungsgrad η_{rev} ist der günstigste erreichbare Wert. Bei irreversibler Prozeßführung wird bei einem Zyklus Entropie erzeugt, die abgeführt werden muß, denn sie kann sich ja nicht unbegrenzt in der Maschine anhäufen. Somit gilt dann $\Delta S_c > \Delta S_h$

$$\begin{aligned} & \frac{|Q_c|}{T_c} > \frac{Q_h}{T_h} \\ \Longrightarrow \quad & |Q_c| > \frac{T_c}{T_h} Q_h \\ \rightsquigarrow \quad & |W| = Q_h - |Q_c| < \Big(1 - \frac{T_c}{T_h}\Big) Q_h \\ \rightsquigarrow \quad & \eta_{\text{irr}} = \frac{|W|}{Q_h} < 1 - \frac{T_c}{T_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}. \end{aligned}$$

Jede Wärmekraftmaschine muß bei niedriger Temperatur auftretende Verlustwärme schließlich an die Umgebung abgeben, so daß gewöhnlich

$$T_c \approx 300 \text{ K}$$

gilt. Bei Dampfturbinen ist $T_h \approx 600$ K. Höhere Temperaturen beschleunigen Korrosion, so daß

$$\begin{aligned} \eta_{\text{rev}} &\approx 50\%, \\ \eta_{\text{irr}} &\approx 40\% \end{aligned}$$

gilt. $\eta \longrightarrow 1$ für $\frac{T_h}{T_c} \longrightarrow \infty$ ist praktisch nicht machbar.

9.3 CARNOT-Prozeß als Kältemaschine oder Wärmepumpe

Kältemaschinen und Wärmepumpen *verbrauchen Arbeit, um Wärme von einer niedrigen Temperatur auf eine höhere Temperatur* zu bringen. Bei reversibler Prozeßführung kann der Arbeitsgang der Wärmekraftmaschine einfach umgekehrt werden, da innerhalb der Anlage keine Entropie erzeugt wird (vgl. Abb. 9.1).

Das hier interessierende Energieverhältnis ist nicht der thermische Wirkungsgrad η, sondern zum einen der *Kühlkoeffizient* $\gamma = \frac{|Q_c|}{W}$, als Verhältnis der bei niedriger Temperatur entnommenen Wärme Q_c zu verbrauchter Arbeit W. Zum anderen ist der Heizkoeffizient $\delta = \frac{|Q_h|}{W}$ als Verhältnis der ins heiße Bad abgegebenen Wärme $|Q_h|$ zur verbrauchten Arbeit W von Interesse. Für letztere gilt nach dem ersten Hauptsatz

$$W = -Q_h - Q_c = \Big(\frac{T_h}{T_c} - 1\Big) Q_c = \frac{T_h - T_c}{T_c} Q_c$$

bzw.

$$W = -Q_h - Q_c = -Q_h + \frac{T_c}{T_h} Q_h = \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right)(-Q_h) = \frac{T_h - T_c}{T_c}(-Q_h) \quad .$$

Hier gilt offensichtlich $W > 0$, $Q_c > 0$, $Q_h < 0$. Bei reversiblem Arbeitsgang folgt der CARNOT-Kühlkoeffizient

$$\gamma_{\text{rev}} = \frac{T_c}{T_h - T_c},$$

der sowohl kleiner als 1 als auch größer als 1 sein kann bzw. der CARNOT-Heizkoeffizient

$$\delta_{\text{rev}} = \frac{T_h}{T_h - T_c},$$

der größer als 1 ist. Die manchmal geprägte Aussage, der Wirkungsgrad einer Kältemaschine oder einer Wärmepumpe sei größer als 1, ist in diesem Sinne zu verstehen. Es handelt sich eigentlich nicht um einen Wirkungsgrad, sondern um einen Kühlkoeffizienten bzw. Heizkoeffizienten.

10 Fermionen, Bosonen und klassische Teilchen

Im Abschnitt 6 wurde die Wahrscheinlichkeit $P(N, U_l, l)$ ausgerechnet, die angibt, mit welcher Erwartung das System aus N Teilchen im Quantenzustand l bei der Energie U_l anzutreffen ist, wenn es thermisch und diffusiv an ein Bad gekoppelt wird. Es galt

$$P(N, U_l, l) = \frac{e^{\frac{N\mu - U_l}{\tau}}}{Z_\mathrm{G}}$$

mit der Großen Zustandssumme

$$Z_\mathrm{G} = \sum_N \sum_l e^{\frac{N\mu - U_l}{\tau}},$$

bzw. ausgedrückt mit ρ_a (Entartung des Niveaus U_a)

$$W(N, U_a) = \frac{\rho_a e^{\frac{N\mu - U_a}{\tau}}}{Z_\mathrm{G}}$$

mit

$$Z_\mathrm{G} = \sum_N \sum_a \rho_a e^{\frac{N\mu - U_a}{\tau}}.$$

Thermodynamische Größen (Mittelwerte über alle Zustände) waren damit leicht ableitbar, wie

$$\begin{aligned} & & \langle N \rangle &= \tau\, \partial_\mu \ln Z_\mathrm{G} \\ \text{oder} & & U = \langle U_l \rangle &= (\mu\tau\, \partial_\mu - \partial_\beta) \ln Z_\mathrm{G}, \\ \text{mit} & & \beta &= \frac{1}{\tau}. \end{aligned}$$

In Abschnitt 8 kamen weitere Beziehungen hinzu:

$$\begin{aligned} F &= -\tau \ln Z \\ J &= -\tau \ln Z_\mathrm{G} \end{aligned}$$

Der spezielle Teilchencharakter wurde noch nicht berücksichtigt. Dazu wird der Begriff des Energiezustandes verwendet.

Energiezustand: Wenn ein Energieniveau nicht entartet ist, stimmen Energieniveau und Energiezustand überein. Es gibt **genau einen** nichtentarteten Eigenwert (Energieniveau) und die entsprechende Eigenfunktion (Energiezustand).

Wenn ein Energieniveau ρ_a-fach entartet ist, gibt es zum entsprechenden Eigenwert (Energieniveau) ρ_a Eigenlösungen (ρ_a Energiezustände). Jeder Energiezustand ist durch seine Quantenzahl bzw. einen Satz von Quantenzahlen bestimmt.

Folgende Teilchen sind grundsätzlich zu unterscheiden:

Fermionen: Ein Energiezustand kann mit keinem oder einem Teilchen der gleichen Sorte besetzt sein (Pauli-Prinzip). Fermionen der gleichen Sorte sind ununterscheidbar.

Beispiele sind Elektronen und andere Teilchen mit halbzahligem Spin.

Bosonen: Ein Energiezustand kann mit jeder ganzzahligen Anzahl von Teilchen der gleichen Sorte einschließlich Null besetzt sein. Bosonen der gleichen Sorte sind ununterscheidbar.

Beispiele sind Photonen, Phononen, He^4-Atome und andere Teilchen mit ganzzahligem Spin.

Klassische Teilchen: Bei sehr geringer Besetzungswahrscheinlichkeit eines Energiezustandes spielt es keine Rolle, ob Besetzungen mit $N = 2, 3, \ldots$ Teilchen ausgeschlossen sind. Dieser Bereich ist der klassische Grenzfall. Er ist für Bosonen und Fermionen gleich.

Im weiteren wird nun die mittlere thermische Besetzung eines Energiezustandes bei Systemen aus Fermionen oder Bosonen berechnet. Dazu wird eine Großkanonische Gesamtheit betrachtet. Ein Energiezustand wird anvisiert und untersucht, wie groß der Mittelwert der Besetzungszahl dieses Energiezustandes ist.

10.1 FERMI-DIRAC-Verteilungsfunktion

Das System, das gerade aus dem anvisierten Energiezustand besteht, kann von einem Fermion oder nicht besetzt sein. Dies ist die Eigenschaft, die ein Fermion definiert. Dieses System wird thermisch und diffusiv an ein Reservoir gekoppelt.

Bemerkung:

Ein reales System kann aus sehr vielen Fermionen bestehen, aber es ist legitim (und einfach), das System in der oben angegebenen Weise zu betrachten. Alle möglichen anderen Energiezustände des realen Systems ordnet man einfach dem Reservoir zu.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die mittlere Besetzungszahl des Energiezustandes auszurechnen. Hier verwenden wir die Große Zustandssumme.

Die Große Zustandssumme definiert durch

$$Z_{\mathrm{G}} = \sum_N \sum_l e^{\frac{N\mu - U_l}{\tau}}$$

ergibt sich durch Summation über $N = 0$ (nicht besetzter Energiezustand) und $N = 1$ (mit einem Fermion besetzter Energiezustand). Wenn der Energiezustand nicht besetzt ist, ist auch die Energie des Systems zu Null anzunehmen. So folgt

$$Z_{\mathrm{G}} = \sum_{N=0}^{1} \sum_l e^{\frac{N\mu - U_l}{\tau}} = 1 + e^{\frac{\mu - \epsilon}{\tau}}.$$

Die Energie des besetzten Zustandes sei ϵ. Ist der Zustand nicht besetzt, ist auch die Systemenergie null. Man kann ϵ auch als rechnerischen Energiewert auffassen und dann $N\epsilon$ als die Systemenergie anschreiben.

Bemerkung:

In Z_{G} ist über alle Zustände des Systems zu summieren. Es ist also hier nicht etwa

eine Doppelsumme folgender Form zu bilden:

$$\begin{aligned}\sum_{N=0}^{1}\sum_{l=0}^{1} e^{\frac{N\mu-U_l}{\tau}} &= \sum_{N=0}^{1}\left(e^{\frac{N\mu-U_0}{\tau}} + e^{\frac{N\mu-U_1}{\tau}}\right)\\ &= e^{-\frac{U_0}{\tau}} + e^{-\frac{U_1}{\tau}} + e^{\frac{\mu-U_0}{\tau}} + e^{\frac{\mu-U_1}{\tau}}\\ &= e^0 + \underbrace{e^{-\frac{\epsilon}{\tau}} + e^{\frac{\mu-0}{\tau}}} + e^{\frac{\mu-\epsilon}{\tau}}\end{aligned}$$

Die mittleren Terme gibt es nicht, da es keinen Zustand der Energie ϵ ohne ein Teilchen $\left(e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}\right)$ und keinen Zustand mit einem Teilchen bei der Energie Null $\left(e^{\frac{\mu}{\tau}}\right)$ gibt.

Kurz: U_l ist die jeweilige Systemenergie, nicht die Energie des Niveaus.

Die mittlere Besetzung des Energiezustandes ϵ ist allgemein (vgl. Abschnitt 6)

$$\langle N(\epsilon)\rangle = \frac{1}{Z_\mathrm{G}}\sum_N\sum_l N e^{\frac{N\mu-U_l}{\tau}} = \tau\,\partial_\mu \ln Z_\mathrm{G},$$

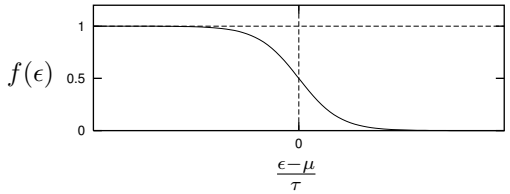
woraus hier

$$\langle N(\epsilon)\rangle = \frac{e^{\frac{\mu-\epsilon}{\tau}}}{1+e^{\frac{\mu-\epsilon}{\tau}}} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{\tau}}+1}$$

folgt.

Für den thermischen Mittelwert der Besetzung des Energiezustandes $\langle N(\epsilon)\rangle$ ist das Symbol $f(\epsilon)$ und die Bezeichnung Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion

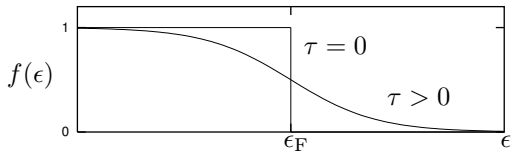
$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{\tau}}+1} \qquad \text{(FD)}$$



gebräuchlich.

In der Festkörperphysik sind folgende Bezeichnungen gebräuchlich. Das chemische Potential $\mu(\tau)$ wird Fermiveau genannt und $\mu(\tau=0)=\epsilon_\mathrm{F}$ als Fermienergie bezeichnet.

Obiges Diagramm mit τ als Parameter und ϵ als Abszisse wird damit in eine andere Form transformiert. Der Darstellung liegt die Vorstellung zugrunde, daß alle Energiezustände nacheinander betrachtet werden und ϵ somit die Abszisse durchläuft. Wenn die Energieniveaus dicht liegen, ergibt sich gerade das nebenstehende Bild.



10.2 Bose-Einstein-Verteilungsfunktion

Betrachtet wird wiederum ein System aus einem Energiezustand. Dieser Energiezustand kann von einer beliebigen Anzahl N von Teilchen besetzt sein. Teilchen dieser Charakteristik heißen Bosonen. Wenn er von einem Teilchen besetzt ist, beträgt seine Energie ϵ, wenn er von N Teilchen besetzt ist $N\epsilon$. Die Bosonen sind wechselwirkungsfrei.

Das System wird thermisch und diffusiv mit einem Reservoir gekoppelt. Andere mögliche Energiezustände eines realen Systems werden dem Reservoir zugeordnet. Das Reservoir soll beliebig groß

sein, so daß gegebenenfalls auch unendlich viele Bosonen aus dem Reservoir ins System diffundieren können und das Reservoir sei trotzdem noch groß gegen das System.

Die Große Zustandssumme für das System berechnet sich zu

$$Z_{\mathrm{G}} = \sum_N \sum_l e^{\frac{N\mu - U_l}{\tau}}.$$

Die N-Summation läuft über $N = 0, 1, 2, \ldots, \infty$ und die l-Summation nur über den einen Energiezustand mit $U_l = N\epsilon$ (U_l ist die Energie des Systems, nicht des Niveaus). Somit folgt

$$Z_{\mathrm{G}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{N\mu - N\epsilon}{\tau}} = \sum_{N=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu-\epsilon}{\tau}}\right)^N = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu-\epsilon}{\tau}}}$$

für $e^{\frac{\mu-\epsilon}{\tau}} < 1$, das heißt $\mu < \epsilon$, was bei allen Anwendungen erfüllt sein wird. μ kann auch negativ sein!

Die mittlere Besetzung des Energiezustandes mit dem Energieniveau ϵ ist wie gehabt

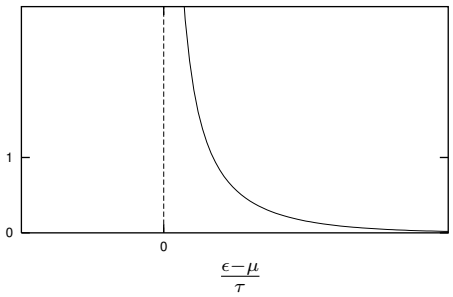
$$\langle N(\epsilon)\rangle = \tau\, \partial_\mu \ln Z_{\mathrm{G}}.$$

Es wird wiederum $\langle N(\epsilon)\rangle = f(\epsilon)$ eingeführt, und man erhält

$$f(\epsilon) = \tau \frac{\frac{1}{\tau} e^{\frac{\mu-\epsilon}{\tau}}}{1 - e^{\frac{\mu-\epsilon}{\tau}}}$$

oder die als Bose-Einstein-*Verteilung* bezeichnete Relation

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{\tau}} - 1}. \qquad \text{(BE)}$$



10.3 Klassische Verteilungsfunktion

$f(\epsilon)$ ist die mittlere Besetzung eines Energiezustandes bei der Energie (Energieniveau) ϵ. Dabei ist ϵ die Energie eines Zustandes, der von einem Teilchen besetzt ist, bzw. $N\epsilon$ ist die Energie eines Zustandes, der von N Teilchen (einschließlich $N = 0$) besetzt ist. Wichtigstes Beispiel ist das Ideale Gas.

Im klassischen Bereich gilt

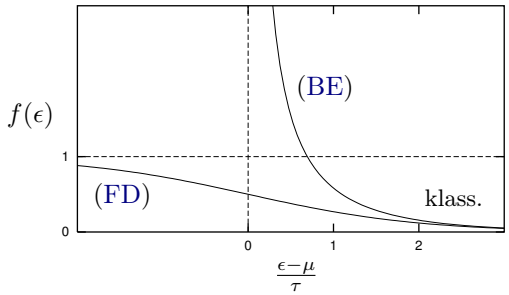
$$f(\epsilon) \ll 1,$$

das heißt die mittlere Besetzung eines Energiezustandes der Energie ϵ ist viel kleiner als 1. Sowohl (FD) als auch (BE) liefern dann

$$e^{\frac{\epsilon-\mu}{\tau}} \gg 1 \qquad \text{bzw.} \qquad \epsilon - \mu > \tau$$

und somit die klassische Verteilungsfunktion, die auch Boltzmann-Verteilung genannt wird:

$$f(\epsilon) = e^{\frac{\mu-\epsilon}{\tau}}$$



10.4 Zustandssumme Z für ein N-Teilchensystem mit beliebiger Anzahl von Ein-Teilchen-Energiezuständen

Im Unterschied zu den vorhergehenden Abschnitten betrachten wir jetzt als System nicht einen einzelnen Energiezustand sondern eine beliebige Anzahl von Energiezuständen, die von N Teilchen bevölkert werden können. Die allgemeine Form der Zustandssumme bleibt unverändert:

$$Z = \sum_l e^{-\frac{U_l(N)}{\tau}}$$

Nun ist $U_l(N) = \sum_i N_i \epsilon_i$ die Systemenergie eines Zustandes l bei N Teilchen. ϵ_i sind die Energiezustände, die ein Teilchen annehmen kann. Die Teilchen seien wechselwirkungsfrei, so daß die ϵ_i von der tatsächlichen Teilchenzahl im System nicht beeinflußt werden. Die ϵ_i markieren Energiezustände eines Ein-Teilchen-Systems und sie sind damit nicht entartet. D.h. verschiedene Zustände haben im konrekten Fall einen verschieden Index i. Allerdings können bei verschiedenem Index i die Energien ϵ_i durchaus gleich sein.

Es muß gelten

$$\sum_i N_i = N.$$

Es gibt nicht nur einen Zahlensatz $\{N_i\}$, der summiert gerade N ergibt, sondern mehrere. Diese verschiedenen Zahlensätze sollen durch den oberen Index (ν) bezeichnet werden:

$$\sum_i N_i^{(\nu)} = N.$$

$N_i^{(\nu)}$ ist die Anzahl der Teilchen, die sich bei der Zerlegung (ν) im Energiezustand i befinden sollen, wenn N Teilchen im System sind. Die zu einer bestimmten Zerlegung (ν) gehörige Energie bezeichnen wir jetzt mit

$$U^{(\nu)}(N) = \sum_i N_i^{(\nu)} \epsilon_i.$$

Für verschiedene (ν) können die $U^{(\nu)}$ auch gleich sein.

Die Zustandssumme schreiben wir jetzt in der Form

$$Z = \sum_{(\nu)} g^{(\nu)}(N)\, e^{-\frac{\sum_i N_i^{(\nu)} \epsilon_i}{\tau}}.$$

Mit allen Zerlegungen (ν) werden auch alle möglichen Energiezustände $U^{(\nu)}(N)$ erfaßt, so daß die Summation über (ν) äquivalent zur ursprünglichen Summation über l ist. $g^{(\nu)}(N)$ ist die Anzahl der Mikrozustände, die bei gleicher Zerlegung (ν) durch Vertauschung der Teilchen untereinander entstehen. Somit spielt $g^{(\nu)}$ die Rolle einer Teilchenaustausch-Entartungsfunktion und ist somit für unterscheidbare und ununterscheidbare Teilchen verschieden zu behandeln.

Zunächst berechnen wir Z für N **unterscheidbare** Teilchen. Für den Zerlegungssatz $\{N_i^{(\nu)}\}$, $i = 1, 2, \ldots, m$ gibt es dann

$$g^{(\nu)}(N) = \frac{N!}{N_1^{(\nu)}!\, N_2^{(\nu)}! \cdots N_m^{(\nu)}!}$$

Möglichkeiten, sie auf die Energiezustände i unterzubringen. Somit erhalten wir

$$Z = \sum_\nu g^{(\nu)}(N)\, e^{-\frac{\sum_{i=1}^m N_i^{(\nu)} \epsilon_i}{\tau}} = \sum_\nu \frac{N!}{N_1^{(\nu)}!\, N_2^{(\nu)}! \cdots N_m^{(\nu)}!} e^{-\frac{\sum_{i=1}^m N_i^{(\nu)} \epsilon_i}{\tau}}.$$

Mit der Abkürzung

$$x_i = e^{-\frac{\epsilon_i}{\tau}}$$

kann man schreiben

$$Z = \sum_\nu \frac{N!}{N_1^{(\nu)}!\, N_2^{(\nu)}! \cdots N_m^{(\nu)}!}\, x_1^{N_1^{(\nu)}}\, x_2^{N_2^{(\nu)}} \cdots x_m^{N_m^{(\nu)}}.$$

Dies kann nun mit dem Polynomialsatz

$$(x_1 + \cdots + x_m)^N = \sum_{N_1=0}^{N} \sum_{N_2=0}^{N-N_1} \cdots \sum_{N_{m-1}=0}^{N-N_1-\cdots-N_{m-2}} \frac{N!}{N_1!\, N_2! \cdots N_m!} x_1^{N_1} x_2^{N_2} \cdots x_m^{N_m}$$

$$\text{mit} \qquad N_m = N - N_1 - N_2 - \cdots - N_{m-1}$$

umgeformt werden, da die rechte Seite jede ganzzahlige Zerlegung

$$N = N_1 + N_2 + \cdots + N_m$$

berücksichtigt. Es ist also für N unterscheidbare Teilchen

$$Z = (x_1 + x_2 + \cdots + x_m)^N = \left(\sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{\tau}} \right)^N = Z_1^N$$

mit der Ein-Teilchen-Zustandssumme

$$Z_1 = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{\tau}}.$$

Nun berechnen wir Z für den physikalisch realistischen Fall von N **ununterscheidbaren** Teilchen. Sowohl klassische Teilchen sind als ununterscheidbar zu behandeln und Quantenteilchen (Bosonen, Fermionen) ohnehin.

Bei Ununterscheidbarkeit wird

$$g^{(\nu)}(N) = 1 \quad ,$$

denn Teilchenvertauschung führt ja gerade nicht zu einem neuen Zustand. Somit folgt

$$Z = \sum_\nu e^{-\frac{\sum_{i=1}^m N_i^{(\nu)} \epsilon_i}{\tau}} \quad .$$

Ohne den Faktor $g^{(\nu)}$ ist diese Summe nicht mehr geschlossen ausführbar. Für die etwas aufwendige allgemeine Näherungsbetrachtung verweisen wir z.B. auf *A. Sommerfeld, Thermodynamik und Statistik, §37.* Wir beschränken und hier auf die Berechnung von Z für klassische Teilchen. Für diese gilt ja per Definition, daß die Besetzungswahrscheinlichkeit für einen Energiezustand sehr

gering ist, so daß $N_i = 2, 3, \ldots$ praktisch nicht auftritt. Wenn aber nur $N_i = 0$ oder $N_i = 1$ zu berücksichtigen ist, gilt $N_i! = 1$. Dann ist zu schreiben

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{(\nu)} \frac{N!}{N_1^{(\nu)}! N_2^{(\nu)}! \ldots} e^{-\frac{\sum_i N_i^{(\nu)} \epsilon_i}{\tau}}$$

und es folgt

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad . \tag{2}$$

10.5 Große Zustandssumme Z_{G} für ein Teilchensystem mit beliebiger Anzahl von Ein-Teilchen-Energiezuständen

Die Große Zustandssumme Z_G ist im Gegensatz zur Zustandssumme Z gerade für ununterscheidbare Teilchen allgemein streng ausführbar. Wir konzentrieren uns deshalb auf diesen Fall. Die allgemeine Form der Großen Zustandssumme

$$Z_{\mathrm{G}} = \sum_N \sum_l e^{\frac{N\mu - U_l(N)}{\tau}}$$

ist zu konkretisieren für Systemzustände l der Energien U_l, die sich nach

$$U_l(N) = \sum_i N_i \epsilon_i, \qquad \sum_i N_i = N$$

berechneten. Es folgt

$$Z_{\mathrm{G}} = \sum_N \sum_l e^{-\sum_i \frac{\epsilon_i - \mu}{\tau} N_i}.$$

Die Summation über alle Energiezustände l und alle Teilchen N ist nun äquivalent der Summation über alle möglichen Besetzungen jedes einzelnen Energiezustandes:

$$Z_{\mathrm{G}} = \sum_{N_1} \sum_{N_2} \cdots \quad e^{-\sum_i \frac{\epsilon_i - \mu}{\tau} N_i} = \sum_{N_1} \sum_{N_2} \cdots \quad \prod_i e^{-\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau} N_i}$$

Berücksichtigt werden in dieser Summation nur die Anzahl der Teilchen in jedem Energiezustand. Die Teilchenaustausch-Entartung tritt nicht auf bzw. ist eins. Dies berücksichtigt gerade die Ununterscheidbarkeit der Teilchen. Es treten Summanden der Form

$$\cdots e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau} N_i} \, e^{\frac{\epsilon_j - \mu}{\tau} N_j} \cdots e^{\frac{\epsilon_m - \mu}{\tau} N_m}$$

mit allen denkbaren $N_i, N_j, \ldots, N_m, \ldots$ auf.

Diese Terme werden genauso erzeugt, wenn man bildet

$$Z_{\mathrm{G}} = \prod_i \sum_{N_i} e^{-\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau} N_i}.$$

Auf diese Art werden auch alle denkbaren Terme erzeugt.

Für *Fermionen* folgt:

$$Z_{\mathrm{G}} = \prod_i \sum_{N_i=0}^{1} e^{-\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau} N_i} = \prod_i \left(1 + e^{-\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau}}\right)$$

Für *Bosonen* folgt:

$$Z_{\mathrm{G}} = \prod_i \sum_{N_i=0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau} N_i} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau}}}$$

11 Das Ideale Gas

Definition

Ein Ideales Gas ist ein System freier nicht wechselwirkender Teilchen im klassischen Bereich.

„Frei“ bedeutet eingeschlossen in einem Volumen ohne äußere Kräfte.

Um die thermodynamischen Eigenschaften zu beschreiben, ist die Konstruktion eines thermodynamischen Potentials notwendig, das wiederum aus der Zustandssumme (oder gegebenenfalls aus der Großen Zustandssumme) ableitbar ist.

Wir betrachten hier ein System konstanter Teilchenzahl ($N = \text{const}$), so daß die Zustandssumme zuständig ist.

11.1 Berechnung der Zustandssumme

Wir ignorieren zunächst das Ergebnis aus Abschnitt 10.4 und berechnen die Zustandssumme für diese konkrete Situation zur Übung noch einmal zu Fuß.

11.1.1 Zustandssumme für unterscheidbare Teilchen

Die Zustandssumme im klassischen Limit geht in das Zustandsintegral

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int \mathrm{d}p^{3N} \mathrm{d}q^{3N}\, e^{-\frac{H}{\tau}}$$

über. Die HAMILTON-Funktion für N freie Teilchen der Masse m lautet

$$H(\underline{p}, \underline{q}) = \frac{1}{2m}\underline{p}^2 = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{3N} p_i^2$$

woraus

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N}} \int \mathrm{d}p^{3N} \mathrm{d}q^{3N}\, e^{-\frac{1}{2m\tau}\sum_{i=1}^{3N} p_i^2} \\ &= \Bigg(\underbrace{\frac{1}{h^3} \int \mathrm{d}p^3 \mathrm{d}q^3\, e^{-\frac{1}{2m\tau}\sum_{i=1}^{3} p_i^2}}_{Z_1} \Bigg)^N \end{aligned}$$

folgt. In der obigen Darstellung der Hamilton-Funktion ist stillschweigend vorausgesetzt, dass die Teilchen- Koordinaten $\underline{q}$ nur in einem vorgegebenen Volumen V existieren. Alternativ können wir für die Hamilton-Funktion auch die für gewisse Betrachtungen vorteilhafte Darstellung

$$H(\underline{p}, \underline{q}) = \frac{1}{2m}\underline{p}^2 + V_R$$

benutzen, wobei das Randpotential V_R im Inneren des Volumens V null ist und auf dem Rand und ausserhalb von V unendlich. Damit sind die Teilchen in V nach wie vor frei und der Bereich ausserhalb von V ist für kein Teilchen erreichbar.

Z_1 ist die Ein-Teilchen-Zustandssumme, die sich leicht ausrechnen läßt:

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{V}{h^3}\left(\int \mathrm{d}p\, e^{-\frac{1}{2m\tau}p^2}\right)^3 \\ &= \frac{V}{h^3}\sqrt{2m\tau}^3\Bigg(\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}v\, e^{-v^2}}_{\sqrt{\pi}}\Bigg)^3 \qquad \left(v=\frac{p}{\sqrt{2m\tau}}\right) \\ &= \frac{V}{h^3}\sqrt{2m\tau}^3 = V\sqrt{\frac{2\pi m\tau}{h^2}}^3 = V\sqrt{\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}}^3 . \end{aligned}$$

Als Abkürzung wird die *Quantenkonzentration*

$$n_\mathrm{Q} = \sqrt{\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}}^3 , \qquad [n_\mathrm{Q}] = \frac{1}{\mathrm{m}^3}$$

eingeführt. Diese Größe n_Q kann auch anders ausgedrückt werden. Dazu wird die thermische DE BROGLIE-Wellenlänge

$$\lambda_\mathrm{dB} = \frac{h}{mv_t} \qquad \text{mit der thermischen Geschwindigkeit} \qquad v_t = \sqrt{\frac{2\tau}{m}}$$

benutzt. Dann folgt

$$n_\mathrm{Q} = \sqrt{\frac{\pi m^2 v_t^2}{h^2}}^3 = \sqrt{\pi}^3\frac{1}{\lambda_\mathrm{dB}^3}$$

sowie

$$Z_1 = \sqrt{\pi}^3\frac{V}{\lambda_\mathrm{dB}^3}.$$

Quantitatives Beispiel: He bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck (Bedingungen für klassisches Gas):

$$n_\mathrm{Q} \sim 10^{25}\ \mathrm{cm}^{-3}$$

Man vergleiche dies mit der tatsächlichen Konzentration

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} \approx 3\cdot 10^{19}\ \mathrm{cm}^{-3} \quad .$$

Es ist also

$$n \ll n_Q$$

bzw.

$$V_1 = \frac{V}{N} = \frac{1}{n} \gg \frac{1}{n_Q} \propto \lambda_{dB}^3 \quad .$$

Diese Ungleichung entspricht offensichtlich dem klassischen Bereich. Somit gilt schließlich

$$\begin{aligned} Z_1 &= V n_\mathrm{Q} \\ Z &= Z_1^N = (V n_\mathrm{Q})^N = Z(\tau, N, V). \end{aligned}$$

Diese Zustandssumme gibt Probleme auf. Bei der Berechnung der Mischungsentropie mußte Z für ein Gas aus gleichen Teilchen korrigiert werden, um das GIBBS-Paradoxon zu vermeiden. Wir betrachten dieses Problem noch einmal von anderer Seite. Dazu berechnen wir die Freie Energie zu

$$F(\tau, N, V) = -\tau \ln Z = -\tau \ln(V n_\mathrm{Q})^N = -\tau N \ln(V n_\mathrm{Q}).$$

Nun ist F eine extensive Größe und es muß gelten

$$F(\tau, \lambda N, \lambda V) = \lambda F(\tau, N, V).$$

Die angegebene Relation leistet dies aber nicht:

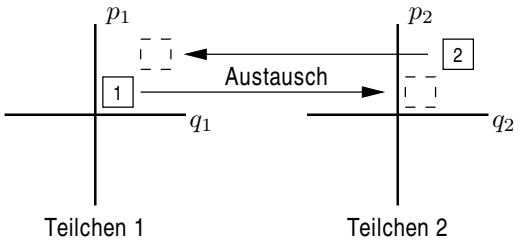
$$F(\tau, \lambda N, \lambda V) = -\tau(\lambda N)\ln(\lambda V n_{\mathrm{Q}}) \quad \neq \quad \lambda F(\tau, N, V) = \lambda\big(-\tau N \ln(V n_{\mathrm{Q}})\big).$$

Wo liegt der Fehler innerhalb der Ableitung?

Das Zustandsintegral

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int \mathrm{d}p^{3N} \mathrm{d}q^{3N}\, e^{-\frac{H}{\tau}}$$

behandelt die Teilchen als unterscheidbar. Dazu betrachten wir zwei 1-dimensionale Teilchen und die Phasenraumschnitte:



Die „Teilchengröße“ beträgt h (vgl. Abschnitt 6.9). Beim Austausch der beiden Teilchen entsteht ein neuer Mikrozustand, neue Phasenraumzellen tragen zur Zustandssumme bei. Offensichtlich dürfen die Teilchen *nicht* als *unterscheidbar* betrachtet werden!

Zum einen benutzen wir dabei direkt die für ununterscheidbare klassische Teilchen abgeleitete Zustandssumme. Alternativ geben wir noch einen davon unabhängigen Lösungsweg an.

11.1.2 Zustandssumme für ununterscheidbare Teilchen: Erster Lösungsweg

Wir führen in der zuvor berechneten Zustandssumme für unterscheidbare Teilchen den sog. Gibbs-Korrekturfaktor $1/N!$ ein und erhalten in Übereinstimmung mit Abschnitt 10.4 :

$$Z = \frac{1}{N!}\left(Z_1^N\right) \quad .$$

Unter Benutzung der Stirling-Formel $N! = (N/e)^N$ folgt

$$Z = \frac{e^N}{N^N}\left(V n_Q^N\right) = e^N \left(\frac{V n_Q}{N}\right)^N \quad .$$

Es folgt

$$\ln Z = N + N\,\ln \frac{V n_Q}{N} \quad .$$

Somit können wir die Freie Energie in ihren kanonischen Variablen angeben:

$$F(\tau, N, V) = \tau\big(N\ln N - N - N\ln(V n_{\mathrm{Q}})\big) = \tau N\Big(\ln \frac{N}{V n_{\mathrm{Q}}} - 1\Big).$$

Die Extensivität von F wird jetzt korrekt beschrieben:

$$F(\tau, \lambda N, \lambda V) = \tau\lambda N\Big(\ln \frac{\lambda N}{\lambda V n_{\mathrm{Q}}} - 1\Big) = \lambda F(\tau, N, V) \quad .$$

11.1.3 Zustandssumme für ununterscheidbare Teilchen: Zweiter Lösungsweg

Wir gehen aus von den Überlegungen des Abschnitts 10 zu Fermionen und Bosonen und ihrem entsprechenden klassischen Grenzfall. Die Teilchen wurden als ununterscheidbar betrachtet.

Die direkte Berechnung der Zustandssumme ist nicht einfach. Die indirekte Berechnung und der Weg über das chemische Potential μ sind vorteilhafter.

Im klassischen Grenzfall ist die mittlere Besetzung des Energiezustandes l mit der Energie U_l

$$\langle N(U_l)\rangle \equiv f(U_l) = e^{\frac{\mu - U_l}{\tau}}.$$

Für nicht wechselwirkende freie Teilchen der Masse m im Volumen $V = L^3$ liefert die Quantenmechanik die Energien, die jedes einzelne Teilchen (unabhängig von den anderen) einnehmen kann zu

$$U_l(1) = \frac{\hbar^2}{2m}\Big(\frac{\pi}{L}\Big)^2 (l_x^2 + l_y^2 + l_z^2), \qquad l_{x,y,z} = 1, 2, \ldots.$$

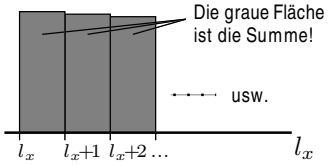
Die Gesamtzahl N der Teilchen im Volumen V ist offensichtlich die Summe der mittleren Teilchenzahlen über alle Zustände l:

$$N = \sum_l \langle N(U_l)\rangle = \sum_l f(U_l) = \sum_l e^{\frac{\mu - U_l(1)}{\tau}} = e^{\frac{\mu}{\tau}} \sum_l e^{-\frac{U_l(1)}{\tau}}$$

Die Summe $\sum_l e^{-\frac{U_l}{\tau}}$ ist nichts anderes als die Ein-Teilchen-Zustandssumme

$$Z_1 = \sum_l e^{-\frac{U_l(1)}{\tau}}.$$

Für kleine Abstände zwischen den Energiewerten im Vergleich zu τ kann die Summation durch eine Integration ersetzt werden:



Approximation der Summe durch ein Integral, wenn die Niveaus „dicht“ liegen, das heißt

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Big(\frac{\pi}{L}\Big)^2 \Delta l_x^2 \ll \tau.$$

$$\begin{aligned}
Z_1 &= \sum_{l_x}\sum_{l_y}\sum_{l_z} e^{-\frac{\hbar^2}{2m\tau}(\frac{\pi}{L})^2(l_x^2+l_y^2+l_z^2)} \\
&= \Bigg(\sum_{l_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\hbar^2}{2m\tau}(\frac{\pi}{L})^2 l_x^2}\Bigg)^3 = \Bigg(\int_0^\infty e^{-\frac{\hbar^2}{2m\tau}(\frac{\pi}{L})^2 l_x^2}\mathrm{d}l_x\Bigg)^3 \\
&= \frac{L^3}{\pi^3}\sqrt{\frac{2m\tau}{\hbar^2}}^3 \underbrace{\Bigg(\int_0^\infty e^{-v^2}\mathrm{d}v\Bigg)^3}_{\frac{\sqrt{\pi}}{2}} \qquad \text{mit} \quad v = \frac{\hbar}{\sqrt{2m\tau}}\frac{\pi}{L}l_x \\
&= V\sqrt{\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}}^3 = V n_{\mathrm{Q}}
\end{aligned}$$

Dieses Ergebnis stimmt erwartungsgemäß mit dem bereits bekannten aus dem Zustandsintegral berechneten Z_1 überein. Im Grunde haben wir am konkreten Beispiel die Überlegungen beim Übergang von der Zustandssumme zum Zustandsintegral noch einmal nachvollzogen.

Die Ein-Teilchen-Zustandssumme erzeugt kein Unbehagen, denn sie steht ja nicht in der Kritik, sondern die N-Teilchen-Zustandssumme, die aber bisher noch nicht auftaucht.

Wir erhalten

$$N = e^{\frac{\mu}{\tau}} V n_{\mathrm{Q}}$$

und stellen nach dem chemischen Potential um zu

$$\mu = \tau \ln \frac{N}{V n_{\mathrm{Q}}} = \tau \ln N - \tau \ln(V n_{\mathrm{Q}}).$$

Diese Beziehung diskutieren wir noch etwas näher, bevor wir mit der Berechnung der Freien Energie fortfahren. Das Volumen, das von einem Teilchen beansprucht wird ist $V_1 = \frac{V}{N}$. Somit folgt

$$\mu = -\tau \ln(V_1 n_{\mathrm{Q}}) \quad \rightsquigarrow \quad e^{-\frac{\mu}{\tau}} = V_1 n_{\mathrm{Q}}$$

und für $-\mu > \tau$ gilt $V_1 n_{\mathrm{Q}} \gg 1$. Im Abschnitt 10.3 wurde der klassische Bereich über $\epsilon - \mu > \tau$ definiert; alle Energiezustände sind schwach besetzt. Für den niedrigsten Energiezustand $\epsilon = 0$ gilt dann $-\mu > \tau$. Wenn dieser schwach besetzt ist, sind es die anderen sowieso. Somit kann $V_1 n_{\mathrm{Q}} \gg 1$ ebenfalls zur Charakterisierung des klassischen Bereiches benutzt werden.

Aus $\mu(\tau, N, V)$ ist die Freie Energie einfach berechenbar, denn es gilt

$$\big(\partial_N F(\tau, N, V)\big)_{\tau,V} = \mu(\tau, N, V).$$

Das oben ausgerechnete μ hängt aber gerade von den kanonischen Variablen der Freien Energie ab, so daß einfach über N integriert werden kann:[7]

$$F(\tau, N, V) = \int_0^N \mathrm{d}N'\, \mu(\tau, N', V)$$

An $\int \ln x \,\mathrm{d}x = x \ln x - x$ erinnernd folgt

$$F(\tau, N, V) = \tau\big(N \ln N - N - N \ln(V n_{\mathrm{Q}})\big) = \tau N\Big(\ln \frac{N}{V n_{\mathrm{Q}}} - 1\Big).$$

Die Extensivität von F wird korrekt beschrieben:

$$F(\tau, \lambda N, \lambda V) = \tau \lambda N\Big(\ln \frac{\lambda N}{\lambda V n_{\mathrm{Q}}} - 1\Big) = \lambda F(\tau, N, V)$$

Die Zustandssumme läßt sich wegen $F = -\tau \ln Z$ herauslesen zu

$$\ln Z = N\Big(1 - \ln \frac{N}{V n_{\mathrm{Q}}}\Big) = N + \ln\Big(\frac{V n_{\mathrm{Q}}}{N}\Big)^N$$
$$Z = \frac{e^N}{N^N} (V n_{\mathrm{Q}})^N.$$

Einarbeitung der STIRLING-Formel $N! \approx N^N e^{-N}$ ergibt

$$Z = \frac{(V n_{\mathrm{Q}})^N}{N!} = \frac{Z_1^N}{N!}.$$

Der Nenner $N!$ bewerkstelligt gerade die Änderung in der Zustandssumme beim Übergang von N unterscheidbaren zu N ununterscheidbaren Teilchen.

[7] Das Integral stellt hier wieder eine Annäherung dar; exakt wäre eine Summe, da es sich um diskrete Teilchen handelt.

Bemerkung:

Interessanterweise haben zwei Näherungen zu einem exakten Ergebnis geführt.

Ohne Näherung folgt

$$F = \sum_{N'=1}^{N} \mu(N') = \tau \sum_{N'=1}^{N} \big(\ln N' - \ln(Vn_{\mathrm{Q}})\big),$$

und unter Verwendung von

$$\sum_{N'=1}^{N} \ln N' = \ln 1 + \ln 2 + \cdots + \ln N = \ln(1 \cdot 2 \cdot \cdots \cdot N) = \ln N!$$

und $$\sum_{N'=1}^{N} \ln(Vn_{\mathrm{Q}}) = N \ln(Vn_{\mathrm{Q}})$$

folgt weiter

$$F = \tau\big(\ln N! - N \ln(Vn_{\mathrm{Q}})\big) = -\tau\big(\ln(Vn_{\mathrm{Q}})^N - \ln N!\big) = -\tau \ln \frac{(Vn_{\mathrm{Q}})^N}{N!}$$

$$\rightsquigarrow \quad Z = \frac{(Vn_{\mathrm{Q}})^N}{N!} = \frac{Z_1^N}{N!}.$$

Offensichtlich ist das Vertrauen in Integration statt Summation sowie Verwendung der STIRLING-Formel statt $N!$ gerechtfertigt.

11.2 Berechnung der Großen Zustandssumme

Ausgehend von der Definition

$$Z_G = \sum_N \sum_l \exp\left(\frac{N\mu - U_l(N)}{\tau}\right)$$

formen wir um zu

$$Z_G = \sum_N \exp\left(\frac{N\mu}{\tau}\right) \sum_l \exp\left(\frac{-U_l(N)}{\tau}\right)$$

und arbeiten die Zustandssumme

$$Z = \sum_l \exp\left(\frac{-U_l(N)}{\tau}\right) = \frac{1}{N!} (Vn_Q)^N$$

ein. So folgt

$$Z_G = \sum_N \exp\left(\frac{N\mu}{\tau}\right) \frac{1}{N!} (Vn_Q)^N = \sum_N \frac{1}{N!} \left(\exp\left(\frac{\mu}{\tau}\right) Vn_Q\right)^N \quad .$$

Es ist also

$$Z_G = \exp\left(Vn_Q \exp\left(\frac{\mu}{\tau}\right)\right) \quad .$$

Alternativ zu diesem Weg können wir auch von den in Abschnitt 10.5 abgeleiteten Grossen Zustandssummen für Fermionen und Bosonen ausgehen. Wir erinnern an

$$Z_G = \prod_i \left(1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau}\right)\right) \qquad \text{für Fermionen}$$

$$Z_G = \prod_i \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau}\right)} \qquad \text{für Bosonen}$$

Im klassischen Grenzfall gehen diskrete Summen in ein Integral über. Aber wie sieht der Kontinuierliche Grenzfall der obigen Produkte $\prod_i ...$ aus?

Statt Z_G betrachte man $\ln Z_G$:

$$\ln Z_G = \sum_i \ln\left(1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau}\right)\right) \qquad \text{Fermionen}$$

$$\ln Z_G = -\sum_i \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau}\right)\right) \qquad \text{Bosonen}$$

Im klassischen Grenzfall gilt

$$\exp\left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau}\right) \ll 1$$

Taylor-Entwicklung der Logarithmen

$$\ln(1+x) = x$$
$$-\ln(1-x) = x$$

liefert einheitlich

$$\ln Z_G = \sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau}\right) = \exp\left(\frac{\mu}{\tau}\right) \sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{\tau}\right)$$

Mit der 1-Teilchen-Zustandssumme

$$Z_1 = \sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{\tau}\right) = n_Q V$$

folgt

$$\ln Z_G = \exp\left(\frac{\mu}{\tau}\right) n_Q V$$

und schliesslich wie erwartet

$$Z_G = \exp\left(n_Q V \exp\left(\frac{\mu}{\tau}\right)\right) \quad .$$

11.3 Berechnung thermodynamischer Größen

Die vorangegangenen Abschnitte führten uns auf die Zustandssumme

$$Z = \frac{(V n_Q)^N}{N!} = e^N \left(\frac{V n_Q}{N}\right)^N = Z(\tau, N, V)$$

sowie die große Zustandssumme

$$Z_G = \exp\left(V n_Q \exp\left(\frac{\mu}{\tau}\right)\right) = Z_G(\tau, \mu, V) \quad .$$

Zur Vervollständigung sei an die Quantenkonzentration

$$n_Q = \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = n_Q(\tau)$$

erinnert. Somit können unmittelbar bereits zwei thermodynamische Potentiale gebildet werden, die Freie Energie

$$F = -\tau \ln Z = -\tau N \left(\ln \frac{V n_Q}{N} + 1\right)$$

und das Großkanonische Potential

$$J = -\tau \ln Z_G = -\tau V n_Q e^{\mu/\tau} \quad .$$

Die Potentiale F und J liegen unmittelbar in ihren kanonischen Variablen (τ, N, V) bzw. (τ, μ, V) vor, da Z und Z_G bereits in diesen Variablen ausgerechnet wurden. Sämtliche thermodynamischen Größen sind somit entweder aus $F(\tau, N, V)$ oder aus $J(\tau, \mu, V)$ durch Differentiation zu gewinnen.

An die allerwichtigsten Potential-Relationen sei erinnert:

$$\begin{aligned} U &= U(\sigma, N, V) & \mathrm{d}U &= \tau \mathrm{d}\sigma + \mu \mathrm{d}N - p\mathrm{d}V \\ F &= F(\tau, N, V) = U - \sigma\tau & \mathrm{d}F &= -\sigma \mathrm{d}\tau + \mu \mathrm{d}N - p\mathrm{d}V \\ J &= J(\tau, \mu, V) = F - N\mu & \mathrm{d}J &= -\sigma \mathrm{d}\tau - N\mathrm{d}\mu - p\mathrm{d}V \end{aligned}$$

Exemplarisch sollen nun die thermische Zustandsgleichung

$$p = p(\tau, N, V)$$

und die kalorische Zustandsgleichung

$$U = U(\tau, N, V)$$

für das Ideale Gas explizit ausgerechnet werden.

1. Berechnung aus Z

$$\begin{aligned} p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau,N} \\ p &= -\frac{\partial}{\partial V}\left[-\tau N\left(\ln V + \ln n_Q - \ln N + 1\right)\right] \\ p &= \frac{\tau N}{V} \qquad \text{(thermische Zustandsgleichung)} \\ U &= F + \sigma\tau \quad , \quad \sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{N,V} \\ \sigma &= -\frac{\partial}{\partial \tau}\left[-\tau N\left(\ln V + \frac{3}{2}\ln\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} - \ln N + 1\right)\right] \\ \sigma &= N\left(\ln\frac{V n_Q}{N} + 1\right) + \tau N \frac{3}{2}\frac{1}{\tau} \\ \sigma &= N \ln\frac{V n_Q}{N} + \frac{5}{2}N \\ U &= -\tau N\left(\ln\frac{V n_Q}{N} + 1\right) + \left(N\ln\frac{V n_Q}{N} + \frac{5}{2}N\right)\tau \\ U &= -\tau N + \frac{5}{2}\tau N \\ U &= \frac{3}{2}\tau N \qquad \text{(kalorische Zustandsgleichung)} \end{aligned}$$

   In der kalorischen Zustandsgleichung spiegelt sich der Gleichverteilungssatz wieder. Das Ideale Gas aus N Teilchen (= Punktteilchen) repräsentiert 3N Freiheitsgrade (= reine Translationsfreiheitsgrade ohne Potential). Je Freiheitsgrad entfällt die Energie $\tau/2$.

2. Berechnung aus Z_G

$$\begin{aligned} p &= -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\tau,\mu} = -\frac{\partial}{\partial V}\left(-\tau V n_Q e^{\mu/\tau}\right) \\ p &= \tau n_Q e^{\mu/\tau} = p(\tau, \mu) \end{aligned}$$

Um auf die geforderte Form für die thermische Zustandsgleichung

$$p = p(\tau, N, V)$$

zu kommen, muss

$$\mu = \mu(\tau, N, V)$$

gefunden und eliminiert werden. Direkt ist μ nicht aus Z_G berechenbar, jedoch

$$\begin{aligned}
N &= -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{\tau,V} = N(\tau, \mu, V) \\
N &= -\frac{\partial}{\partial \mu}\left(-\tau V n_Q e^{\mu/\tau}\right) = \tau V n_Q e^{\mu/\tau} \cdot \frac{1}{\tau} \\
e^{\mu/\tau} &= \frac{N}{n_Q V} \quad , \quad \mu = \tau \ln \frac{N}{n_Q V} \quad .
\end{aligned}$$

Somit erhält man

$$p = \tau \frac{N}{V} \qquad \text{(thermische Zustandsgleichung bestätigt)}$$

$$\begin{aligned}
U &= F + \sigma\tau \quad , \quad F = J + \mu N \\
U &= J + \mu N + \sigma\tau \\
U &\stackrel{!}{=} U(\tau, N, V) = J(\tau, \mu, V) + \mu N + \sigma\tau
\end{aligned}$$

Somit sind μ und σ zu eliminieren, wobei nur die Abhängigkeiten

$$\begin{aligned}
\mu &= \mu(\tau, N, V) \\
\sigma &= \sigma(\tau, N, V)
\end{aligned}$$

zugelassen sind. μ und σ sollen aber gerade nicht auf F und somit auf Z zurückgeführt werden, sondern auf Z_G. Zunächst ergibt sich

$$\begin{aligned}
\sigma &= -\left(\frac{\partial J}{\partial \tau}\right)_{\mu,J} = \sigma(\tau, \mu, V) \\
\sigma &= -\frac{\partial}{\partial \tau}\left\{-\tau n_Q V e^{\mu/\tau}\right\} \\
\sigma &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} V \frac{\partial}{\partial \tau}\left(\tau^{5/2} e^{\mu/\tau}\right) \\
\sigma &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} V \left(\frac{5}{2}\tau^{3/2} - \tau^{5/2}\frac{\mu}{\tau^2}\right) e^{\mu/\tau} \\
\sigma &= \frac{5}{2} n_Q V e^{\mu/\tau} - n_Q V e^{\mu/\tau}\frac{\mu}{\tau} \\
\sigma &= \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{\tau}\right) n_Q V e^{\mu/\tau} \quad .
\end{aligned}$$

Des Weiteren ist noch μ aus J und σ zu eliminieren. Für die thermische Zustandsgleichung wurde bereits berechnet

$$\mu = \tau \ln \frac{N}{n_Q V}$$

bzw.

$$n_Q V e^{\mu/\tau} = N \quad .$$

Folglich

$$\sigma = \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{\tau}\right) N$$
$$\sigma = \frac{5}{2}N + N \ln \frac{n_Q V}{N} \qquad \text{(bestätigt)}$$

und

$$U = J + \mu N + \sigma\tau$$
$$U = -\tau n_Q V e^{\mu/\tau} + \mu N + \tau\left(\frac{5}{2}N + N \ln \frac{n_Q V}{N}\right)$$
$$U = -\tau N + \tau N \ln \frac{N}{n_Q V} + \frac{5}{2}\tau N + \tau N \ln \frac{n_Q V}{N}$$
$$U = \frac{3}{2}N\tau \qquad \text{(kalorische Zustandsgleichung bestätigt)} \quad .$$

Weitere wichtige thermodynamische Größen im Idealen Gas:

- Für die Spezifische Wärme im allgemeinen Fall übernehmen wir aus Abschnitt 8

  $$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x = k_\mathrm{B}\left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_x$$

  wegen $\delta Q = \tau d\sigma$ folgt

  $$C_x = k_\mathrm{B}\tau\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\tau}\right)_x$$

  Im konkreten Fall muss σ in den Variablen τ, x vorliegen, also

  $$\sigma = \sigma(\tau, x)$$

- Bei $V = const$ und $N = const$, d.h. $x = (V, N)$ ergibt sich

  $$C_V = k_\mathrm{B}\tau\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\tau}\right)_{V,N}$$

  Vermöge der Gibbs-Fundamentalgleichung

  $$dU = \tau d\sigma - p dV = \tau d\sigma$$

  folgt für das Ideale Gas

  $$C_V = k_\mathrm{B}\left(\frac{\partial U}{\partial\tau}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}N k_\mathrm{B}$$

- Bei $p = const$ und $N = const$, d.h. $x = (p, N)$ ergibt sich

  $$C_p = k_\mathrm{B}\tau\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\tau}\right)_{p,N}$$

  Dazu ist σ in den Variablen

  $$\sigma = \sigma(\tau, p, N)$$

  darzustellen. Zunächst übernehmen wir von oben

  $$\sigma = N \ln \frac{V n_Q}{N} + \frac{5}{2}N = \sigma(\tau, V, N)$$

und eliminieren V über die thermische Zustandsgleichung zugunsten von $p = \frac{N\tau}{V}$

$$\sigma = N \ln \frac{\tau n_Q}{p} + \frac{5}{2} N$$
$$\sigma = N \ln \tau^{\frac{5}{2}} + N \ln \frac{(2\pi m/h^2)^{\frac{3}{2}}}{p} + \frac{5}{2} N$$

Somit folgt

$$C_p = k_\mathrm{B} \tau N \frac{5}{2} \frac{1}{\tau} = \frac{5}{2} N k_\mathrm{B}$$
$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{5}{2} N k_\mathrm{B}}{\frac{3}{2} N k_\mathrm{B}} = \frac{5}{3}$$

Abschließend soll C_P auf anderem Weg berechnet werden und zwar unter Benutzung der Formel aus Abschnitt 8

$$C_p = k_\mathrm{B} \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{\sigma,N}}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma^2}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{\sigma,N} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma \partial V}\right)_N^2}$$

Dazu ist die kalorische Zustandsgleichung in ein Potential $U(\sigma, N, V)$ umzuformen, d.h. τ zugunsten von σ zu ersetzen. Aus der Gleichung für die Entropie

$$\sigma = \frac{5}{2} N + N \ln \frac{n_Q V}{N}$$
$$n_Q = \frac{N}{V} e^{\sigma/N - 5/2}$$
$$\tau = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} e^{2\sigma/3N - 5/3}$$

folgt

$$U = \frac{3}{2} N\tau = \frac{3}{2} N \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} e^{2\sigma/3N - 5/3}$$
$$U = \frac{3\pi\hbar^2}{m} e^{-5/3} N^{5/3} V^{-2/3} e^{2\sigma/3N}$$

In dieser Form stellt U ein Potential dar.

$$U = a\, N^{5/3} V^{-2/3} e^{2\sigma/3N} \quad \text{mit} \quad a := \frac{3\pi\hbar^2}{m} e^{-5/3}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{N,V} = a \frac{2}{3} N^{2/3} V^{-2/3} e^{2\sigma/3N}$$
$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma^2}\right)_{N,V} = a \frac{4}{9} N^{-1/3} V^{-2/3} e^{2\sigma/3N}$$
$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma \partial V}\right)_N = -a \frac{4}{9} N^{2/3} V^{-5/3} e^{2\sigma/3N}$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma,N} = -a \frac{2}{3} N^{5/3} V^{-5/3} e^{2\sigma/3N}$$
$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{\sigma,N} = a \frac{10}{9} N^{5/3} V^{-8/3} e^{2\sigma/3N}$$

$$C_P = k_B \frac{\frac{2}{3} N^{2/3} V^{-2/3} \cdot \frac{10}{9} N^{5/3} V^{-8/3}}{\frac{4}{9} N^{-1/3} V^{-2/3} \cdot \frac{10}{9} N^{5/3} V^{-8/3} - \frac{16}{81} N^{4/3} V^{-10/4}}$$

$$C_P = k_B \frac{N^{7/3} V^{-10/3}}{N^{4/3} V^{-10/3}} \frac{\frac{9}{4} \frac{2}{3} \frac{10}{9}}{\frac{10}{9} - \frac{4}{9}}$$

$$C_P = k_B N \frac{5}{2} \quad .$$

12 FERMIgas

Im vorhergehenden Abschnitt wurden äquivalente Beziehungen zur Kennzeichnung des klassischen Idealen Gases angegeben:

$$\frac{V}{N} n_\mathrm{Q} \gg 1 \qquad \text{oder} \qquad \frac{V_1}{\lambda_\mathrm{dB}^3} \gg 1 \quad \text{mit} \quad V_1 = \frac{V}{N},\ n_\mathrm{Q} \sim \frac{1}{\lambda_\mathrm{dB}^3}$$
$$\text{oder} \quad \frac{n_\mathrm{Q}}{n} \gg 1 \quad \text{mit} \quad n = \frac{N}{V} \quad .$$

Mit n wird dabei die mittlere Teilchenzahldichte oder Konzentration des Gases bezeichnet. Das spezifische Volumen V_1 ist das Volumen, das von einem einzelnen Teilchen des Gases eingenommen wird. Ein Quantengas wird nun gerade durch die komplementären Relationen gekennzeichnet:

$$\frac{n_\mathrm{Q}}{n} \lesssim 1 \qquad \text{oder} \qquad V_1 \lesssim \lambda_\mathrm{dB}^3$$

Dies gilt sowohl für Fermionen als auch Bosonen.

Umstellen von $\frac{n_\mathrm{Q}}{n} \lesssim 1$ nach τ führt auf

$$n_\mathrm{Q} = \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \lesssim n \qquad \rightsquigarrow \qquad \tau \lesssim \frac{2\pi\hbar^2}{m} n^{\frac{2}{3}}.$$

Dieser Darstellung liegt die sinnvolle Annahme zugrunde, dass die Konzentration $n = \frac{N}{V}$ für viele Systeme fest vorgegeben ist und der Übergang zwischen klassischem und Quantengas durch τ reguliert wird.

Es wird davon ausgegangen, dass zwischen den Teilchen eines Gases keine Wechselwirkung besteht. Wenn die Wechselwirkung zwischen den Teilchen stärker wird und nicht mehr vernachlässigt werden kann, spricht man auch von einer *Quantenflüssigkeit*.

Für $\tau \to 0$ geht auch die Quantenkonzentration n_Q gegen null. Unter der Annahme, dass die Konzentration $n = N/V$ des Gases für $\tau \to 0$ konstant bleibt, gilt in diesem Grenzfall $n \gg n_\mathrm{Q}$. Ein Quantengas mit $n \gg n_\mathrm{Q}$ wird als *entartetes Gas*[8] bezeichnet. Weitere wichtige Begriffe sind das FERMIgas und das entartete FERMIgas. Ein FERMIgas ist ein System freier nicht wechselwirkender Fermionen, die ein Quantengas bilden. Im Gegensatz dazu kann in einer FERMI-Flüssigkeit die gegenseitige Wechselwirkung der Teilchen nicht vernachlässigt werden.

Wichtigste Beispiele für FERMIgase sind Leitungselektronen in Metallen (vgl. Anhang B), die Elektronen in Weißen Zwergen und flüssiges He. Auch die Neutronen in Neutronensternen können in sehr guter Näherung als FERMIgas betrachtet werden.

Wie in Abschnitt 10.1 abgeleitet wurde, lautet die mittlere Besetzung eines Energiezustandes l bei der Energie $U_l \equiv \epsilon$

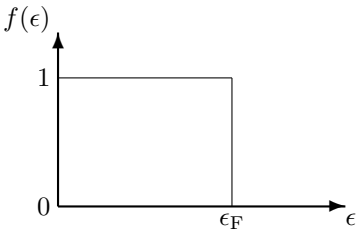
$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{\tau}} + 1}.$$

Für $\tau \longrightarrow 0$ gilt $\mu(\tau \to 0) \longrightarrow \epsilon_\mathrm{F}$ (FERMIenergie). Äquivalent zur FERMIenergie sind zwei weitere Größen:

[8] Mit dem Entartungsfaktor g hat diese Begriffsbildung nichts zu tun!

FERMIgeschwindigkeit: $\frac{m}{2}v_{\mathrm{F}}^2 = \epsilon_{\mathrm{F}} \quad \rightsquigarrow \quad v_{\mathrm{F}} = \sqrt{\frac{2\epsilon_{\mathrm{F}}}{m}}$

FERMItemperatur: $k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{F}} = \epsilon_{\mathrm{F}} \quad \rightsquigarrow \quad T_{\mathrm{F}} = \frac{\epsilon_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{B}}}$



Alle Energiezustände mit $\epsilon < \epsilon_{\mathrm{F}}$ sind besetzt, die mit $\epsilon > \epsilon_{\mathrm{F}}$ sind leer. ϵ_{F} tritt hier an die Stelle von τ. Wir werden später sehen, dass der Grenzfall eines entarteten FERMIgases gerade für $\tau \ll k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{F}}$ eintritt.

In Abschnitt 10 wurde gezeigt, dass die Große Zustandssumme eines FERMIgases in der Form

$$Z_{\mathrm{G}} = \prod_i \left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{\tau}\right)\right)$$

geschrieben werden kann, wobei ϵ_i die Energie des Einteilchen-Zustandes i bezeichnet. Man beachte, dass i den gesamten Satz von Quantenzahlen repräsentiert, die zur Charakterisierung des Zustandes benötigt werden (einschließlich der Spin-Quantenzahl). Jeder Zustand i ist somit entweder leer oder von einem einzigen Fermion besetzt.

Zunächst soll nun die mittlere Teilchenzahl $< N >= N$ im System bestimmt werden. Nach Abschnitt 6.5.1 gilt

$$\begin{aligned} N &= \tau\partial_\mu \ln Z_{\mathrm{G}} \\ &= \tau\partial_\mu \sum_i \ln\left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{\tau}\right)\right) \\ &= \tau \sum_i \frac{\tau^{-1}\exp\left(\frac{\mu-\epsilon_i}{\tau}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\mu-\epsilon_i}{\tau}\right)} \\ &= \sum_i \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon_i-\mu}{\tau}\right)} \quad . \end{aligned}$$

Einarbeiten der mittleren Besetzungszahl $< N_i >= N_i$ des Zustandes i,

$$N_i = f(\epsilon_i) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon_i-\mu}{\tau}\right)} \quad ,$$

liefert

$$N = \sum_i N_i \quad .$$

Dieses Ergebnis ist konsistent. Die mittlere Teilchenzahl im System ist die Summe der mittleren Besetzungen der einzelnen Zustände.

In analoger Weise soll nun die Innere Energie U des Systems bestimmt werden. Es gilt (vgl.

Diskussion des Großkanonischen Potentials in Abschnitt 8)

$$\begin{aligned} U &= \mu N + \tau^2 \partial_\tau \ln Z_{\mathrm{G}} \\ &= \mu N + \tau^2 \partial_\tau \sum_i \ln\left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{\tau}\right)\right) \\ &= \mu N + \tau^2 \sum_i \frac{-\frac{\mu-\epsilon_i}{\tau^2}\, \exp\left(\frac{\mu-\epsilon_i}{\tau}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\mu-\epsilon_i}{\tau}\right)} \\ &= \mu N - \sum_i (\mu - \epsilon_i)\, f(\epsilon_i) \\ &= \mu N - \mu \sum_i N_i + \sum_i \epsilon_i N_i \\ &= \sum_i \epsilon_i N_i \quad . \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis ist konsistent. Die Innere Energie ist die Summe über die Energien der einzelnen Zustände, die jeweils mit ihrer mittleren Besetzungszahl gewichtet werden.

12.1 Grundzustand des FERMIgases

Der Grundzustand eines *freien* N-Fermionen-Systems ist für $\tau \to 0$ realisiert. Die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion $f(\epsilon_i)$ bringt zum Ausdruck, dass für diesen Grenzfall die N niedrigsten Ein-Teilchen-Zustände besetzt sind, d.h. natürlich einfach besetzt. Im weiteren lassen wir den Index i weg. Dem liegt die Vorstellung zugrunde, daß in einem realen System die Zustände ϵ_i als sehr dicht aufeinander folgend (also quasi kontinuierlich) betrachtet werden können:

$$\epsilon_i \to \epsilon \quad .$$

Für $\epsilon < \epsilon_{\mathrm{F}}$ sind alle Zustände besetzt. Dagegen sind für $\epsilon > \epsilon_{\mathrm{F}}$ alle Zustände unbesetzt.

Zur Bestimmung der Grundzustandsenergie U_0 eines FERMIgases aus N Teilchen betrachten wir einen Würfel mit dem Volumen $V = L^3$, in dem sich N freie Fermionen befinden. Ihre Energiezustände sind durch

$$\epsilon \equiv U_l = \frac{p_l^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)$$

charakterisiert. Ohne Berücksichtigung des Spins kann jeder Zustand von einem Fermion besetzt sein. Wird der Spin in die Betrachtung einbezogen, so kann jeder Zustand gerade zwei Fermionen aufnehmen.

N Fermionen in V füllen bei $\tau = 0$ alle unteren Zustände auf. Die Energie des höchsten gefüllten Energiezustandes ist gerade ϵ_{F}. Wir können schreiben

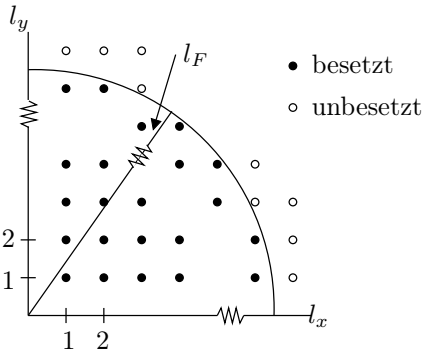
$$\epsilon_{\mathrm{F}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 l_{\mathrm{F}}^2.$$

l_F ist der Radius einer Kugel im Raum der ganzen positiven Zahlen l_x, l_y, l_z, die die besetzten von den unbesetzten Zuständen trennt.
Bei N Fermionen muß das System bis l_F gefüllt sein. Es besteht der Zusammenhang

$$N = 2 \cdot \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3} l_\mathrm{F}^3 = \frac{\pi}{3} l_\mathrm{F}^3.$$

Der Faktor 2 berücksichtigt die beiden möglichen Spins $\left(\pm\frac{1}{2}\right)$ je Zustand, der Faktor $\frac{1}{8}$ entsteht durch Beschränkung auf den positiven Oktanten, da $l_x, l_y, l_z > 0$, und der letzte Faktor $\frac{4\pi}{3} l_\mathrm{F}^3$ ist das Volumen einer Kugel im Zustandsraum. Das Volumen ist ein Maß für die besetzten Zustände, da die Zahl der Punkte (Zustände) identisch ist mit der Zahl der Elementarwürfel der Kantenlänge eins. Die Gesamtzahl der Elementarwürfel ist aber gerade das Volumen.

2-dim. Veranschaulichung der Fermi-Kugel



$\mathrm{N(2\text{-}dim)} = 2 \cdot \frac{1}{4}\pi l_F^2$

Es folgt weiter

$$l_\mathrm{F} = \left(\frac{3N}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}},$$

$$\text{und} \qquad \epsilon_\mathrm{F} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2\left(\frac{3N}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}.$$

Diese Gleichung verknüpft die FERMIenergie ϵ_F mit der Konzentration n.

Im Bereich hinreichend großer Werte von l_x, l_y, l_z kann von einer quasikontinuierlichen Verteilung der Zustände ausgegangen werden. Für die Gesamtenergie des Systems im Grundzustand gilt daher

$$U_0 = 2\sum_{l \le l_\mathrm{F}} U_l = 2 \sum_{\substack{l_x \\ l=\sqrt{l_x^2+l_y^2+l_z^2} \le l_\mathrm{F}}} \sum_{l_y} \sum_{l_z} \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)$$

$$= 2\frac{\hbar}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \int_{l_x>0}\int_{l_y>0}\int_{l_z>0} (l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)\,\mathrm{d}l_x\,\mathrm{d}l_y\,\mathrm{d}l_z$$

Durch Umschreiben in Kugelkoordinaten mit $\mathrm{d}l_x\,\mathrm{d}l_y\,\mathrm{d}l_z = l^2 \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi\,\mathrm{d}l$ folgt

$$U_0 = 2\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right) \underbrace{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \mathrm{d}\phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta\,\mathrm{d}\theta}_{\frac{1}{8}4\pi} \int_0^{l_\mathrm{F}} l^4 \mathrm{d}l = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \pi \frac{l_\mathrm{F}^5}{5} = \frac{\pi^3}{10m}\frac{\hbar^2}{L^2} l_\mathrm{F}^5$$

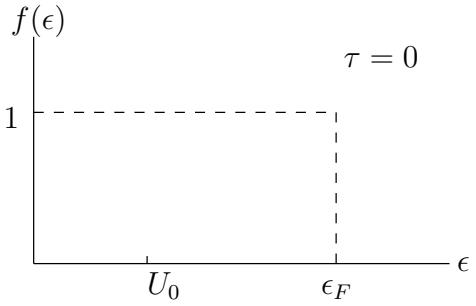
$$= \frac{\pi^3}{10m}\frac{\hbar^2}{L^2}\frac{3N}{\pi}\frac{2m}{\hbar}\frac{L^2}{\pi^2}\epsilon_\mathrm{F} \qquad \text{mit} \quad l_\mathrm{F}^3 = \frac{3N}{\pi} \quad \text{und} \quad l_\mathrm{F}^2 = \frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{L}{\pi}\right)^2 \epsilon_\mathrm{F}$$

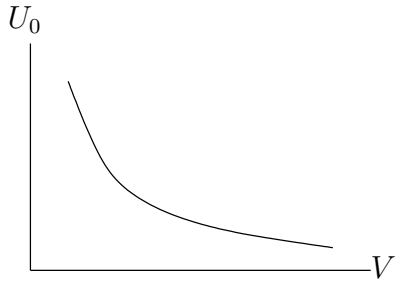
$$= \frac{3}{5} N \epsilon_\mathrm{F}$$

oder

$$\frac{U_0}{N} = \frac{3}{5}\epsilon_\mathrm{F}.$$

Die mittlere Energie pro Teilchen $\frac{U_0}{N}$ beträgt $\frac{3}{5}\epsilon_\mathrm{F}$. Es gilt $\frac{U_0}{N} > \frac{\epsilon_\mathrm{F}}{2}$, da es weniger untere und mehr obere Zustände gibt.





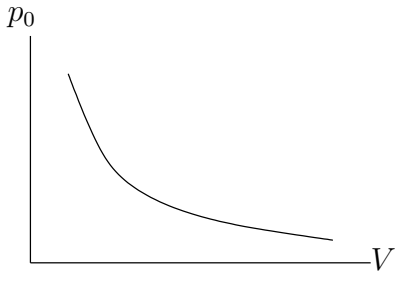
Interessant ist insbesondere die Volumenabhängigkeit von U_0 bei konstanter Teilchenzahl $N =$ const. Dann gilt

$$U_0 = \frac{3}{5} N \epsilon_{\mathrm{F}} = \frac{3}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \propto V^{-2/3} \quad .$$

Für den Druck erhalten wir

$$p_0 = -\Big(\frac{\partial U_0}{\partial V} \Big)_{\sigma, N} \propto V^{-5/3} > 0 \quad .$$

Die Nebenbedingung $\sigma =$ const ist am absoluten Nullpunkt natürlich erfüllt; es gilt $\sigma = 0$. Im



Gegensatz dazu verschwindet der Druck eines Idealen Gases für $\tau \to 0$:

$$p = \frac{N\tau}{V} \quad \to \quad 0 \quad .$$

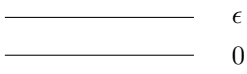
Bei $\tau = 0$ entwickelt ein Ideales Gas keinen Druck; das System kollabiert. Ebenso verschwindet im Idealen Gas die Energie des Grundzustandes: $U = \frac{3}{2} N\tau$ geht für $\tau \to 0$ gegen null.

Im FERMIgas erhöht sinkendes Volumen die Grundzustandsenergie bzw. FERMIenergie. Somit trägt die FERMIenergie einen abstoßenden Anteil zur Bindungsenergie bei. Bei den meisten Metallen und

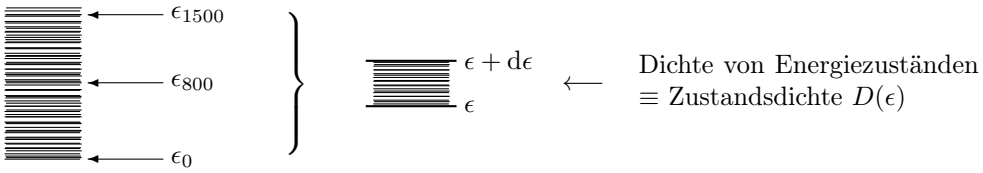
in Weißen Zwergen ist das die wichtigste Abstoßungskraft, die in Metallen die COULOMBanziehung und in Weißen Zwergen die Gravitation ausbalanciert. Ohne diesen Beitrag der FERMIenergie zur Abstoßung ($\widehat{=}$ Druck des FERMIgases) würde ein Weißer Zwerg kollabieren.

12.2 Zustandsdichte

Wir haben im Abschnitt 6.8 ein Zwei-Niveau-System untersucht:



Das ist ein äußerst einfaches Modellsystem. Häufig haben reale Systeme sehr viele Niveaus und diese liegen sehr dicht beieinander. Es ist dann nicht von Interesse, einzelne Energiezustände zu adressieren, sondern ein Energieintervall auszuwählen und zu fragen, wie viele Energiezustände in einem Intervall liegen.



Entartungen von Energieniveaus sind damit automatisch mit erfasst. Ein hoch entartetes Energieniveau geht in eine hohe Zustandsdichte über, ebenso wie viele wenig oder nicht entartete Energieniveaus, die aber sehr dicht beieinander liegen.

Eine Summation über isolierte Energiezustände l geht dann über in eine gewichtete Integration:

$$\sum_l (\dots) \quad \longrightarrow \quad \int dl(...) \quad \longrightarrow \quad \int \mathrm{d}\epsilon\, D(\epsilon)(\dots)$$

Das Gewicht $D(\epsilon)$ ist die Zustandsdichte bei der Energie ϵ. $D(\epsilon)\,\mathrm{d}\epsilon$ ist die Anzahl der Zustände im Energieintervall $\mathrm{d}\epsilon$. Eine solche Transformation haben wir bereits angewendet, um die Anzahl der Zustände in der FERMI-Kugel bis zum Radius l_F auszurechnen.

Wir wollen jetzt die Zustandsdichte $D(\epsilon)$ für ein FERMI-Gas ausrechnen und gehen dabei von der FERMIenergie

$$\epsilon_\mathrm{F} = \frac{\hbar^2}{2m}\Big(\frac{3\pi^2 N}{V}\Big)^{\frac{2}{3}}$$

aus. Bei $\tau = 0$ füllen N Fermionen im Volumen V die Energiezustände ϵ bis ϵ_F vollständig auf. Da jedes Fermion einen Zustand besetzt, zählt N auch die Zustände ϵ bis ϵ_F.

Wir betrachten jetzt $\widetilde{N}$ als die Anzahl der Energiezustände (unabhängig davon, ob sie besetzt sind oder nicht) mit Energien $< \epsilon$. Dann gilt analog

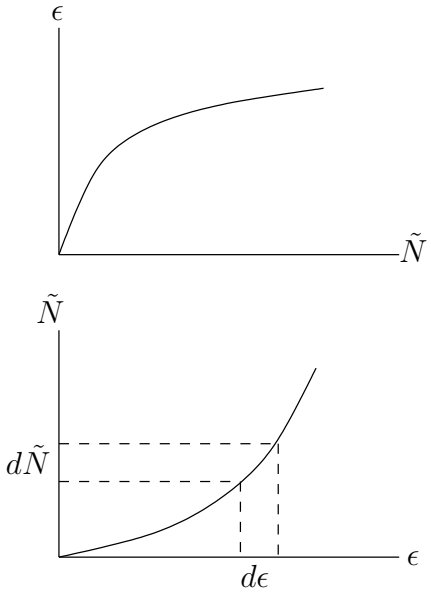
$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m}\Big(\frac{3\pi^2 \widetilde{N}}{V}\Big)^{\frac{2}{3}} \quad .$$

Bis zur Energie ϵ können

$$\widetilde{N}(\epsilon) = \Big(\frac{2m}{\hbar^2}\Big)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{3\pi^2}\epsilon^{\frac{3}{2}}$$

Zustände besetzt werden. Die Zustandsdichte $D(\epsilon)$ ist dann durch

$$D(\epsilon) = \frac{\mathrm{d}\tilde{N}}{\mathrm{d}\epsilon}$$

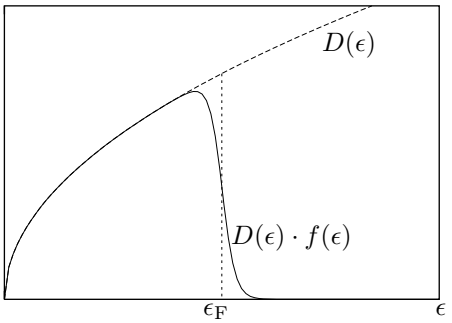


einzuführen. Sie ergibt sich zu

$$D(\epsilon) = \frac{\mathrm{d}\widetilde{N}}{\mathrm{d}\epsilon} = \frac{3\widetilde{N}}{2\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2}\Big(\frac{2m}{\hbar^2}\Big)^{\frac{3}{2}}\epsilon^{\frac{1}{2}}.$$

Die Dichte der tatsächlich besetzten Energiezustände ist nun einfach das Produkt aus der Zustandsdichte und der mittleren Besetzungszahl

$$D(\epsilon) \cdot f(\epsilon).$$



Die Gesamtzahl der Fermionen in einem System kann jetzt geschrieben werden als

$$N = \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, D(\epsilon) f(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2}\Big(\frac{2m}{\hbar^2}\Big)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{\tau}\right)+1}\,\mathrm{d}\epsilon \quad .$$

Damit ist die funktionale Abhängigkeit der Teilchenzahl zu $N = N(V, \tau, \mu)$ gegeben. Diese Relation kann benutzt werden, um

$$\mu(\tau, N, V)$$

auszurechnen. Allerdings ist das auftretende Integral i.A. nicht geschlossen berechenbar. Wir werden deshalb später einen Spezialfall ($\tau = 0$) betrachten sowie diverse Näherungen. Doch zunächst stellen wir weitere thermodynamische Größen mittels der Zustandsdichte $D(\epsilon)$ dar.

Die Energie U des Fermigases ist leicht zu konstruieren als Summe bzw. Integral über alle Energien ϵ, die je mit der Besetzungsdichte $D(\epsilon)f(\epsilon)$ zu gewichten sind. Dann schreibt sich

$$U = \int_0^\infty d\epsilon\, D(\epsilon) f(\epsilon)\, \epsilon = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{\exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{\tau}\right)+1} \quad .$$

Somit besteht der funktionale Zusammenhang

$$U = U(\tau, \mu, V) \quad .$$

In dieser Darstellung ist U kein thermodynamisches Potential, denn die angeschriebenen Variablen sind nicht kanonisch bzgl. U. Jedoch sind τ, μ, V gerade die Variablen des Großkanonischen Potentials J, das nun aus Z_G mit Hilfe von $D(\epsilon)$ dargestellt werden soll.

Es gilt

$$J \quad = \quad -\tau \ln Z_{\mathrm{G}} \quad .$$

Zudem ist

$$Z_{\mathrm{G}} = \prod_i \left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{\tau}\right)\right) \qquad \rightsquigarrow \qquad \ln Z_{\mathrm{G}} = \sum_i \ln\left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{\tau}\right)\right) \quad .$$

Transformation der Summe über quasikontinuierliche Zustände i unter Einarbeitung der Zustandsdichte $D(\epsilon)$ führt zu

$$\ln Z_{\mathrm{G}} = \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, D(\epsilon) \ln\left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{\tau}\right)\right)$$

und somit

$$\begin{aligned} J &= -\tau \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon D(\epsilon) \ln\left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{\tau}\right)\right) \\ &= -\tau \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, \frac{V}{2\pi^2}\Big(\frac{2m}{\hbar^2}\Big)^{3/2} \epsilon^{1/2} \ln\left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{\tau}\right)\right) \quad . \end{aligned}$$

Dieses Zwischenergebnis kann durch partielle Integration vereinfacht werden:

$$\int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, \epsilon^{1/2} \ln\left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{\tau}\right)\right) = \frac{2}{3}\epsilon^{3/2} \ln\left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{\tau}\right)\right)\Big|_0^\infty + \frac{2}{3\tau}\int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon \frac{\epsilon^{3/2} \exp\left(\frac{\mu-\epsilon}{\tau}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\mu-\epsilon}{\tau}\right)} .$$

Es ergibt sich

$$J(\tau, \mu, V) = -\frac{2}{3}\frac{V}{2\pi^2}\Big(\frac{2m}{\hbar^2}\Big)^{3/2} \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, \frac{\epsilon^{3/2}}{\exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{\tau}\right) + 1}$$

bzw.

$$J(\tau, \mu, V) = -\frac{N}{{\epsilon_{\mathrm{F}}}^{3/2}} \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, \frac{\epsilon^{3/2}}{\exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{\tau}\right) + 1} \quad .$$

Dies ist tatsächlich ein thermodynamisches Potential! Aus dem Großkanonischen Potential können nun weitere thermodynamische Größen des Systems berechnet werden:

$$\begin{aligned} N &= -\left(\partial_\mu J\right)_{\tau,V} \quad ; \\ \sigma &= -\left(\partial_\tau J\right)_{\mu,V} \quad ; \\ p &= -\left(\partial_V J\right)_{\tau,\mu} = -\frac{J}{V} \quad ; \\ U &= \mu N + \tau^2 \partial_\tau \ln Z_{\mathrm{G}} = \mu N - \tau^2 \partial_\tau \left(\frac{J}{\tau}\right)_{\mu,V} \quad \text{etc.} \end{aligned}$$

Einige Größen sind direkt ablesbar. Vergleich der Integrale für U und J liefert

$$U = -\frac{3}{2} J \quad .$$

Generell gilt außerdem

$$J = -pV \quad ,$$

und somit ergibt sich

$$U = \frac{3}{2} pV \quad .$$

Diese Beziehung gilt in gleicher Weise auch für das Ideale Gas.

Überprüft werden soll nun noch die Gültigkeit der Beziehung

$$N = -\left(\partial_\mu J\right)_{\tau,V} \quad .$$

Es gilt

$$\left(\partial_\mu J\right)_{\tau,V} = -\tau \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, D(\epsilon) \frac{\exp\left(\frac{\mu-\epsilon}{\tau}\right) \tau^{-1}}{1+\exp\left(\frac{\mu-\epsilon}{\tau}\right)}$$

und somit

$$\left(\partial_\mu J\right)_{\tau,V} = -\int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, D(\epsilon) \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{\tau}+1\right)} = -\int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, D(\epsilon) f(\epsilon) = -N \quad .$$

In analoger Weise lässt sich

$$U = \mu N - \tau^2 \partial_\tau \left(\frac{J}{\tau}\right)_{\mu,V}$$

verifizieren: Zunächst ergibt sich

$$\begin{aligned} \partial_\tau \left(\frac{J}{\tau}\right)_{\mu,V} &= -\int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, D(\epsilon) \frac{\exp\left(\frac{\mu-\epsilon}{\tau}\right) \cdot \frac{-(\mu-\epsilon)}{\tau^2}}{1+\exp\left(\frac{\mu-\epsilon}{\tau}\right)} \\ &= \frac{\mu}{\tau^2} N - \frac{1}{\tau^2} \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, D(\epsilon) \frac{\epsilon}{1+\exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{\tau}\right)} \quad . \end{aligned}$$

Daraus folgt dann

$$U = \mu N - \tau^2 \partial_\tau \left(\frac{J}{\tau}\right)_{\mu,V} = \mu N - \mu N + \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, D(\epsilon) f(\epsilon)\, \epsilon \quad .$$

Zwar sind diese Rechnungen konsistent; eine Bearbeitung der Integrale lässt sich jedoch offensichtlich nicht umgehen.

Ein Problem besteht darin, dass die Integrale nicht geschlossen angebbar ist. Daher beschränken wir uns zunächst auf den Spezialfall $\tau \to 0$. Als Resultat sollte sich die bereits angegebene Beziehung $\mu(\tau = 0) = \epsilon_\mathrm{F}$ ergeben. Es folgt zunächst

$$\int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{\tau}\right)+1} \, \mathrm{d}\epsilon = \int_0^\mu \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{\tau}\right)+1} \, \mathrm{d}\epsilon + \int_\mu^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{\tau}\right)+1} \, \mathrm{d}\epsilon \quad .$$

Für $\tau \to 0$ vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$\int_0^\mu \frac{\epsilon^{1/2}}{0+1} \, \mathrm{d}\epsilon + \int_\mu^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\infty+1} \, \mathrm{d}\epsilon = \frac{2}{3} \mu^{3/2} \quad .$$

Somit gilt

$$N = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{3} \mu^{3/2}(\tau = 0) \quad .$$

Auflösen nach μ ergibt schließlich das erwartete Ergebnis

$$\mu(\tau = 0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3} = \epsilon_\mathrm{F} \quad .$$

Weiterhin bestätigt man für $\tau \to 0$

$$N = \int_0^{\epsilon_\mathrm{F}} \mathrm{d}\epsilon\, D(\epsilon)$$

sowie

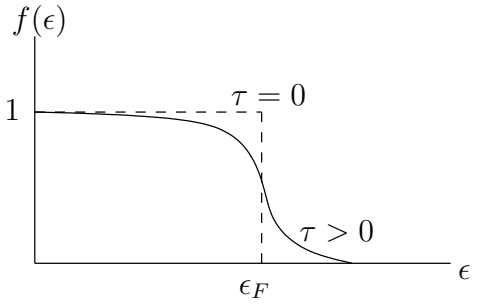
$$\begin{aligned} U_0 &= \int_0^{\epsilon_\mathrm{F}} \mathrm{d}\epsilon\, \epsilon D(\epsilon) \\ &= \int_0^{\epsilon_\mathrm{F}} \mathrm{d}\epsilon \frac{V}{2\pi^2}\Big(\frac{2m}{\hbar^2}\Big)^{3/2}\epsilon^{3/2} \\ &= \frac{V}{2\pi^2}\Big(\frac{2m}{\hbar^2}\Big)^{3/2}\frac{2}{5}\epsilon_\mathrm{F}^{5/2} \\ &= \frac{V}{3\pi^2}\Big(\frac{2m}{\hbar^2}\Big)^{3/2}\epsilon_\mathrm{F}^{3/2}\frac{3}{5}\epsilon_\mathrm{F} \\ &= \frac{3}{5}N\epsilon_\mathrm{F} \quad . \end{aligned}$$

12.3 Schwach angeregte FERMIgase

Wir betrachten nun ein FERMIgas im Grenzfall

$$0 < T \ll T_\mathrm{F} \quad \text{bzw.} \quad 0 < \tau \ll \epsilon_\mathrm{F} \qquad .$$

Zwar haben in einer solchen Situation bereits einige Fermionen den Grundzustand verlassen, doch handelt es sich um ein stark entartetes FERMI-Gas, denn $\tau \ll \epsilon_F$ impliziert bekanntlich $n_\mathrm{Q} \ll n$. Wegen $\tau \ll \epsilon_F$ ist $f(\epsilon)$ nur in einem schmalen Bereich von der Ausdehnung τ um ϵ_F modifiziert gegenüber der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion des Grundzustandes ($\tau = 0$).



Unter diesen Bedingungen lässt sich das Integral zumindest näherungsweise mit Hilfe der Sommerfeld-Entwicklung ausrechnen. Wir setzen

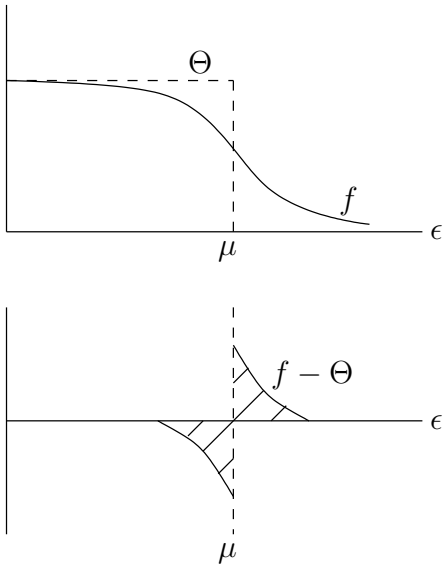
$$I \equiv \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, \frac{\epsilon^{3/2}}{\exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{\tau}\right)+1} \equiv \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, \epsilon^{3/2} f(\epsilon) \equiv \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, h(\epsilon) f(\epsilon) \quad \text{für} \quad \tau \ll \mu$$

und führen die Sprungfunktion

$$\Theta\left(\frac{\mu-\epsilon}{\tau}\right) = \begin{cases} 1 & : \quad \epsilon < \mu \\ 0 & : \quad \epsilon > \mu \end{cases}$$

ein. Damit ergibt sich

$$I = \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, h(\epsilon) f(\epsilon) = \int_0^\mu \mathrm{d}\epsilon\, h(\epsilon) + \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon\, h(\epsilon)\left[f(\epsilon) - \Theta\left(\frac{\mu-\epsilon}{\tau}\right)\right] \quad .$$



Das Integral rechts entspricht im wesentlichen der in der unteren Abbildung dargestellten Fläche, da $f - \theta$ mit der schwach veränderlichen Funktion $h(\epsilon) = \epsilon^{3/2}$ gewichtet wird. Daher kann als untere Integrationsgrenze ohne weiteres auch $-\infty$ gewählt werden. Es ergibt sich

$$I = \int_0^\mu \mathrm{d}\epsilon\, h(\epsilon) + \int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}\epsilon\, h(\epsilon) \left[f(\epsilon) - \Theta\left(\frac{\mu - \epsilon}{\tau}\right)\right] \quad .$$

Die Substitution

$$x = \frac{\epsilon - \mu}{\tau}$$

liefert

$$I = \int_0^\mu \mathrm{d}\epsilon\, h(\epsilon) + \tau \int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}x \, \left[\frac{1}{\exp(x)+1} - \Theta(-x)\right] \cdot h(\mu + \tau x) \quad .$$

Die Funktion h trägt im rechten Integral nur bei $\epsilon \approx \mu$ bzw. $x \approx 0$ bei. Daher können wir h in der Umgebung von $x = 0$ entwickeln:

$$h(\mu + \tau x) = h(\mu) + h'(\mu)\tau x + \frac{h''(\mu)}{2!}(\tau x)^2 + \frac{h'''(\mu)}{3!}(\tau x)^3 + \mathcal{O}(x^4) \quad .$$

Da die Funktion $f - \Theta$ antisymmetrisch ist, leisten jedoch nur h' und h''' einen Beitrag. Es gilt nämlich

$$\Theta(-x) = 1 - \Theta(x) \quad \text{(nach Definition)}$$

sowie

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\exp(x)+1} - \Theta(-x) &= \frac{1}{\exp(x)+1} - 1 + \Theta(x) \\
&= \frac{\exp(-x)}{1+\exp(-x)} - \frac{1+\exp(-x)}{1+\exp(-x)} + \Theta(x) \\
&= -\frac{1}{1+\exp(-x)} + \Theta(x) \\
&= -\left[\frac{1}{1+\exp(-x)} - \Theta(x)\right] \quad .
\end{aligned}$$

Somit folgt

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\mu \mathrm{d}\epsilon\, h(\epsilon) + h'(\mu)\tau^2 \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, x \left[\frac{1}{\exp(x)+1} - \Theta(-x)\right] + \\ &\quad + \frac{1}{3!} h'''(\mu)\tau^4 \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, x^3 \left[\frac{1}{\exp(x)+1} - \Theta(-x)\right] \quad . \end{aligned}$$

Das Integral im zweiten Summanden hat den Wert $\pi^2/6$, das im dritten Summanden berechnet sich zu $7\pi^4/60$. Es folgt

$$I = \int_0^\mu \mathrm{d}\epsilon\, h(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} h'(\mu)\tau^2 + \frac{7\pi^4}{360} h'''(\mu)\tau^4 \quad .$$

Wir berechnen die Ableitungen von h:

$$\begin{aligned} h &= \epsilon^{3/2} \\ h' &= \frac{3}{2}\epsilon^{1/2} \\ h'' &= \frac{3}{4}\epsilon^{-1/2} \\ h''' &= \frac{-3}{8}\epsilon^{-3/2} \quad . \end{aligned}$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} I &= \frac{2}{5}\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4}\tau^2\mu^{1/2} - \frac{7\pi^4}{120\cdot 8}\tau^4\mu^{-3/2} \\ &= \frac{2}{5}\mu^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{\tau}{\mu}\right)^2 - \frac{7\pi^4}{24\cdot 16}\left(\frac{\tau}{\mu}\right)^4\right] \quad . \end{aligned}$$

Für die weitere Rechnung benötigen wir

$$\begin{aligned} \partial_\mu I &= \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8}\tau^2\mu^{-1/2} + \frac{3\cdot 7\pi^4}{120\cdot 16}\tau^4\mu^{-5/2} \\ &= \mu^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\tau}{\mu}\right)^2 + \frac{7\pi^4}{40\cdot 16}\left(\frac{\tau}{\mu}\right)^4\right] \quad . \end{aligned}$$

Damit können wir das Großkanonische Potential angeben:

$$J = -\frac{N}{\epsilon_\mathrm{F}^{3/2}} I \quad ,$$

also

$$J = -\frac{N}{\epsilon_\mathrm{F}^{3/2}} \frac{2}{5}\mu^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{\tau}{\mu}\right)^2 - \frac{7\pi^4}{24\cdot 16}\left(\frac{\tau}{\mu}\right)^4\right] \quad .$$

Aus diesem Ergebnis können wir das Chemische Potential μ bestimmen. Zunächst gilt

$$N = -\left(\partial_\mu J\right)_{\tau,V} = \frac{N}{\epsilon_\mathrm{F}^{3/2}} \partial_\mu I \quad .$$

Somit ist

$$1 = \frac{\mu^{3/2}}{\epsilon_\mathrm{F}^{3/2}}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\tau}{\mu}\right)^2 + \mathcal{O}(\tau^4)\right] \quad .$$

Diese Beziehung liefert

$$\begin{aligned}\mu &= \epsilon_{\mathrm{F}}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\tau}{\mu}\right)^2+\mathcal{O}(\tau^4)\right]^{-2/3}\\ &= \epsilon_{\mathrm{F}}\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\tau}{\mu}\right)^2+\mathcal{O}(\tau^4)\right] \quad .\end{aligned}$$

Diese Gleichung kann iterativ gelöst werden. In nullter Näherung gilt

$$\mu = \epsilon_{\mathrm{F}}\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\tau}{\epsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2+\mathcal{O}(\tau^4)\right] \quad .$$

Damit lässt sich die Innere Energie $U = -\frac{3}{2}J$ unmittelbar angeben:

$$\begin{aligned}U &= \frac{3}{5}\frac{N}{\epsilon_{\mathrm{F}}^{3/2}}\epsilon_{\mathrm{F}}^{5/2}\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\tau}{\epsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2+\mathcal{O}(\tau^4)\right]^{5/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{\tau}{\epsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2+\mathcal{O}(\tau^4)\right]\\ &= \frac{3}{5}N\epsilon_{\mathrm{F}}\left[1-\frac{5\pi^2}{24}\left(\frac{\tau}{\epsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2+\mathcal{O}(\tau^4)\right]\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{\tau}{\epsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2+\mathcal{O}(\tau^4)\right]\\ &= \frac{3}{5}N\epsilon_{\mathrm{F}}\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{\tau}{\epsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2+\mathcal{O}(\tau^4)\right] \quad .\end{aligned}$$

Dieses Ergebnis ermöglicht die Berechnung der spezifischen Wärme C_V:

$$\begin{aligned}C_V &= k_B\left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V\\ &= k_B\frac{\pi^2}{2}\frac{\tau}{\epsilon_{\mathrm{F}}}N\\ &= k_B\frac{\pi^2}{2}\frac{2}{3}D(\epsilon_{\mathrm{F}})\tau\\ &= k_B\frac{\pi^2}{2}N\frac{T}{T_{\mathrm{F}}} \quad .\end{aligned}$$

Interpretation: Nur die Zustände an der FERMIgrenze ϵ_{F} stehen zur Wärmezufuhr/ Wärmeabgabe zur Verfügung und das auch nur bei $\tau > 0$. Tiefere Zustände sind eingefroren.

Im Vergleich dazu lieferte das Ideale Gas die Wärmekapazität

$$C_V^{\mathrm{IG}} = \frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}N \gg C_V, \quad \text{da } T \ll T_{\mathrm{F}}.$$

12.4 FERMIgas in Weißen Zwergen

Das Endstadium von Sternen, die vergleichbar mit unserer Sonne sind, bezeichnet man als Weißen Zwerg. Wenn der Stern ausgebrannt ist (Fusionsquellen erschöpft), sinkt seine Temperatur (Auskühlen) und damit auch der Druck. Der Stern kollabiert, da der Druck im Inneren die Eigengravitation nicht mehr ausbalancieren kann. Durch den Gegendruck des entarteten Elektronengases kommt der Kollaps bei ca. 1% des ursprünglichen Durchmesser zum Stillstand.

Als Vergleichsobjekt betrachten wir unsere Sonne. Einige Daten der Sonne sind folgende:

$$M_\odot = 2 \cdot 10^{30}\ \text{kg} \qquad R_\odot = 7 \cdot 10^8\ \text{m}$$
$$\rho_\odot = 1,4\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \qquad V_\odot = 1,4 \cdot 10^{27}\ \text{m}^3$$

Da die Sonne überwiegend aus Wasserstoff besteht, entspricht dies $N_\odot \sim 10^{57}$ Atomen und jedem Atom steht ein Volumen von $V_{\text{H},\odot} \sim 10^{-30}\ \text{m}^3$ zu. Die Elektronenkonzentration ist somit $n_\odot \sim 10^{30}\ \text{m}^{-3}$. Die Atome sind ionisiert und die Elektronen damit frei! Im Innern herrscht eine Temperatur von $T \sim 10^7$ K. Aus diesen Daten berechnet man:

$$\epsilon_{\text{F},\odot} = \frac{\hbar^2}{2m_\text{e}}(3\pi n_\odot)^{\frac{3}{2}} \approx 30eV$$

Wir sehen, dass $T_{\text{F},\odot} \ll T$ und die Sonne verhält sich in sehr guter Näherung wie ein Ideales Gas mit

$$p = \frac{Nk_BT}{V} = nk_BT \quad .$$

Nach dem Brennschluss sinkt die Temperatur. Durch das sinkende Volumen (Kollaps) kann der Druck noch für eine gewisse Zeit aufrecht erhalten werden.

Weiße Zwerge haben Massen von gleicher Größenordnung bei nur 1% des Sonnenradius. Die Temperatur im Inneren liegt bei $T_\text{WZ} < 10^7\text{K}$ und ist immer noch so hoch, dass das Gas ionisiert ist und die Elektronen somit frei sind. Somit ergeben sich folgende Parameter:

$$\begin{aligned}
\rho_\text{WZ} &\sim 10^6\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \\
V_\text{H,WZ} &\sim 10^{-36}\ \text{m}^3 \\
n_\text{WZ} &\sim 10^{36}\ \text{m}^{-3} \qquad \text{(Elektronendichte)} \\
\rightsquigarrow \quad \epsilon_\text{F,WZ} &= \frac{\hbar^2}{2m_\text{e}}(3\pi^2 n_\text{WZ})^{\frac{2}{3}} \sim 3 \cdot 10^5\ \text{eV} = 0,3\ \text{MeV} = 0,3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-13}\ \text{J} \\
\rightsquigarrow \quad T_\text{F,WZ} &= \frac{\epsilon_\text{F,WZ}}{k_\text{B}} \sim 3 \cdot 10^9\ \text{K} \\
n_{Q,\text{WZ}} &< 10^{32}\text{m}^{-3} \quad .
\end{aligned}$$

Dabei beziehen sich die Werte von ϵ_F, T_F und n_Q auf die Elektronen. Bei Annahme einer Temperatur von $T \sim 10^7$ K im Innern Weißer Zwerge gilt

$$T \ll T_\text{F,WZ}$$

das heißt das Elektronengas ist hochgradig entartet. Für die Ionen ist T_F dagegen um mehr als drei Größenordnungen kleiner (man beachte $\epsilon_\text{F} \propto m^{-1}$):

$$T_{F,WZ}(Ion) \approx 10^6\text{K} \quad .$$

Dieser Zahlenwert ist *nicht* mehr deutlich kleiner als die Temperatur des Weißen Zwerges.

Das entartete Elektronengas entwickelt den Druck

$$p = -\frac{J}{V} = \frac{N}{V\epsilon_\text{F}^{3/2}}\frac{2}{5}\mu^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{\tau}{\mu}\right)^2 + \mathcal{O}(\tau^4)\right] \quad .$$

Für einen Weißen Zwerg gilt somit

$$p_\text{WZ} \propto \frac{2}{5}n\epsilon_\text{F} \propto \frac{\hbar^2}{5m}\left(3\pi^2\right)^{2/3} n^{5/3} \quad .$$

Bei sinkendem Volumen steigt p_{WZ} stärker als bei einem Idealen Gas ($p = nk_BT$). Zudem sinkt der Druck des Idealen Gases linear mit sinkender Temperatur. Ab einer bestimmten Konzentration übersteigt der FERMIdruck den Druck des idealen Gases. Die Gravitation kann somit durch den Druck des FERMIgases ausbalanciert werden. Weiße Zwerge sind stabile Sterne!

12.5 FERMIgas in Neutronensternen

Neutronensterne haben typischerweise die dreifache Sonnenmasse:

$$M_{\mathrm{N}} \sim 3M_{\odot}$$

Wenn alles fusionsfähige Material des Sterns umgewandelt ist, kommt es zum Brennschluß. Im Kern wird keine weitere Energie freigesetzt, was eine Abkühlung zur Folge hat und der Stern kontrahiert. Wegen seiner hohen Masse ist die Gravitation so stark, daß ein FERMIgas aus Elektronen wie in Weißen Zwergen nicht genügend Druck entwickeln kann, um der Gravitation die Balance zu halten.

Die Konzentration der Materie wird so hoch, daß die Elektronen in die Atome eindringen und mit den Protonen zu Neutronen umgewandelt werden. Bei diesem Prozeß spricht man auch von Abtropfen der Elektronen.

Die Neutronen bilden ebenfalls ein FERMIgas, da ihr Spin $\pm\frac{1}{2}$ ist. Der Druck dieses Neutronen-FERMIgases kann nun ausreichen, um die Kontraktion zu stoppen. Charakteristische Neutronensternparameter ergeben sich zu folgenden Werten:

$$\begin{aligned}
M_{\mathrm{N}} &\sim 3M_{\odot} \sim 6 \cdot 10^{30}\ \mathrm{kg} \\
N_{\mathrm{N}} &\sim 3 \cdot 10^{57} \quad \text{Neutronen} \\
R_{\mathrm{N}} &\sim 10 \ldots 20\ \mathrm{km} \sim 3 \cdot 10^{-5} R_{\odot} \quad \rightsquigarrow \quad V_{\mathrm{N}} \sim 10^{-14} V_{\odot} \\
n_{\mathrm{N}} &\sim 10^{14} n_{\odot} \sim 10^{44}\ \mathrm{m}^{-3} \\
\epsilon_{\mathrm{F,N}} &= \frac{\hbar^2}{2M}(3\pi^2 n_{\mathrm{N}})^{\frac{2}{3}} \sim 27\ \mathrm{MeV} \sim 10^2 \epsilon_{\mathrm{F,WZ}} \sim 10^6 \epsilon_{\mathrm{F},\odot} \\
T_{\mathrm{F,N}} &\sim 3 \cdot 10^{11}\ \mathrm{K}
\end{aligned}$$

In einem Neutronenstern kann der Druck wegen

$$p \propto n^{5/3}$$

die Gravitation ausbalancieren.

Bei noch größeren Sternmassen $M_{\bigstar} > 3M_{\odot}$ kann selbst das Neutronen-FERMIgas die Gravitation nicht mehr ausbalancieren. Heute sind noch keine Elementarprozesse bekannt, die den entsprechenden Gegendruck liefern können. Der Stern befindet sich im andauernden Kollaps. Man spricht von einem Schwarzen Loch. Dieses Phänomen kann jedoch nur im Rahmen der Allgemeinen Relativitätstheorie beschrieben werden (Stichworte: Innere Schwarzschild-Lösung, Oppenheimer-Volkoff-Gleichung).

12.6 FERMIgas in Metallen

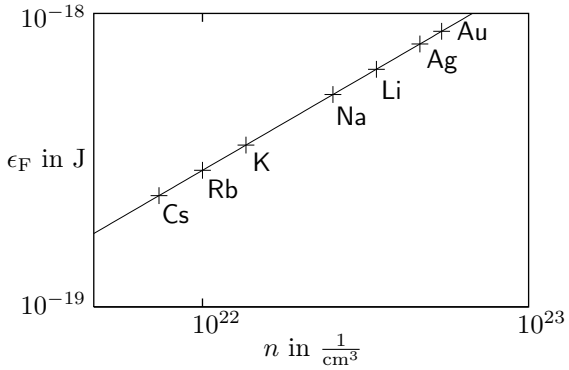
Die FERMIenergie ϵ_{F} in Metallen ist aus

$$\epsilon_{\mathrm{F}} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$$

leicht berechenbar, zumindest wenn Metalle vorliegen, die genau ein Valenzelektron haben, das im Metall zum Leitungselektron wird. Bei einer genaueren Beschreibung ist das von den Atomkernen

erzeugte periodische Potential zu berücksichtigen. Die Elektronenkonzentration n ist gleich der Atomkonzentration, die ja leicht bestimmbar ist.

Metallatome mit einem Valenzelektron sind Alkalimetalle, Cu, Ag, Au usw.



Griffiger als die nach obiger Formel zu bestimmende FERMIenergie sind die ihr äquivalenten und bereits vorher benutzten Größen FERMIgeschwindigkeit v_F, definiert durch

$$\epsilon_F = \frac{m}{2} v_F^2 \quad \rightsquigarrow \quad v_F = \sqrt{\frac{2\epsilon_F}{m}},$$

und FERMItemperatur T_F, die über

$$\epsilon_F = k_B T_F \quad \rightsquigarrow \quad T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B}$$

definiert ist.

Für Metalle ergibt sich größenordnungsmäßig

$$v_F \sim 10^6 \ \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}},$$
$$T_F \sim 10^4 \ldots 10^5 \ \mathrm{K}.$$

Bei Zimmertemperatur ist somit $T \ll T_F$, und das entartete FERMIgas ist also eine ausgezeichnete Näherung.

13 Bosegas

Unter einem Bosegas verstehen wir ein Quantengas aus Bosonen, das die Bedingungen

$$n \geq n_Q \quad \text{bzw.} \quad V_1 \leq \lambda_{dB}^3$$

erfüllt. Wir betrachten nun ein System aus Bosonen mit den Einteilchen-Energiezuständen ϵ_i, wobei jeder Zustand mit beliebig vielen Bosonen besetzbar ist. Die Große Zustandssumme für ein Bosegas lautet bekanntlich

$$Z_G = \prod_i \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{\tau}\right)} \quad .$$

13.1 Besetzung des Grundzustandes und der angeregten Zustände

Die mittlere Besetzungszahl eines Zustandes der Energie ϵ_i ist durch

$$< N_i >= f(\epsilon_i) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau}\right) - 1}$$

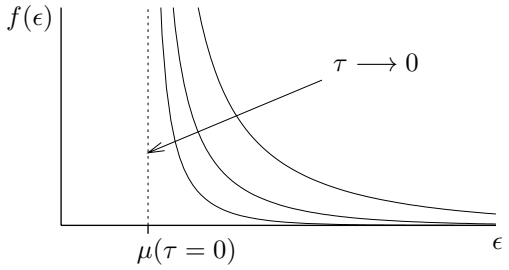
gegeben. Für die mittlere Teilchenzahl im System gilt somit

$$N = \sum_i < N_i >= \sum_i \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau}\right) - 1} \quad .$$

Da $< N_i > \geq 0$ gelten muß, ist zu fordern

$$\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{\tau}\right) > 1$$

und somit $\mu < \epsilon_0$, wobei ϵ_0 die tiefste Energie des Systems bezeichnet.



Für $\tau \to 0$ ist nur der tiefste Energiezustand besetzt, das gesamte System befindet sich bei ϵ_0:

$$N_0 = N = \left(\exp\left(\frac{\epsilon_0 - \mu}{\tau}\right) - 1\right)^{-1} \quad ,$$

wobei abkürzend

$$N_0 =< N_0 >$$

benutzt wird. Somit gilt

$$\epsilon_0 = \mu(\tau) + \tau \ln\left(1 + \frac{1}{N}\right) \quad .$$

Angestrebt wird wiederum eine Handhabung der Vielzahl von Energiezuständen mittels der Zustandsdichte $D(\epsilon)$. Dies ist sinnvoll, wenn ϵ_i quasi-kontinuierlich und $f(\epsilon_i)$ hinreichend glatt ist. Im konkreten Fall ist die Glattheit von $f(\epsilon_i)$ - außer für $f(\epsilon_0)$ bei $\tau \to 0$ - auch weitgehend erfüllt.

Im folgenden unterziehen wir deshalb die Besetzungszahl N_0 des tiefsten Zustandes einer Sonderbehandlung und betrachten die Besetzungszahl N_0 des Zustandes ϵ_0 und die Besetzungszahl N_e der angeregten Zustände unabhängig voneinander ($N_0 \equiv < N_0 >$):

$$N = N_0 + \sum_{i>0} < N_i > \equiv N_0 + N_e \quad \text{mit} \quad N_e = \sum_{i>0} < N_i > \quad .$$

Durch die Substitution $\epsilon_i \to \epsilon_i'$ mit $\epsilon_i' = \epsilon_i - \epsilon_0$ wird eine Verschiebung der Energieskala realisiert, so daß der Grundzustand gerade $\epsilon_0' = 0$ entspricht. Die angeregten Zustände $\epsilon_i' > 0$ können quasi-kontinuierlich behandelt werden. Nach Einführung von $\mu' = \mu - \epsilon_0$ können wir somit die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion in der Form

$$f(\epsilon') = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon' - \mu'}{\tau}\right) - 1}$$

schreiben. Dem Grundzustand $\epsilon' = 0$ entspricht das chemische Potential μ'. Wegen $f(\epsilon') > 0$ für alle ϵ' muß $\mu' < 0$ gelten

Für die angeregten Zustände ($\epsilon_i' > 0$) kann Quasi-Kontinuität angenommen werden, wodurch die Einführung einer Zustandsdichte $D(\epsilon)$ motiviert wird. Wir spezialisieren unsere Überlegungen hier für ein System nicht wechselwirkender freier Bosonen mit Spin $s = 0$ im Volumen V. Die Energiezustände sind somit identisch mit der in Kapitel 12 behandelten Fermionen-Situation.

Die Zustandsdichte für ein System freier Fermionen ist bekanntlich durch

$$D(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2}$$

gegeben. Berücksichtigt wurde bei der Herleitung dieser Formel die zweifache Spin-Entartung eines jeden Zustands. Für Bosonen mit Spin null ist die Zustandsdichte folglich gerade halb so groß:

$$D(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad .$$

Somit gilt:

$$N = N_0 + \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon' D(\epsilon') f(\epsilon') \quad .$$

Die ϵ'-Integration darf bei $\epsilon' = 0$ beginnen, obwohl der Zustand $\epsilon_0' = 0$ herausgezogen wurde; schließlich verschwindet die Zustandsdichte bei $\epsilon' = 0$.

Für die Große Zustandssumme gilt

$$Z_G = \prod_i \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{\mu' - \epsilon_i'}{\tau}\right)}$$

und somit

$$\ln Z_G = -\sum_i \ln\left(1 - \exp\left(\frac{\mu' - \epsilon_i'}{\tau}\right)\right) \quad .$$

Die Summation kann in eine Integration überführt werden:

$$\ln Z_G = -\ln\left(1 - \exp\left(\frac{\mu'}{\tau}\right)\right) - \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon' D(\epsilon') \ln\left(1 - \exp\left(\frac{\mu' - \epsilon'}{\tau}\right)\right) \quad .$$

Diese Beziehung ermöglicht die Bestimmung des Großkanonischen Potentials:

$$J = -\tau \ln \mathrm{Z}_G \quad ;$$

es ergibt sich

$$J = +\tau \ln\left(1 - \exp\left(\frac{\mu'}{\tau}\right)\right) + \tau \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon' \epsilon'^{1/2} \ln\left(1 - \exp\left(\frac{\mu' - \epsilon'}{\tau}\right)\right) \quad .$$

Durch partielle Integration können wir J weiter umformen. Zunächst stellen wir fest:

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon' \, \epsilon'^{1/2} \ln\left(1 - \exp\left(\frac{\mu' - \epsilon'}{\tau}\right)\right) = \\ &= \quad \frac{2}{3}\epsilon'^{3/2} \ln\left(1 - \exp\left(\frac{\mu' - \epsilon'}{\tau}\right)\right)\Bigg|_0^\infty - \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon' \, \frac{2}{3}\epsilon'^{3/2} \frac{-\exp\left(\frac{\mu'-\epsilon'}{\tau}\right) \cdot \left(-\frac{1}{\tau}\right)}{1 - \exp\left(\frac{\mu'-\epsilon'}{\tau}\right)} \quad . \end{aligned}$$

Einsetzen der Grenzen im ersten Summanden liefert

$$\int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon' \, \epsilon'^{1/2} \ln\left(1 - \exp\left(\frac{\mu' - \epsilon'}{\tau}\right)\right) = -\frac{2}{3\tau} \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon' \, \epsilon'^{3/2} \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon'-\mu'}{\tau}\right) - 1} \quad .$$

Somit können wir das Großkanonische Potential in der Form

$$J = \tau \ln\left(1 - \exp\left(\frac{\mu'}{\tau}\right)\right) - \frac{V}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon' \, \epsilon'^{3/2} \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon'-\mu'}{\tau}\right) - 1}$$

angeben. Die funktionale Abhängigkeit ist ablesbar zu $J = J(\tau, \mu', V)$. Es handelt sich also tatsächlich um ein Potential.
Durch Differentiation ergeben sich die thermodynamischen Eigenschaften des Systems. Zunächst bestimmen wir die Teilchenzahl $N = -\left(\partial_\mu J\right)_{\tau,V}$:

$$N = -\tau \frac{-\exp\left(\frac{\mu'}{\tau}\right) \cdot \tau^{-1}}{1 - \exp\left(\frac{\mu'}{\tau}\right)} - \tau \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon' \, \epsilon'^{1/2} \frac{-\exp\left(\frac{\mu'-\epsilon'}{\tau}\right) \cdot \tau^{-1}}{1 - \exp\left(\frac{\mu'-\epsilon'}{\tau}\right)} \quad .$$

Somit ist

$$N = \frac{1}{\exp\left(\frac{-\mu'}{\tau}\right) - 1} + \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon' \, \frac{\epsilon'^{1/2}}{\exp\left(\frac{\epsilon'-\mu'}{\tau}\right) - 1} \quad .$$

Dieses Ergebnis ist mit unseren Überlegungen am Anfang des Abschnitts konsistent, denn offensichtlich können wir schreiben

$$N = N_0 + \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon' \, D(\epsilon') f(\epsilon') = N_0 + N_e \quad .$$

Abschließend seien die Besetzungszahlen N_0 (Grundzustand) und N_e (angeregte Zustände) nochmals in ihrer endgültigen Form angegeben:

$$N_0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{-\mu'}{\tau}\right) - 1}$$

und

$$N_e = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon' \, \frac{\epsilon'^{1/2}}{\exp\left(\frac{\epsilon'-\mu'}{\tau}\right) - 1} \quad .$$

Die Teilchenzahl N ist also eine Funktion von τ, μ' und V. Weitere thermodynamische Größen können ebenfalls aus J bestimmt werden, z.B. $p = -J/V$ und $\sigma = -\left(\partial_\tau J\right)_{\mu,V}$.

13.2 Beispiel eines Bose-Gases

Anhand des Tieftemperaturverhaltens von He^4 soll die Abspaltung des Grundzustandes von den angeregten Zuständen quantitativ verifiziert werden.

Wir betrachten ein System mit ca. 10^{22} Teilchen bei einer Temperatur von $1\text{K}(= 1.4 \cdot 10^{-23}\text{J})$. Die Teilchen seien in einen würfelförmigen Kasten mit der Kantenlänge $L = 1\text{cm}$ eingeschlossen. Zu bedenken ist, daß He^4 unter diesen Bedingungen flüssig ist (d.h. die Atome sind *nicht* wechselwirkungsfrei); in niedrigster Näherung ist die Betrachtung als Gas jedoch gerechtfertigt. Die Ein-Teilchen-Zustände sind über

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \left(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2\right) \quad \text{mit} \quad l_x, l_y, l_z \in \{1, 2, \ldots\}$$

festgelegt, wobei

$$\begin{aligned} L &= 1\text{cm}, \\ m &= 4 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} \sim 6,7 \cdot 10^{-27}\ \text{kg}, \\ \hbar &= \frac{6,63}{2\pi} \cdot 10^{-34}\ \text{Js} \sim 10^{-34}\ \text{Js} \end{aligned}$$

gilt. Der niedrigste Einteilchen-Zustand ϵ_0 hat somit die Energie

$$\epsilon_0 = \epsilon(1,1,1) \approx 2 \cdot 10^{-37}\text{J} \approx 1.2 \cdot 10^{-18}\text{eV} \quad ;$$

die äquivalente Temperatur liegt bei

$$\frac{\epsilon_0}{k_B} \approx 1.4 \cdot 10^{-14}\text{K} \quad .$$

Für den ersten angeregten Einteilchen-Zustand gilt

$$\epsilon_1 = \epsilon(2^2 + 1^2 + 1^2) = 2 \cdot \epsilon_0 \approx 4 \cdot 10^{-37}\text{J}$$

und somit

$$\epsilon'_1 = \epsilon_1 - \epsilon_0 = \epsilon_0 \approx 2 \cdot 10^{-37}\text{J} \quad .$$

Wir wollen nun das chemische Potential μ bzw. μ' abschätzen. Es gilt

$$N_0 = \frac{1}{\exp\left(-\frac{\mu'}{\tau}\right) - 1} \quad ,$$

also

$$\exp\left(-\frac{\mu'}{\tau}\right) = 1 + \frac{1}{N_0} \quad \rightsquigarrow \quad \mu' = -\tau \ln\left(1 + \frac{1}{N_0}\right) = -\frac{\tau}{N_0}$$

für $N_0 \gg 1$. Es sei nun N_0 von der gleichen Größenordnung wie N. Damit gilt

$$\mu' = -\frac{k_B T}{N_0} \approx -\frac{1.4 \cdot 10^{-23}\text{J/K} \cdot 1\text{K}}{10^{22}} \approx -10^{-45}\text{J} \quad .$$

Also ist $|\mu'| \ll \epsilon'_1$. Diese Ungleichung bleibt auch gültig für $T \approx 10^{-3}\text{K}$, d.h. für die Temperaturen, die zu den niedrigsten praktisch herstellbaren zählen, denn es ist

$$\frac{|\mu'|}{k_B} \approx \frac{10^{-45}}{10^{-23}}\text{K} \approx 10^{-22}\text{K} \quad .$$

Im Vergleich dazu soll nun die Besetzungszahl des ersten angeregten Zustandes abgeschätzt werden. Es gilt

$$f(\epsilon'_1) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon'_1 - \mu'}{\tau}\right) - 1} \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon'_1}{\tau}\right) - 1} \quad .$$

Für $\tau = k_B \cdot 1\mathrm{K}$ gilt

$$\frac{{\epsilon'}_1}{\tau} \approx \frac{2 \cdot 10^{-37}}{1.4 \cdot 10^{-23}} \approx 1.4 \cdot 10^{-14} \quad ,$$

so daß

$$f({\epsilon'}_1) \approx \frac{\tau}{{\epsilon'}_1} \approx 10^{14}$$

ist. Die anteilige Besetzung des ersten angeregten Zustandes liegt somit lediglich bei $f({\epsilon'}_1)/N \approx 10^{-8}$. Bei $T = 1\mathrm{K}$ ist also bereits das erste angeregte Niveau nur äußerst schwach besetzt. Dies rechtfertigt eine Sonderbehandlung des niedrigsten Zustandes!

Die Bose-Einstein-Verteilung begünstigt eine Situation, bei der bei genügend niedriger Temperatur der überwiegende Teil der Teilchen im Grundzustand bleibt.

13.3 Bose-Einstein-Kondensation

Die Teilchen im Grundzustand nennt man das Bose-Einstein-Kondensat (K). Obwohl nur ein einzelner Zustand beteiligt ist, kann $N_0 \gg 1$ werden. Die Teilchen in den angeregten Zuständen nennt man die normalflüssige Phase (N). Der Übergang zwischen K und N wird durch die Temperatur gesteuert.

Unser Ziel ist nun das Auffinden einer charakteristischen (kritischen) Temperatur $\tau_c = k_B T_c$ ähnlich der Fermi-Temperatur $\epsilon_F = k_B T_F$: Für $\tau > \tau_c$ soll der Grundzustand nahezu vollständig entleert sein, so daß $N_e \gg N_0$ gilt. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen zunächst die in Abschnitt 13.1 formulierten Beziehungen in einer etwas anderen Form notiert werden. Wir erinnern an

$$N_0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{-\mu'}{\tau}\right) - 1}$$

und

$$N_e = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon' \, \frac{{\epsilon'}^{1/2}}{\exp\left(\frac{\epsilon' - \mu'}{\tau}\right) - 1} \quad .$$

Durch Einführung der neuen Variablen $x = \epsilon'/\tau$ und der Quantenkonzentration

$$n_Q = \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

ergibt sich

$$N_e = \frac{V}{4\pi^2} 2^{3/2} (2\pi)^{3/2} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \tau^{3/2} \int_0^\infty \mathrm{d}x \, \frac{x^{1/2}}{\exp\left(-\frac{\mu'}{\tau}\right) \exp(x) - 1} \quad ,$$

also

$$N_e = V n_Q(\tau) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \mathrm{d}x \, \frac{x^{1/2}}{\exp\left(-\frac{\mu'}{\tau}\right) \exp(x) - 1} \quad .$$

Wir betrachten nun die Situation für $N_0 \gg 1$. Dabei ist es *nicht* erforderlich, daß zusätzlich die Bedingung $N_e \ll N$ gilt. Für das Kondensat gilt

$$\exp\left(-\frac{\mu'}{\tau}\right) = 1 + \frac{1}{N_0} \quad ,$$

somit also

$$-\frac{\mu'}{\tau} = \ln\left(1 + \frac{1}{N_0}\right) = \frac{1}{N_0} \quad .$$

Dies bedeutet aber

$$-\mu' = \frac{\tau}{N_0} \ll \tau \quad .$$

Für die Besetzungszahl der angeregten Zustände gilt wegen $\exp\left(-\frac{\mu'}{\tau}\right) \approx 1$

$$N_e = V n_Q(\tau) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \mathrm{d}x \, \frac{x^{1/2}}{\exp(x) - 1} \quad .$$

Durch Einführung der RIEMANN-Zeta-Funktion vermöge

$$\zeta(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty \mathrm{d}x \, \frac{x^{\alpha-1}}{\exp(x) - 1}$$

mit der Gamma-Funktion

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^\infty e^{-x} x^{\alpha-1} dx$$

können wir schreiben

$$N_e = V n_Q(\tau) \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

und somit

$$N = N_0 + N_e = -\frac{\tau}{\mu'} + V n_Q(\tau) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad .$$

Der Funktionswert der Zeta-Funktion kann numerisch zu $\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612\ldots$ bestimmt werden.

Diese Beziehung benutzen wir, um eine kritische Temperatur τ_c abzuleiten. Bei Temperaturerhöhung wird sich N_0 verringern und N_e erhöhen. Wenn N_0 gegenüber N_e vernachlässigbar ist, also $N_e \gg N_0$, so sind wir bei der kritischen Temperatur τ_c angegkommen. Dann folgt aus der Beziehung

$$N = V n_Q(\tau_c) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad \text{bzw.} \quad n = n_Q(\tau_c) \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

Auflösung nach τ_c liefert

$$\tau_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{n}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}\right)^{2/3} = 3.31 \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3} \quad .$$

Man beachte die formale Ähnlichkeit mit der FERMI-Temperatur bzw. FERMI-Energie:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 n\right)^{2/3} = 4.78 \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3} \quad .$$

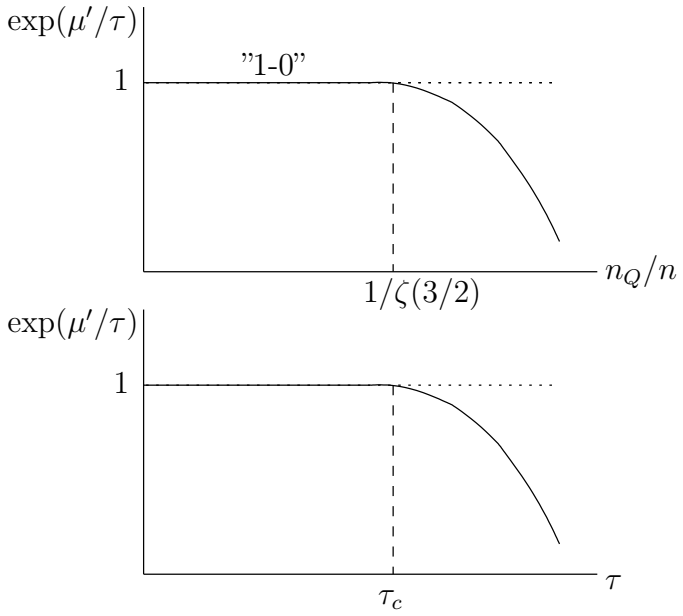
Wir arbeiten nun die kritische Temperatur τ_c in die Darstellung der Besetzungszahl N_e ein:

$$\frac{N_e}{N} = \frac{n_Q(\tau)}{n_Q(\tau_c)} \frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \mathrm{d}x \, \frac{x^{1/2}}{\exp\left(-\frac{\mu'}{\tau}\right) \exp(x) - 1}}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \quad ;$$

somit gilt also

$$N = N_0 + N_e = \frac{1}{\exp\left(-\frac{\mu'}{\tau}\right) - 1} + N \left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^{3/2} \frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \mathrm{d}x \, \frac{x^{1/2}}{\exp\left(-\frac{\mu'}{\tau}\right) \exp(x) - 1}}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \quad .$$

Diese Beziehung erlaubt prinzipiell die Berechnung von $\mu' = \mu'(\tau, N, V)$.



Im folgenden sollen die Ergebnisse einer numerischen Auswertung von $\mu' = \mu'(\tau, N, V)$ für eine typische Situation dargestellt werden. Anstelle von μ' wird bevorzugt die Fugazität $\exp\left(\frac{\mu'}{\tau}\right)$ dargestellt, anstelle von τ wird bevorzugt mit

$$\frac{n_Q}{n} = \frac{\left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}}{\left(\frac{m\tau_c}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} = \frac{1}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}\left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^{3/2}$$

gearbeitet. Somit ist τ_c tatsächlich als kritische Temperatur zu interpretieren.

Unser Interesse gilt nun speziell dem Bereich $\tau < \tau_c$. In diesem Bereich wird die Besetzungszahl N_0 makroskopisch sein, also $N_0 \gg 1$. Es gilt also

$$\exp\left(-\frac{\mu'}{\tau}\right) = 1 + \frac{1}{N_0}$$

bzw.

$$\exp\left(\frac{\mu'}{\tau}\right) = 1 - \frac{1}{N_0} \quad .$$

Für $N_0 \gg 1$ kann der zweite Summand vernachlässigt werden, und es ergibt sich

$$\exp\left(-\frac{\mu'}{\tau}\right) = 1 \quad .$$

Dies setzen wir in den Integralausdruck für N_e ein und erhalten

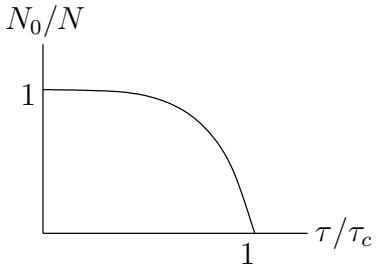
$$N = N_0 + N\left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^{3/2}\frac{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)},$$

also

$$N_0 = N\left(1 - \left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^{3/2}\right) \quad .$$

Somit ist der Grundzustand bei $\tau = \tau_c$ vollständig entleert:

$$N_0 = 0 \quad \text{für} \quad \tau = \tau_c \quad .$$



Für $\tau > \tau_c$ befinden sich alle Teilchen in den angeregten Zuständen ($N_e = N$). Exemplarisch wollen wir die kritische Temperatur τ_c für He^4 abschätzen. Wiederum betrachten wir 10^{22} Teilchen, die sich im Volumen $V = 1\text{cm}^3$ befinden. Es gilt somit

$$n = \frac{10^{22}}{10^{-6}}\text{m}^{-3} = 10^{28}\text{m}^{-3} \quad .$$

Damit können wir die kritische Temperatur angeben:

$$\begin{aligned} \tau_c &\approx 3 \cdot \frac{10^{-68}}{6.7 \cdot 10^{-27}} 10^{28 \cdot 2/3}\text{J} \\ \tau_c &\approx 3 \cdot 10^{-23}\text{J} \quad . \end{aligned}$$

Dies entspricht einer Temperatur von lediglich $T_c = 2\text{K}$.
Diese Rechnung ist konsitent mit den Abschätzungen des Abschnitts 13.2, wonach sich bei $T = 1K$ die ueberwiegende Teilchenzahl im Grundzustand befindet.

Im Abschnitt „Phasenübergänge" wird die Bose-Einstein-Kondensation erneut auftauchen.

14 Photonen und Phononen

14.1 Photonengas

14.1.1 Eigenschaften von Photonen

Wir betrachten in diesem Abschnitt ein System aus Photonen, wobei wir möglichst analog zu unseren Überlegungen in den Abschnitten 12 (Fermigas) und 13 (Bosegas) vorgehen wollen. Aus der Quantenelektrodynamik ist bekannt, daß Photonen die Spin-Quantenzahl 1 haben. Wegen dieses ganzzahligen Spins sind Photonen Bosonen. Zunächst wollen wir klären, warum sie trotzdem nicht in Abschnitt 13 eingeordnet werden: Zwar können Photonen als Teilchen angesehen werden, doch kann die Teilchenzahl nicht unabhängig von ihrer Energie angegeben werden. Photonen sind Energiequanten. Im Gegensatz dazu waren für die in Abschnitt 13 betrachteten Bosonen Teilchenzahl und Energie zunächst unabhängige Größen.

Unter einem Photonengas verstehen wir ein System aus unabhängigen, d.h. nicht untereinander wechselwirkenden Photonen. Das Auffinden der thermodynamischen Eigenschaften des Photonengases kann sowohl über die Zustandssumme als auch über die Große Zustandssumme erreicht werden. Wir wollen beide Wege untersuchen und werden feststellen, dass beide Summen gleich sind. Hintergrund für die Gleichheit ist, dass im Phtotonengas das chemische Potential grundsätzlich verschwindet. Diese Eigenschaft werden wir unten begründen. Da uns für das Photonengas keine Schrödinger-Gleichung zur Verfügung steht, führen wir zum Ansprechen und Abzählen der Zustände des Photonengases eine elektrodynamische Vorbetrachtung durch, die auf eine geeignete Zerlegung des Photonengases führt.

14.1.2 Zustände des Photonengases

Wir betrachten nun ein Photonengas, das in ein vorgegebenes Volumen V ohne Ladungen und Ströme eingesperrt ist. Wir wollen versuchen, die Anzahl der Zustände l eines solchen Systems abzuzählen. Realisierbar ist V durch einen Hohlraum mit reflektierenden Wänden, die eine Temperatur τ haben. Die Annahme reflektierender Wände ist naheliegend, denn das Photonengas soll ja im Volumen V verbleiben. Das Gleichgewicht des Photonengases stellt sich über die Wechselwirkung der Photonen mit den Wänden von V ein: Photonen werden absorbiert und emittiert. Die Anzahl der Photonen wird über $\mu = 0$ reguliert. Die Wechselwirkung der Photonen mit den Wänden sei jedoch so schwach, dass die Wände trotzdem als ideal reflektierend betrachtet werden können. Diese Vorstellung ist der aus den beiden vorhergehenden Abschnitten analog, wo die Fermionen bzw. Bosonen als nicht wechselwirkend betrachtet wurden. Trotzdem mussten die Teilchen voneinander gegenseitig Notiz nehmen, um ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen zu können. Die Wechselwirkung der Photonen untereinander ist tatsächlich zu gering, so dass an diese Stelle die Wechselwirkung mit den Wänden tritt.

Zunächst betrachten wir das Photonengas als klassisches Strahlungsfeld; die Erfordernisse der Quantenmechanik werden wir später an geeigneter Stelle einarbeiten. Dieses Strahlungsfeld können wir in einzelne Moden zerlegen. Die *Eigenlösungen* lassen sich aus den Maxwell-Gleichungen finden:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \underline{H} &= \partial_t \underline{D} + \underline{j} & \qquad \operatorname{div} \underline{D} &= \rho \\ \operatorname{rot} \underline{E} &= -\partial_t \underline{B} & \qquad \operatorname{div} \underline{B} &= 0. \end{aligned}$$

Im Hohlraum sei nur elektromagnetische Strahlung. Als Medium betrachten wir den einfachsten

Fall des Vakuums. Dann gilt

$$\begin{aligned} \underline{D} &= \epsilon_0 \underline{E}, & \rho &= 0, \\ \underline{H} &= \frac{1}{\mu_0} \underline{B}, & \underline{j} &= 0, \\ \mu_0 \epsilon_0 &= \frac{1}{c^2}. \end{aligned}$$

Durchflutungsgesetz und Induktionsgesetz lassen sich zusammenfassen zu

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \underline{E} = -\epsilon_0 \mu_0 \partial_t^2 \underline{E}.$$

Mit $\operatorname{rot}\operatorname{rot} = \operatorname{grad}\operatorname{div} - \operatorname{div}\operatorname{grad} = \operatorname{grad}\operatorname{div} - \triangle$ folgt die Wellengleichung

$$\triangle \underline{E} - \frac{1}{c^2} \partial_t^2 \underline{E} = 0.$$

Die Wände des Hohlraums seien metallisch und sogar ideal leitend ($\sigma \longrightarrow \infty$, wobei hier mit σ nicht die Entropie gemeint ist). Dann gilt auf dem Rand

$$E_\parallel = 0, \quad B_\perp = 0.$$

Über eine verallgemeinerte FOURIERzerlegung der elektromagnetischen Feldgrößen

$$\begin{aligned} \underline{A}(\underline{x}, t) &= \sum_m \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0}} q_m(t) \widehat{\underline{E}}_m(\underline{x}) && m \text{ zählt Moden} \\ \underline{E}(\underline{x}, t) &= -\sum_m \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0}} \dot{q}_m(t) \widehat{\underline{E}}_m(\underline{x}) && \underline{E} = -\partial_t \underline{A} \quad (\varphi \equiv 0) \\ \underline{B}(\underline{x}, t) &= \sum_m \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0}} q_m(t) \operatorname{rot} \widehat{\underline{E}}_m(\underline{x}) && \underline{B} = \operatorname{rot} \underline{A} \end{aligned}$$

zerfällt das elektrodynamische Problem in die gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\ddot{q}_m + \omega_m^2 q_m = 0$$

mit den Separationskonstanten ω_m^2 und das Eigenwertproblem

$$\triangle \widehat{\underline{E}}_m + \frac{\omega_m^2}{c^2} \widehat{\underline{E}}_m = 0$$

mit dem HERMITE-Operator $\triangle$, den Eigenwerten ω_m und den Eigenfunktionen $\widehat{\underline{E}}_m$, die ein vollständiges Orthonormalsystem bilden. Die Lösung dieses Eigenwertproblems liefert folgende Ergebnisse:

- Im Hohlraum bildet sich ein stehendes Wellenfeld aus mit Knoten der Transversalkomponente an den Wänden.
- Ganzzahlige Vielfache der halben Wellenlängen ergeben die Gesamtausdehnung des Hohlraums, wenn der Hohlraum würfelförmig ist ($V = L^3$):

  $$\frac{\lambda_x}{2} m_x = L, \quad \frac{\lambda_y}{2} m_y = L, \quad \frac{\lambda_z}{2} m_z = L, \quad m_{x,y,z} = 0, 1, 2, \ldots$$

  Es ergeben sich die Wellenzahlkomponenten $k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} = \frac{\pi}{L} m_i$, $i = x, y, z$.

- Es gilt die Dispersionsrelation für Wellen im Vakuum:

$$\omega = ck = c\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{c\pi}{L}\sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2}$$

  Folglich sind die möglichen Frequenzen ω eine Funktion der „Quantenzahlen“ m_x, m_y, m_z:

$$\omega = \omega(m_x, m_y, m_z)$$

  Wir schreiben kurz ω_m und verstehen m als Indexmenge.

Auf diese Weise wird eine Abzählung der Eigenzustände des Strahlungsfeldes möglich.

Für jedes ω_m existieren sogar zwei linear unabhängige Lösungen $\widehat{\underline{E}}_m$, denn aus $\nabla \cdot \widehat{\underline{E}}_m = 0$ folgt bekanntlich $\underline{k}_m \cdot \widehat{\underline{E}} = 0$, also $\widehat{\underline{E}}_m \perp \underline{k}_m$. Es gibt somit zwei linear unabhängige $\widehat{\underline{E}}_m$, die senkrecht auf $\underline{k}_m$ stehen. Dies entspricht zwei Polarisationsrichtungen, die wir mit den Quantenzahlen $\sigma = 1, 2$ kennzeichnen.

Das Strahlungsfeld ist somit als eine lineare Überlagerung der Eigenmoden zu verstehen. Jede Eigenmode verhält sich zeitlich wie ein harmonischer Oszillator mit der Frequenz ω_m:

$$\ddot{q}_m + \omega_m^2 q_m = 0 \quad .$$

Die Gesamtenergie des Strahlungsfeldes,

$$U = \int_V \mathrm{d}V \, \frac{1}{2}\left(\epsilon_0 \underline{E}^2 + \frac{1}{\mu_0}\underline{B}^2\right)$$

kann durch Einarbeiten der Modenzerlegung in die Form

$$U = \sum_{m,\sigma}\left(\frac{1}{2}p_m^2 + \frac{\omega_m^2}{2}q_m^2\right)$$

mit $p_m = \dot{q}_m$ gebracht werden, d.h. die Gesamtenergie des Strahlungsfeldes ist die lineare Überlagerung der Energien der einzelnen Moden, wobei die Moden jeweils als harmonische Oszillatoren mit der Frequenz ω_m aufgefasst werden können. Diese harmonischen Oszillatoren sind an das Bad (die Wände des Hohlraums) der Temperatur τ gekoppelt.

Jeder klassische eindimensionale harmonische Oszillator trägt nach dem Gleichverteilungssatz eine mittlere Energie von $\tau = k_B T$. An dieser Stelle versagt die weitere klassische Betrachtung des Strahlungsfeldes, denn die Gesamtenergie

$$U = \sum_{m,\sigma} k_B T$$

divergiert und führt zur sog. Ultraviolettkatastrophe.

Als Übergang zur nun notwendigen quantenmechanischen Behandlung werden die komplexen Größen

$$a_m(t) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_m}}\left(\omega_m q_m(t) + i p_m(t)\right)$$

eingeführt. Diese sind das Ergebnis einer Hauptachsentransformation der HAMILTON-kanonischen Gleichungen für einen harmonischen Oszillator. Damit ergibt sich zunächst:

$$U = \sum_{m,\sigma} \hbar\omega_m a_m^\star a_m \quad .$$

In quantenmechanischer Behandlung wird $a_m^\star a_m$ zum Besetzungszahloperator und liefert

$$U = \sum_{m,\sigma} \hbar\omega_m < l_{m\sigma} > \quad ,$$

wobei $< l_{m\sigma} >$ die mittlere Photonenzahl in der Mode m bei der Polarisation σ ist. $< l_{m\sigma} >$ ist aus den einzelnen Realisierungen von $l_{m\sigma}$ zu ermitteln. Später wird diese Rechnung explizit vorgeführt. Alle $l_{m\sigma}$ können zwischen 0 und ∞ variieren. Die Vakuum-Energie (Nullpunkts-Energie) wurde vernachlässigt. Ohne diese Näherung wäre zur mittleren Photonenzahl bekanntlich 1/2 zu addieren.

14.1.3 Zustandsdichte des Photonengases

Ein einzelnes Photon hat die Energie

$$\epsilon_m = \hbar\omega_m$$

mit

$$\omega_m = \frac{c\pi}{L}\sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2} \quad , \quad m_{x,y,z} = 0, 1, 2, ...$$

Eine fixierte Energie ϵ wird im Raum der Natürlichen Zahlentripel m_x, m_y, m_z durch den Radius

$$m = \sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2}$$

beschrieben mit

$$\epsilon_m = \hbar\frac{c\pi}{L}m \quad .$$

Das Abzählen aller potentiellen Ein-Photonen-Zustände mit $\epsilon < \epsilon_m$ liefert

$$\tilde{N} = 2 \cdot \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}m^3 \quad ,$$

wobei die "2" für die 2-fache Entartung jedes Zustandes aufgrund der 2 Polarisationsmöglichkeiten steht und "1/8" reduziert das Vollkugel-Volumen auf den positiven Oktanten. Für thermodynamische Systeme (m sehr groß) ist der Summationsprozess über die Zustände analog zum Vorgehen beim Fermigas in eine Integration übergeführt worden. m wird nun zugunsten der Ein-Photonen-Energie ϵ_m eliminiert:

$$\tilde{N} = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{L}{\hbar c}\right)^3 \epsilon_m^3 \quad .$$

Der Index m wird im weiteren weggelassen. Es folgt die Zustandsdichte für das Photonengas zu

$$D(\epsilon) = \frac{d\tilde{N}}{d\epsilon} = \frac{1}{\pi^2}\left(\frac{L}{\hbar c}\right)^3 \epsilon^2$$

$$D(\epsilon) = \frac{V\epsilon^2}{\pi^2\hbar^3 c^3} \quad .$$

14.1.4 Große Zustandssumme des Photonengases

Wir schließen an die Große Zustandssumme für Bosonen an:

$$Z_G = \prod_i \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{\tau}\right)}$$

wobei ϵ_i die Ein-Teilchen-Zustände markiert. Für Photonen gilt $\mu = 0$ und es folgt weiter

$$\ln Z_G = -\sum_i \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{\tau}\right)\right) \quad .$$

Die Summation über die Ein-Teilchen-Energiezustände i überführen wir in eine Integration über die Ein-Photonen-Energien ϵ unter Berücksichtigung der Zustandsdichte $D(\epsilon)$:

$$\ln Z_G = -\int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\epsilon}{\tau}\right)\right)$$

$$\ln Z_G = -\frac{V}{\pi^2\hbar^3c^3}\int_0^\infty d\epsilon\epsilon^2 \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\epsilon}{\tau}\right)\right) \quad .$$

Damit kann das Großkanonische Potential J einfach angeschrieben werden zu

$$J = \frac{\tau V}{\pi^2\hbar^3c^3}\int_0^\infty d\epsilon\epsilon^2 \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\epsilon}{\tau}\right)\right) \quad .$$

Die Variablen τ, V (μ tritt nicht auf) sind kanonisch bzgl. J und somit handelt es sich um ein thermodynamisches Potential.

Das Integral ist geschlossen angebbar. Mit der Substitution $\epsilon = x \cdot \tau$ folgt

$$J = \frac{\tau^4 V}{\pi^2\hbar^3c^3} \underbrace{\int_0^\infty dx x^2 \ln\left(1 - e^{-x}\right)}_{=-\frac{\pi^4}{45}}$$

$$J = -\frac{\pi^2}{45}\frac{V\tau^4}{\hbar^3c^3} \quad .$$

14.1.5 Zustandssumme des Photonengases

Die Zustandssumme in ihrer allgemeinen Form

$$Z = \sum_l \exp\left(-\frac{U_l}{\tau}\right)$$

ist auf die Zustände l des Photonengases und seiner Energien U_l anzuwenden. Wir lassen uns dazu von der mittleren Energie aus Abschnitt 14.1.2,

$$U = \sum_{m,\sigma} \hbar\omega_m < l_{m\sigma} >$$

leiten und erkennen einen einzelnen Energiezustand darin, wenn der Modenindex m und der Polarisationsindex σ fixiert sind, sowie wenn in der so fixierten Mode m, σ eine bestimmte Anzahl von Photonen $l_{m,\sigma}$ vorhanden ist. Wegen des bososonischen Charakters der Photonen können alle $l_{m,\sigma}$ zwischen 0 und ∞ variieren. Die möglichen Belegungen der $l_{m,\sigma}$ ergeben die möglichen Zustände des Strahlungsfeldes bzw. des Photonengases:

$$Z = \sum_{l_{11}=0}^\infty \sum_{l_{12}=0}^\infty \sum_{l_{21}=0}^\infty \sum_{l_{22}=0}^\infty \ldots \exp\left(-\frac{\hbar\omega_1 l_{11} + \hbar\omega_1 l_{12} + \hbar\omega_2 l_{21} + \hbar\omega_2 l_{22} + \ldots}{\tau}\right) \quad ,$$

also

$$Z = \sum_{l_{11}=0}^\infty \exp\left(-\frac{\hbar\omega_1 l_{11}}{\tau}\right) \sum_{l_{12}=0}^\infty \exp\left(-\frac{\hbar\omega_1 l_{12}}{\tau}\right) \sum_{l_{21}=0}^\infty \exp\left(-\frac{\hbar\omega_2 l_{21}}{\tau}\right) \ldots \quad .$$

Auswertung der geometrischen Reihen ergibt

$$Z = \left(\frac{1}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_1}{\tau}\right)}\right)^2 \left(\frac{1}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_2}{\tau}\right)}\right)^2 \ldots = \prod_m \left(\frac{1}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_m}{\tau}\right)}\right)^2 \quad .$$

An dieser Form für Z erkennt man, dass Z tatsächlich mit Z_G übereinstimmt. In der Produktformel für Z_G ist lediglich zu berücksichtigen, dass wegen der Polarisations-Entartung je zwei ϵ_i gleich sind und die zwei gleichen Faktoren zu einem Quadrat zusammengefasst werden können.

Wir erinnern daran, dass m für ein Tripel von Quantenzahlen m_x, m_y, m_z steht. In den obigen Summen wurde dies nicht explizit aufgeschrieben. Das Vorgehen ist trotzdem korrekt, denn wir können uns vorstellen, dass der Tripel-Index für eine Zwischenrechnung auf einen Einfach-Index abgebildet wird, etwa in der Form

Tripel-Index (m_x, m_y, m_z)	Einfach-Index m
$(0,0,0)$	0
$(1,0,0)$	1
$(0,1,0)$	2
$(0,0,1)$	3
$(1,1,0)$	4
$\ldots$	$\ldots$

Am Ende denken wir uns die Abbildung rückgängig gemacht.

Wir weisen darauf hin, dass die Nullpunktsenergie der Oszillatoren $\frac{1}{2}\hbar\omega_m$ bei unseren Überlegungen nicht berücksichtigt wird. Für thermodynamische Überlegungen ist das erlaubt, die Begründung dafür liefert die Quantenelektrodynamik.

Die unterschiedliche Bedeutung der Quantenzahlen m und $l_{m\sigma}$ wird noch einmal in der folgenden Tabelle verdeutlicht, wobei bekanntlich $k_x = \frac{2\pi}{\lambda x}$ bzw. $\lambda_x = \frac{2\pi}{k_x} = \frac{2L}{m_x}$ gilt (analog auch für y und z).

Zum Abschluss des Abschnitts bilden wir aus der Zustandssumme noch die Freie Energie F vermittels

$$F = -\tau \ln Z \quad .$$

Zunächst gilt

$$\ln Z = -\sum_m \ln\left(\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_m}{\tau}\right)\right)^2\right)$$
$$\ln Z = -2\sum_m \ln\left(1-\exp\left(-\frac{\epsilon_m}{\tau}\right)\right) \quad .$$

Es ist zu beachten, dass hier die Polaristationsentartung bereits in der "2" explizit berücksichtigt ist.

Die Summation über die Moden m überführen wir in eine Energie-Integration vermittels der Zustandsdichte und erhalten

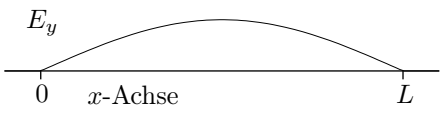
$$\ln Z = -\frac{2V}{\pi^2}\left(\frac{1}{\hbar c}\right)^3 \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^2 \ln\left(1-\exp\left(-\frac{\epsilon}{\tau}\right)\right) \quad .$$

1. Mode:

$$m_x = 1$$

$$\rightsquigarrow \quad \lambda_x = \frac{2L}{1} = 2L$$

$$\omega = \frac{c\pi}{L}$$

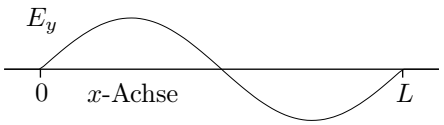


2. Mode:

$$m_x = 2$$

$$\rightsquigarrow \quad \lambda_x = \frac{2L}{2} = L$$

$$\omega = \frac{c\pi}{L} \cdot 2$$



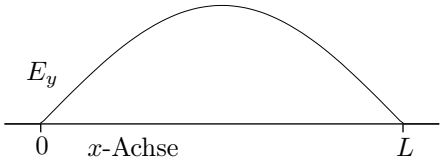
Bisher sei in jeder Mode je ein Photon:

$$\epsilon = \hbar\omega = \hbar\frac{c\pi}{L}$$

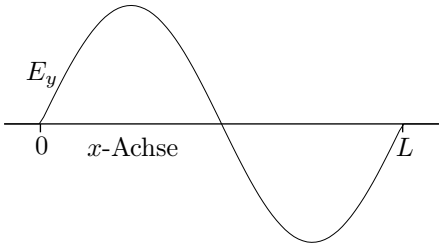
$$\epsilon = \hbar\omega = \hbar\frac{c\pi}{L} \cdot 2$$

Jetzt sollen in jeder Mode je zwei Photonen enthalten sein:

$$\epsilon = 2\hbar\omega = 2\hbar\frac{c\pi}{L}$$



$$\epsilon = 2\hbar\omega = 2\hbar\frac{c\pi}{L} \cdot 2$$



Die Rechnung analog zu Z_G führt auf

$$\ln Z = \frac{\pi^2}{45}\,\frac{V\tau^3}{\hbar^3 c^3} \quad .$$

Somit folgt

$$F = -\frac{\pi^2}{45}\,\frac{V\tau^4}{\hbar^3 c^3} \quad .$$

Wegen

$$F = F(\tau, V)$$

liegt bereits ein Potential vor. In einem Photonengas stimmen die Freie Energie F und das Großkanonische Potential J überein, was bereits klar war, nachdem wir $Z = Z_G$ erkannt hatten.

14.1.6 Planck-Verteilung

Es soll nun die Zustandssumme innerhalb einer einzelnen Eigenmode bestimmt werden. Wir berechnen dazu eine Teilsumme in Z nur über $l_{m,\sigma}$, wobei m und σ festgehalten werden. Es ergibt sich

$$Z_{m,\sigma} = \sum_{l_{m,\sigma}=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_m l_{m,\sigma}}{\tau}\right) = \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_m}{\tau}\right)} \quad .$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich $l_{m,\sigma}$ Photonen in der Mode (m,σ) befinden, ist durch den Boltzmann-Faktor

$$P(l_{m,\sigma}) = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega_m l_{m,\sigma}}{\tau}\right)}{Z_{m,\sigma}}$$

gegeben. Die mittlere Photonenzahl $< l_{m,\sigma} >$ in der Mode (m,σ) ist somit

$$< l_{m,\sigma} >= \sum_{l_{m,\sigma}} l_{m,\sigma} P(l_{m,\sigma}) = \frac{1}{Z_{m,\sigma}} \sum_{l_{m,\sigma}=0}^{\infty} l_{m,\sigma} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_m l_{m,\sigma}}{\tau}\right) \quad .$$

Diesen Ausdruck formen wir wie folgt um:

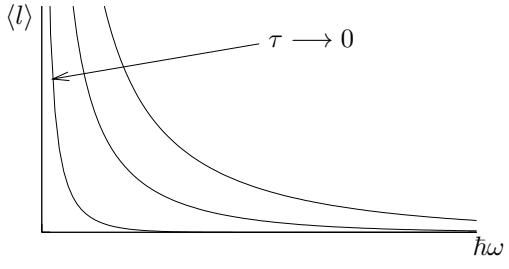
$$< l_{m,\sigma} >= \frac{1}{Z_{m,\sigma}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\left(\frac{-\hbar\omega_m}{\tau}\right)} \sum_{l_{m,\sigma}=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_m l_{m,\sigma}}{\tau}\right) = \frac{1}{Z_{m,\sigma}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\left(\frac{-\hbar\omega_m}{\tau}\right)} Z_{m,\sigma} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\left(\frac{-\hbar\omega_m}{\tau}\right)} \ln Z_{m,\sigma} \quad .$$

Einsetzen des Ausdrucks für die Zustandssumme liefert schließlich

$$< l_{m,\sigma} >= \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega_m}{\tau}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_m}{\tau}\right)} \quad .$$

Dies ist die berühmte Planck-Verteilungsfunktion:

$$< l_{m,\sigma} >= \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_m}{\tau}\right)-1} \quad .$$



Auffällig ist die formale Ähnlichkeit von PLANCK-Verteilung und BOSE-EINSTEIN-Verteilung,

$$f(\epsilon) =< N(\epsilon) >= \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{\tau}\right)-1}$$

für $\mu = 0$. Wegen des ganzzahligen Spins sind Photonen Bosonen.

Photonen verhalten sich einerseits wie Teilchen,

$$< l_{m,\sigma} > \rightarrow < N > \quad ,$$

sind aber Energiequanten:

$$U_{l_{m,\sigma}} = \hbar\omega_m l_{m,\sigma} \quad .$$

14.1.7 Berechnung weiterer thermodynamischer Größen

Anknüpfend an

$$F = -\frac{\pi^2}{45}\frac{V}{c^3\hbar^3}\tau^4$$

ergibt sich die Entropie zu

$$\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V = \frac{4\pi^2}{45}\frac{\tau^3}{c^3\hbar^3}V \quad .$$

Die Innere Energie des Photonensystems genügt somit dem STEFAN-BOLTZMANN-GESETZ (1879):

$$U = F + \tau\sigma = \frac{3\pi^2}{45}\frac{V}{c^3\hbar^3}\tau^4 = \frac{\pi^2}{15}\frac{V}{c^3\hbar^3}\tau^4 \quad .$$

Bemerkenswert ist die starke Temperaturabhängigkeit $\propto \tau^4$. Dieses Ergebnis ermöglicht zudem die Bestimmung der spezifischen Wärme

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = k_B\frac{4\pi^2}{15}\frac{V\tau^3}{c^3\hbar^3} \quad .$$

Der *Strahlungsdruck* ergibt sich zu

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{\pi^2}{45}\frac{\tau^4}{c^3\hbar^3} \quad .$$

Durch Vergleich mit der Inneren Energie ergibt sich $U = 3pV$. Im Gegensatz dazu gilt für Fermionen und materielle Bosegase sowie für das Ideale Gas bekanntlich $U = \frac{3}{2}pV$.

Beispiele:

- $T = 10^5\text{K} \quad \rightsquigarrow \quad p = 0.25\text{bar}$. Die angegebene Temperatur ist typisch für Nuklearexplosionen.
- Temperatur in einem Stern: $T = 10^7\text{K} \quad \rightsquigarrow \quad p = 2.5 \cdot 10^7\text{bar}$.

Das chemische Potential ergibt sich zu

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\tau,V} = 0 \quad .$$

Unabhängig davon kann μ auch aus der integrierten GIBBS-Fundamentalgleichung bzw. der GIBBS-DUHEM-RELATION ermittelt werden: Es gilt bekanntlich

$$U = \tau\sigma + \mu N - pV$$

und somit

$$\mu = \frac{1}{N}\left(U - \tau\sigma + pV\right) = \frac{1}{N}\left(\frac{1}{15} - \frac{4}{45} + \frac{1}{45}\right)\pi^2\frac{V\tau^4}{c^3\hbar^3} = 0 \quad .$$

Das chemische Potential μ des Photonengases stellt sich für alle Temperaturen zu null ein. Da die Zahl der Photonen nicht fest ist, stellt sie sich auf Temperatur und Volumen ein, so daß die Freie Energie in Abhängigkeit von der Teilchenzahl minimal wird.

Diesen Punkt wollen wir noch etwas tiefer ausloten. Dazu knüpfen wir an unsere Definition des chemischen Potentials aus dem Abschnitt 5 an. Es galt

$$\mu = -\tau\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U,V} \quad .$$

Nahegelegt war diese Beziehung durch die Entropie-Maximierung eines System aus Untersystemen in diffusiven Kontakt unter der Nebenbedingung

$$N_1 + N_2 = N = \text{const} \quad .$$

Im Photonengas entfällt jedoch diese Nebenbedingung, da Photonen in jedem Untersystem unabhängig erzeugt und vernichtet werden können. Entropie-Maximierung führt dann auf

$$\tau\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_1}\right)_{U,V} = 0 \quad , \quad \tau\left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_2}\right)_{U,V} = 0 \quad .$$

Somit ist im Photonengas generell $\mu = 0$.

Mitunter werden die thermodynamischen Größen mittels der Stefan-Boltzmann-Konstanten

$$\sigma_B = \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2} = 5.67 \cdot 10^{-8}\mathrm{J}/(\mathrm{sm}^2\mathrm{K}^4)$$

angegeben.

14.1.8 Spektrale Energiedichte und Planck-Strahlungsgesetz

Für die Anwendung des Stefan-Boltzmann-Gesetzes

$$U = \frac{\pi^2}{15}\frac{\tau^4 V}{\hbar^3 c^3} \quad \text{bzw.} \quad u = \frac{U}{V} = \frac{\pi^2}{15}\frac{\tau^4}{\hbar^3 c^3}$$

ist besonders die spektrale Energiedichte u_ω – die Energiedichte im Frequenzintervall $\mathrm{d}\omega$ – interessant. Sie wird eingeführt über

$$u = \int_0^\infty \mathrm{d}\omega u_\omega \quad .$$

Dazu gehen wir aus von der Darstellung der Energie U in der Form

$$U = \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon)\,\epsilon \quad ,$$

wobei die Ein-Photonen-Energien ϵ "aufsummiert" werden, gewichtet mit der Zustandsdichte $D(\epsilon)$ und der mittleren Besetzungszahl $f(\epsilon)$, die hier die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion ist. Die analoge Formel für ein Fermigas haben wir in Abschnitt 12.2 konstruiert bzw. abgeleitet. Im Photonengas gilt nun

$$U = \frac{V}{\pi^2\hbar^3 c^3}\int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^3}{\exp\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) - 1} \quad .$$

Eliminieren von ϵ zugunsten von ω vermittels

$$\epsilon = \hbar\omega$$

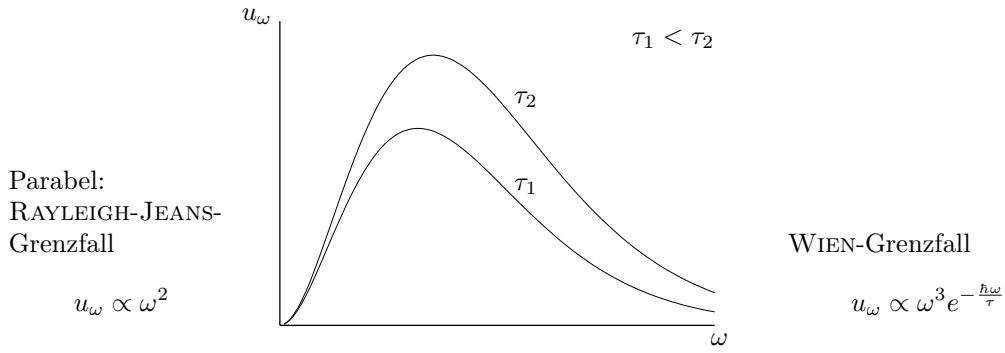
ergibt

$$u = \frac{U}{V} = \frac{1}{c^3\pi^2}\int_0^\infty \mathrm{d}\omega\,\omega^2 \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\tau}\right)-1} \quad ,$$

woraus abzulesen ist

$$u_\omega = \frac{\hbar}{c^3\pi^2}\frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\tau}\right)-1} \quad .$$

Diese Beziehung ist das berühmte PLANCK-Strahlungsgesetz (1900), das an der Wiege der Quantentheorie stand.



14.1.9 Wien-Verschiebungsgesetz

Aus dem Kurvenverlauf des PLANCK-Strahlungsgesetzes ist zu entnehmen, dass sich das Maximum von u_ω mit zunehmender Temperatur zu größeren Frequenzen hin verschiebt. Am Maximum gilt

$$\partial_\omega u_\omega = 0 \quad .$$

Durch Einführung der Variablen $x = \hbar\omega/\tau$ ergibt sich

$$\partial_x \frac{x^3}{\exp(x)-1} = \frac{3x^2(\exp(x)-1) - x^3\exp(x)}{(\exp(x)-1)^2} = 0$$

und somit

$$3 - 3\exp(-x) - x = 0 \quad .$$

Die numerisch bestimmte Wurzel ergibt sich zu

$$\hat{x} = \frac{\hbar\hat{\omega}}{k_B T} = 2.821 \quad .$$

Mitunter wird die spektrale Energiedichte in Abhängigkeit von der Wellenlänge statt von der Frequenz dargestellt. Es gilt

$$u = \int_0^\infty u_\omega\,\mathrm{d}\omega = -\int_\infty^0 u_\lambda\,\mathrm{d}\lambda, \qquad u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}}-1}.$$

Das Maximum $\partial_\omega u_\omega = 0$ und $\partial_\lambda u_\lambda = 0$ liegen an verschiedenen Stellen, da die spektralen Energieinhalte in $\mathrm{d}\omega$ und $\mathrm{d}\lambda$ verschieden sind; das heißt

$$u_\omega \neq u_\lambda, \qquad \text{aber} \qquad u_\omega\,\mathrm{d}\omega = -u_\lambda \mathrm{d}\lambda.$$

Nun gilt

$$\begin{aligned}
\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \qquad &\rightsquigarrow \qquad \mathrm{d}\omega = -\frac{2\pi c}{\lambda^2}\mathrm{d}\lambda \\
\rightsquigarrow \qquad u_\omega \,\mathrm{d}\omega &= -\frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{(2\pi c)^3}{\lambda^3}\frac{1}{e^{\frac{\hbar 2\pi c}{\lambda\tau}}-1}\frac{2\pi c}{\lambda^2}\,\mathrm{d}\lambda \\
&= -\hbar 16\pi^2 c\frac{1}{\lambda^5}\frac{1}{e^{\frac{\hbar 2\pi c}{\lambda\tau}}-1}\,\mathrm{d}\lambda \\
\rightsquigarrow \qquad u_\lambda &= 8\pi hc\frac{1}{\lambda^5}\frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda\tau}}-1}
\end{aligned}$$

Das Maximum bezüglich der Wellenlänge berechnet sich aus

$$0 = \partial_\lambda u_\lambda = 8\pi hc\left(-\frac{5}{\lambda^6\left(e^{\frac{hc}{\lambda\tau}}-1\right)} + \frac{e^{\frac{hc}{\lambda\tau}}\frac{hc}{\lambda^2\tau}}{\lambda^5\left(e^{\frac{hc}{\lambda\tau}}-1\right)^2}\right).$$

Die Substitution $x = \frac{hc}{\lambda\tau}$ führt auf

$$5 = \frac{xe^x}{e^x-1} \qquad \rightsquigarrow \qquad \widehat{x} = 4,965 \qquad \rightsquigarrow \qquad \frac{hc}{\widehat{\lambda}\tau} = 4,965.$$

Aus den Beziehungen

$$\frac{\hbar\widehat{\omega}}{k_\mathrm{B}T} = 2,82 \qquad \text{oder} \qquad \frac{hc}{\widehat{\lambda}k_\mathrm{B}T} = 4,965$$

kann T bestimmt werden, je nachdem, ob $\widehat{\omega}$ oder $\widehat{\lambda}$ bekannt ist. Festzuhalten bleibt, dass sich das spektrale Maximum mit der Temperatur verschiebt (WIEN-Verschiebungsgesetz).

Als Beispiel betrachten wir die Photosphärentemperatur der Sonne. Bekanntlich hat sich das menschliche Auge gerade so adaptiert, dass eine maximale Empfindlichkeit in der Mitte des sichtbaren Spektrums gerade der solaren spektralen Emission entspricht.
Wählen wir

$$\widehat{\lambda} \sim 555 \text{ nm},$$

so ergibt sich

$$T = \frac{hc}{\widehat{\lambda}k_\mathrm{B}\cdot 4,965} = \frac{6,6\cdot 10^{-34}\cdot 3\cdot 10^8}{5,5\cdot 10^{-7}\cdot 1,38\cdot 10^{-23}\cdot 5} = 5\,220 \text{ K}.$$

14.1.10 Energiestromdichte γ der Hohlraumstrahlung

Für die Energiestromdichte γ gibt es mehrere äquivalente Begriffe wie Flussdichte der Strahlungsenergie oder POYNTING-Vektor. Es ist nützlich, sich die Dimension von γ klarzumachen. Wir benutzen den POYNTING-Satz aus der Elektrodynamik

$$\partial_t u + \operatorname{div}\underline{\gamma} = 0$$

und erhalten im Sinne eines SCALING

$$\frac{u}{t} + \frac{\gamma}{x} = 0, \qquad \gamma = \frac{x}{t}u.$$

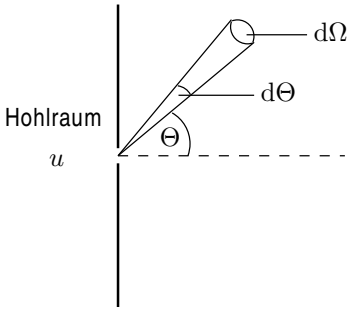
Folglich ergibt sich die Dimension zu

$$[\gamma] = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m}^3}\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}} = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m}^2\mathrm{s}}.$$

Wir berechnen nun die Energiestromdichte γ durch ein Loch in der Wand des Hohlraumes. Dazu nehmen wir an, dass die Photonen mit der Geschwindigkeit c den Hohlraum verlassen, ohne das

Gleichgewicht im Hohlraum zu stören. Die Energiestromdichte $\mathrm{d}\gamma$ in einem Raumwinkelelement $\mathrm{d}\Omega = \sin\Theta \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\Phi$ ist nun

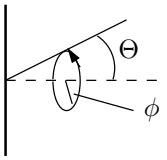
$$\mathrm{d}\gamma = cu\cos\Theta\,\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi},$$



wobei $\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}$ der Anteil am Gesamtraumwinkel ist.

$u\cos\Theta$ ist die Projektion der Energiedichte. Für $\Theta = 0$ ist der Energiestrom maximal, für $\Theta = \frac{\pi}{2}$ ist er null. Die Energiestromdichte γ ist dann

$$\gamma = cu\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\cos\Theta\sin\Theta\,\frac{\mathrm{d}\Theta}{4\pi}.$$



$$\rightsquigarrow \qquad \phi\in[0,2\pi], \quad \Theta\in[0,\frac{\pi}{2}]$$

Somit folgt

$$\gamma = cu\cdot 2\pi\Big[\frac{\sin^2\Theta}{2}\Big]_{\Theta=0}^{\frac{\pi}{2}}\frac{1}{4\pi} = \frac{cu}{4} = \frac{\pi^2 k_\mathrm{B}^4}{60\hbar^3c^2}T^4.$$

Somit folgt

$$\gamma = cu\cdot 2\pi\Big[\frac{\sin^2\Theta}{2}\Big]_{\Theta=0}^{\frac{\pi}{2}}\frac{1}{4\pi} = \frac{cu}{4} = \frac{\pi^2 k_\mathrm{B}^4}{60\hbar^3c^2}T^4.$$

Die Beziehung liefert eine Variante des Stefan-Boltzmann-Gesetzes

$$\gamma = \sigma_\mathrm{B}T^4$$

mit der Stefan-Boltzmann-Konstanten

$$\sigma_\mathrm{B} = \frac{\pi^2 k_\mathrm{B}^4}{60\hbar^3c^2} = 5{,}670\cdot 10^{-8}\ \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m^2K^4}}.$$

14.1.11 Experimenteller Zugang zu $\hbar$ und k_B über das Wien-Verschiebungsgesetz und das Stefan-Boltzmann-Gesetz

Stefan-Boltzmann-Gesetz	$u = \frac{\pi^2}{15\hbar^3c^3}\tau^4 = \frac{\pi^2}{15c^3}\frac{k_\mathrm{B}^4}{\hbar^3}T^4$
Wien-Verschiebungsgesetz	$\frac{\hbar}{k_\mathrm{B}}\frac{\widehat{\omega}}{T} = 2{,}821$

Messung von u, T und $\widehat{\omega}$ liefert zwei unabhängige Gleichungen für $\hbar$ und k_B. Damit sind $\hbar$ und k_B bestimmbar!

Die heute gültigen Werte lauten

$$2\pi\hbar = h = (6,625\,6 \pm 0,000\,5) \cdot 10^{-34}\ \text{Js},$$
$$k_\text{B} = (1,380\,54 \pm 0,000\,18) \cdot 10^{-23}\ \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

Zu PLANCK's Zeiten benutzte man

$$h = 6,55\ldots \cdot 10^{-34}\ \text{Js},$$
$$k_\text{B} = 1,346\ldots \cdot 10^{-23}\ \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

14.1.12 Kosmische Hintergrundstrahlung

Die kosmische Hintergrundstrahlung wurde 1964 von PENZIAS und WILSON entdeckt. 1978 wurden sie dafür mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Einen weiteren Nobelpreis erhielten 2006 MATHER und SMOOT für die hochpräzise experimentelle satellitengestützte Bestätigung des Planck-Strahlungsgesetzes für die kosmische Hintergrundstrahlung.

> *Experimenteller Fakt:* Aus allen Richtungen fällt aus dem Universum eine Strahlung ein, die der eines schwarzen Körpers bei ca. 3 K entspricht. Wegen dieser hohen Isotropie kann die Strahlung nicht von isolierten Quellen kommen!

Nach dem WIEN-Verschiedungsgesetz gilt für $T \approx 3$ K

$$\frac{\widehat{\omega}}{2\pi} = \widehat{f} = \frac{2,82 k_\text{B} T}{h} \sim \frac{2,82 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 3}{6,6 \cdot 10^{-34}}\ \text{Hz} = 1,7 \cdot 10^{11}\ \text{Hz} = 170\ \text{GHz},$$

das heißt, ein schwarzer Körper von 3 K strahlt im Mikrowellenbereich bei 170 GHz maximal. Dem entspricht eine Wellenlänge von $\widehat{\lambda} \sim 2$ mm (vgl. Abbildung 14.1). Diese Strahlung wird folgendermaßen interpretiert:

- Sie ist ein Relikt aus einer frühen Epoche des Universums, als dieses hauptsächlich aus Protonen, Elektronen und Photonen bei ca. 4000K bestand.
- Die Elektronen und Protonen bildeten ein Plasma, das sich in starker Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Strahlung (Moden der Hohlraumstrahlung) bei allen Frequenzen befand. Materie und Strahlung des schwarzen Körpers befanden sich im thermischen Gleichgewicht.
- Das Universum dehnt sich aus und kühlt sich dabei ab. Bei ca. 3 000 K bestand die Materie hauptsächlich aus atomarem Wasserstoff. Die Ausdehnung des Universum wird heute durch die HUBBLE-Konstante H_0 beschrieben. Ihr Wert wird gegenwärtig mit

  $$H_0 = (72 \pm 8)\frac{\text{km}}{\text{s}\,\text{Mpc}}$$

  angegeben.
- Atomarer Wasserstoff kann aber nur bei den Frequenzen der Spektrallinien mit der Strahlung in Wechselwirkung stehen. Folglich war der größte Teil der Strahlungsenergie von der Materie entkoppelt, denn 3000K$\widehat{=}$3eV, während der LYMAN- α -Übergang ca. 10eV entspricht.

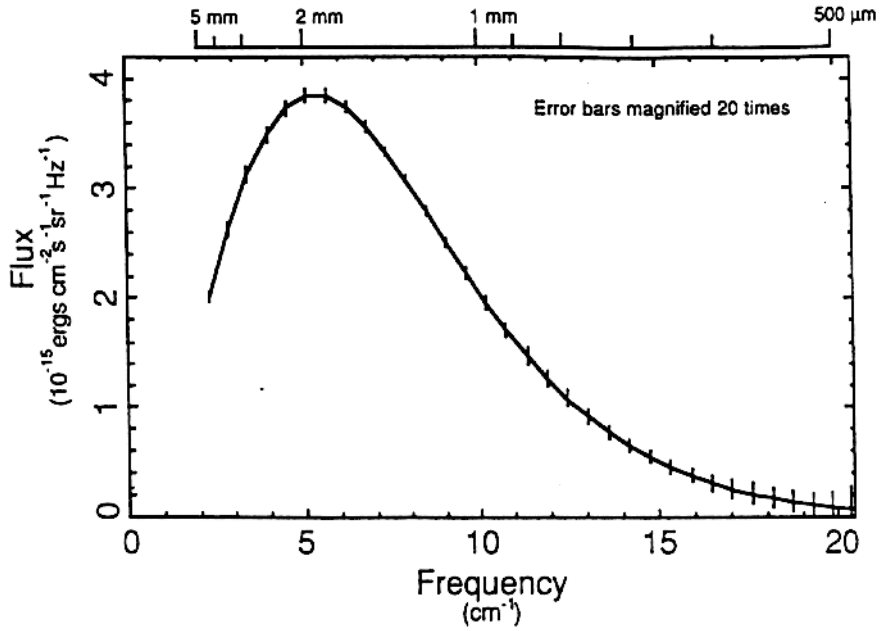


Abbildung 14.1: Spektrum der kosmischen Hintergrundstrahlung. Die durchgezogene Linie entspricht der Strahlung eines schwarzen Körpers mit einer Temperatur von $2,73$ K. (aus: P. J. E. PEEBLES, *Principles of Physical Cosmology*, Princeton University Press, 1993)

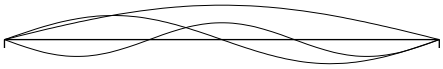
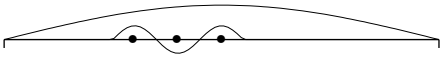
- Danach entwickelte sich das Photonensystem wechselwirkungsfrei weiter und bildete ein Photonengas. Keine neuen Zustände kamen hinzu, so daß die Entropie konstant blieb: $\sigma = \text{const}$

  Für einen isentropen Prozeß gilt aber $V\tau^3 = \text{const}$, so daß die Ausdehnung die Photonen bis heute auf $2,73$ K abkühlte.

Die $2,73$ K-Strahlung ist eine wichtige Stütze der Urknall-Theorie.

14.2 Phononen im Festkörper (DEBYE-Theorie)

Es besteht eine (gewisse) Analogie zwischen elastischen Wellen in einem Festkörper und elektromagnetischen Wellen in einem Hohlraum.

Elektromagnetische Wellen im Hohlraum	Elastische Wellen im Festkörper
Energie gequantelt: Photon $\hbar\omega$	Energie gequantelt: Phonon $\hbar\omega$
zwei transversale Polarisationsrichtungen	zwei transversale Polarisationsrichtungen
keine longitudinale Polarisationsrichtung	eine longitudinale Polarisationsrichtung
thermischer Mittelwert der Photonenzahl in Mode ω: $\langle l\rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}}-1}$	thermischer Mittelwert der Phononenzahl in Mode mit Frequenz ω: $\langle l\rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}}-1}$
Zahl der elektromagnetischen Moden unbegrenzt	Zahl der elastischen Moden auf $3N$ begrenzt (N Anzahl der Atome, drei Freiheitsgrade je Atom)
	
beliebig kurze Wellen möglich: $m\frac{\lambda_m}{2} = L \quad \text{auch für } m \longrightarrow \infty$	kürzeste Wellenlänge: $\frac{\lambda_N}{2}(N-1) \approx \frac{\lambda_N}{2}N \approx L$

Aus der Skizze kann entnommen werden, daß die Anzahl der Zustände (Eigenschwingungen, Moden) im Festkörper mit N (Anzahl der Atome) je Polarisationsrichtung skaliert.

Es soll nun die Energie U im Festkörper, die durch die Phononen getragen wird, berechnet werden. Die Gesamtenergie der elastischen Moden ist dann analog zu den elektromagnetischen Moden

$$U = \sum_{m,\sigma} \frac{\hbar\omega_{m,\sigma}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{m,\sigma}}{\tau}\right)-1} \quad .$$

m steht für das Index-Tripel m_x, m_y, m_z, das eine Eigenmode zusammen mit dem Polarisationsindex σ charakterisiert. σ hat hier drei Polarisationen zu berücksichtigen (zwei transversal, eine longitudinal) statt zwei rein transversalen Polarisationen der Photonen. Die erlaubten Werte von $\omega(m_x, m_y, m_z)$ ergeben sich als Eigenwerte des Eigenwertproblems der elastischen Wellen im Festkörper. Auf dieses Ergebnis greifen wir hier ebenfalls zurück: Der funktionale Zusammenhang $\omega(m_x, m_y, m_z)$ – ebenfalls genannt Dispersionsrelation – ist im Festkörper komplizierter als im elektromagnetischen Hohlraum.[9] Wir beschränken uns hier auf die sogenannte DEBYE-Näherung. Diese basiert auf zwei Annahmen.

Zum einen wird fuer jede Mode eine lineare Dispersionsrelation angesetzt in der Form

$$\omega_m = vq_m$$

mit konstanter und gleicher Schallgeschwindigkeit v für alle Polarisationen σ. Der Polarisationsindex σ wird deshalb hier unterdrückt, insbesondere schreiben wir nicht $\omega_{m\sigma}$, sondern berücksichtigen die Wirkung der Polarisationszustaende spaeter separat. Der Betrag q_m des Wellenvektors (q_{mx}, q_{my}, q_{mz}) ist

[9] Im Festkörper ist ein System von Differenzengleichungen zu lösen, im Hohlraum dagegen „nur“ ein System von Differentialgleichungen.

$$q_m = \sqrt{q_{mx}^2 + q_{my}^2 + q_{mz}^2}$$

mit

$$q_{mi} = \tfrac{2\pi}{\lambda_i} = \tfrac{\pi}{L} m_i$$

bzw.

$$\begin{gathered} m_i \tfrac{\lambda_i}{2} = L \\ m_i = 0, 1, \ldots, m_i^{max} \end{gathered}$$

m ist also wiederum, wie im Falle der Photonen, als Tripel-Index $m \widehat{=} (m_x, m_y, m_z)$ zu verstehen. m_i^{max} gehoert zur kürzesten Wellenlänge, $\lambda_{m_i}^{min} = \frac{2L}{m_i^{min}}$, die vom Festkörper dargestellt werden kann; die Wellenlängen sind nach unten durch die Gitterkonstante begrenzt. Die m_i^{max} werden somit durch die BRILLOUIN-Zone festgelegt.

Zum anderen besteht die DEBYE-Näherung in der Approximation der BRILLOUIN-Zone durch eine Kugel. Dann lassen sich die Zustände N in der als DEBYE-Kugel approximierten BRILLOUIN-Zone leicht auszählen. Je Polarisation gilt

$$N = \sum_{m_x} \sum_{m_y} \sum_{m_z} 1 = \int \mathrm{d}m_x \, \mathrm{d}m_y \, \mathrm{d}m_z \quad ,$$

wobei sich die Summe bzw. die Integration über alle Zustände innerhalb der Kugel erstrecken. Es folgt

$$N = \frac{4\pi}{8} \int_0^{m_{max}} \mathrm{d}m \, m^2 = \frac{4\pi}{8} \frac{m_{max}^3}{3} = \frac{\pi}{6} m_{max}^3 \quad .$$

Zu Ehren von Debye wird statt des Index max der Index D bevorzugt und die DEBYE-Kugel durch m_D begrenzt:

$$m_D = \left(\frac{6\pi}{N} \right)^{1/3} \quad .$$

Hier ist die Dispersionsbeziehung für alle drei Polarisationen ($\sigma = 1, 2, 3$) gleich. Jede Polarisationsrichtung geht mit gleichem Gewicht ein. Somit können Zustandsdichte und Zustandssummen analog wie im Photonengas berechnet werden, wobei jeweils die endliche Zahl der Zustände zu berücksichtigen ist. Exemplarisch folgt für die Innere Energie

$$\begin{aligned} U &= 3 \sum_{m_x, m_y, m_z} \frac{\hbar\omega(m_x, m_y, m_z)}{e^{\frac{\hbar\omega(m_x, m_y, m_z)}{\tau}} - 1} \\ &= 3 \frac{4\pi}{8} \int_0^{m_\mathrm{D}} \mathrm{d}m \, m^2 \frac{\hbar v \frac{\pi}{L} m}{e^{\frac{\hbar v \pi m}{L\tau}} - 1}. \end{aligned}$$

Die Substitution $x = \frac{\hbar v \pi}{L\tau} m$ liefert

$$U = \frac{3}{2} \pi \frac{L^3}{\hbar^3 v^3 \pi^3} \tau^4 \int_0^{x_\mathrm{D}} \mathrm{d}x \, \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{3V}{2\pi^2 \hbar^3 v^3} \tau^4 \int_0^{x_\mathrm{D}} \mathrm{d}x \, \frac{x^3}{e^x - 1}$$

mit

$$x_\mathrm{D} = \frac{\pi\hbar v}{L\tau} m_\mathrm{D} = \frac{\pi\hbar v}{L\tau} \Big(\frac{6N}{\pi} \Big)^{\frac{1}{3}} = \hbar v \Big(6\pi^2 \frac{N}{V} \Big)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{\tau}.$$

und $V = L^3$.

Über

$$x_\mathrm{D} = \frac{\Theta}{T}$$

wird die DEBYE-Temperatur Θ eingeführt. Dann gilt

$$\Theta = x_\mathrm{D} T = \frac{\hbar v}{k_\mathrm{B}} \Big(6\pi^2 \frac{N}{V}\Big)^{\frac{1}{3}}.$$

Sowohl die Atomkonzentration $\frac{N}{V}$ als auch die Schallgeschwindigkeit v ist experimentell leicht zugänglich. Zum Beispiel ergibt sich $\Theta_{\mathsf{Au}} = 165$ K, $\Theta_{\mathsf{Fe}} = 470$ K, $\Theta_{\mathsf{C}} = 2\,230$ K

Der Ausdruck für die Gesamtenergie U läßt sich analytisch weiter auswerten für *tiefe Temperaturen*: $T \ll \Theta$. Dann ist $x_\mathrm{D} \gg 1$ und das Integral kann in guter Näherung bis ∞ erstreckt werden. Es wird benutzt

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1}\,\mathrm{d}x = \frac{\pi^4}{15},$$

und es folgt

$$U = \frac{\pi^2}{10} \frac{V}{\hbar^3 v^3} k_\mathrm{B}^4 T^4.$$

Mit $V = 6\pi^2 N \big(\frac{\hbar v}{k_\mathrm{B}\Theta}\big)^3$ läßt sich U umschreiben in

$$U = \frac{3\pi^4 N}{5} \frac{k_\mathrm{B}}{\Theta^3} T^4.$$

Für die Wärmekapazität der Phononen ergibt sich daraus in gleicher Näherung tiefer Temperaturen ($T \ll \Theta$) das sogenannte DEBYE-T^3-Gesetz

$$C_V = \frac{12\pi^4 N}{5} k_\mathrm{B} \Big(\frac{T}{\Theta}\Big)^3.$$

Die gesamte Wärmekapazität im Festkörper wird aber nicht nur von den Phononen getragen. Es kommen zum Beispiel die Elektronen hinzu. Für Alkalimetalle hatten wir im Abschnitt 12 die Wärmekapazität des FERMIgases der Elektronen bei tiefen Temperaturen zu

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_\mathrm{B} \frac{T}{T_\mathrm{F}}$$

berechnet. Phononen und elektronische Fermionen ergeben für Alkalimetalle ($N_\mathrm{Atom} = N_\mathrm{Elektron}$) dann zusammen

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_\mathrm{B} \frac{T}{T_\mathrm{F}} + \frac{12\pi^4}{5} N k_\mathrm{B} \Big(\frac{T}{\Theta}\Big)^3.$$

15 Systeme mit Wechselwirkung

Bisher haben wir stets idealisierte Systeme betrachtet, d.h. insbesondere Gase ohne Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Wichtige Beispiele waren

- Spinkette
- Gittergas
- Ideales Gas (klassischer Grenzfall)
- Fermigas
- Bosegas
- Photonengas
- Phononengas.

Jetzt wird die Wechselwirkung zwischen den Teilchen mit einbezogen. Dadurch eröffnet sich eine Vielfalt an neuen Phänomenen, insbesondere sind wir zur Beschreibung von Phasenübergängen in der Lage. Die Beschreibung der Wechselwirkung erweist sich als sehr aufwendig, so daß man es oftmals bei einem approximativen analytischen oder numerischen Zugang beläßt. In diesem Abschnitt beschränken wir uns auf zwei ausgewählte Beispiele.

15.1 Van-der-Waals-Gas

15.1.1 Zustandssumme

Zur Ermittlung der thermodynamischen Eigenschaften des VAN-DER-WAALS-Gases benötigen wir dessen Zustandssumme. Ausgangspunkt für deren Berechnung bildet das klassische Zustandsintegral des Idealen Gases,

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \mathrm{d}^{3N}p\, \mathrm{d}^{3N}q\, \exp\left(-\frac{H(\underline{p},\underline{q})}{\tau}\right)$$

mit der HAMILTON-Funktion

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V_R$$

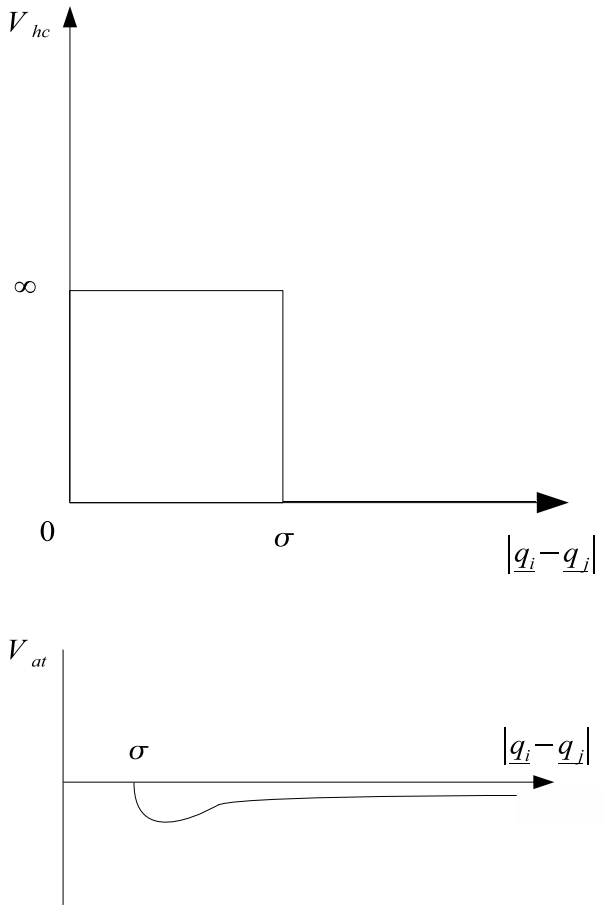
mit dem Randpotential V_R. Das Zustandsintegral berechnet sich dann bekanntlich zu

$$Z = \frac{1}{N!}\left(V n_Q\right)^N \quad .$$

Die Berücksichtigung der Wechselwirkung der Teilchen gelingt durch Mitnahme eines die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung erfassenden Potentialterms $V_w(\underline{q}) \neq 0$, so daß sich für das Zustandsintegral die Form

$$Z = \frac{1}{N!} n_Q^N \int \mathrm{d}^{3N}q\, \exp\left(-\frac{V_w(\underline{q}) + V_R}{\tau}\right)$$

ergibt. Das Wechselwirkungspotential ist jedoch i.a. nicht leicht aufschreibbar, und das Integral kann nicht exakt berechnet werden.



15.1.2 Berechnung von Z in der Hard-Core-Approximation

Wir treffen nun einige Voraussetzungen, die $V_w(\underline{q})$ aufschreibbar und das Zustandsintegral ausrechenbar machen. Diese Voraussetzungen führen schließlich zum VAN-DER-WAALS-GAS.

1. Wir betrachten ausschließlich Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen:

$$V_w(\underline{q}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} V_w\left(\underline{q}_i - \underline{q}_j\right) = \sum_{i<j} V_w\left(\underline{q}_i - \underline{q}_j\right) \quad .$$

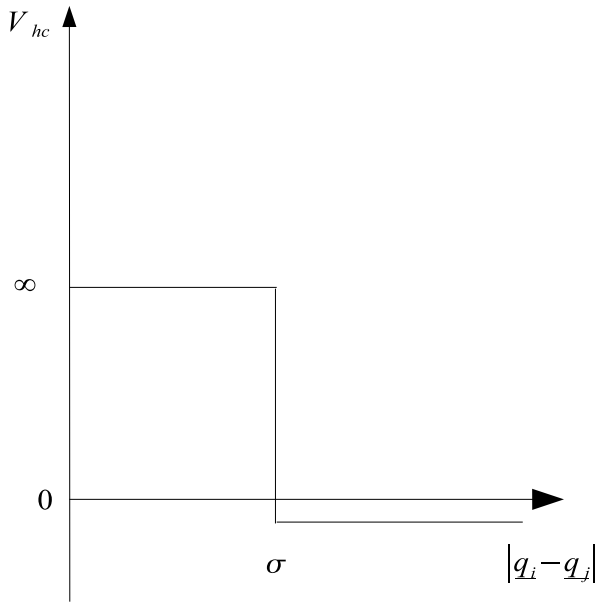
2. Die Zwei-Teilchen-Potentiale sollen in einen abstoßenden Hard-Core-Anteil für $|\underline{q}_i - \underline{q}_j| < \sigma$ und einen anziehenden Anteil langer Reichweite aufgespalten werden können:

$$V_w(\underline{q}) = \sum_{i<j} V_{hc}\left(\underline{q}_i - \underline{q}_j\right) + \sum_{i<j} V_{at}\left(\underline{q}_i - \underline{q}_j\right) \quad .$$

Qualitativ sind V_{at} und V_{hc} in den Abbildungen skizziert.

Damit erhalten wir für das Zustandsintegral

$$Z = \frac{n_Q^N}{N!} \int \mathrm{d}^{3N} q \, \exp\left(- \frac{\sum_{i<j} \left(V_{hc}\left(\underline{q}_i - \underline{q}_j\right) + V_{at}\left(\underline{q}_i - \underline{q}_j\right)\right) + V_R}{\tau} \right) \quad .$$



Es gilt die Näherung

$$\int \mathrm{d}^{3N}q \, \exp\left(-\frac{\sum_{i<j}\left(V_{hc}\left(\underline{q}_i - \underline{q}_j\right)\right) + V_R}{\tau}\right) \approx (V - V_0)^N \quad ,$$

da durch endliches σ für jedes Teilchen das Integrationsvolumen $V - V_0$ zur Verfügung steht. V_0 bezeichnet das von den $N - 1$ übrigen Teilchen belegte Volumen; das Eigenvolumen b eines Teilchens ist somit

$$b = \frac{V_0}{N-1} \approx \frac{V_0}{N} \quad .$$

Bei langreichweitiger Wechselwirkung kann V_{at} durch den Mittelwert

$$V_{at}\left(\underline{q}_i - \underline{q}_j\right) = \frac{1}{V}\int \mathrm{d}^3 q V_{at}\left(\underline{q}\right) \equiv \bar{V}_{at} \equiv -\frac{2a}{V}$$

ersetzt werden. Es folgt

$$\sum_{i<j} V_{at}\left(\underline{q}_i - \underline{q}_j\right) = \frac{N(N-1)}{2}\bar{V}_{at} \approx -\frac{N^2 a}{V} \quad .$$

Wir erinnern daran, daß $\sum_{i<j}$ eine Doppelsumme bezeichnet.
Unser tatsächliches Potential sieht nun aus wie oben skizziert.

Statt V_{at} wollen wir die nun eingeführte Abkürzung a benutzen. Wir erhalten somit für das Zustandsintegral den Ausdruck

$$Z = \left(\frac{\{n_Q\,(V - V_0)\}}{N!}\right)^N \exp\left(\frac{N^2 a}{V\tau}\right) \quad .$$

Benutzung der STIRLING-Formel in niedrigster Näherung

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

liefert

$$Z = \left(\frac{en_Q \left(V - V_0 \right)}{N} \right)^N \exp \left(\frac{N^2 a}{V \tau} \right) \quad .$$

15.1.3 Thermodynamische Funktionen

Die Ableitung thermodynamischer Größen ist jetzt leicht möglich. Zunächst bestimmen wir die Freie Energie als thermodynamisches Potential:

$$F = -\tau \ln Z = -\tau N \ln \frac{en_Q \left(V - V_0 \right)}{N} - \frac{N^2 a}{V} \quad .$$

Die thermische Zustandsgleichung $p = p(\tau, N, V)$ ist von der Form

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\tau, N} = \frac{\tau N}{V - V_0} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

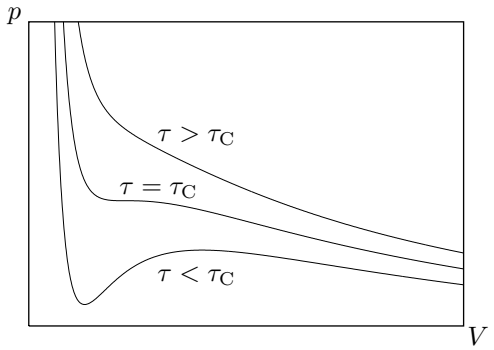
bzw.

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) \left(V - V_0 \right) = \tau N \quad .$$

Die Innere Energie (kalorische Zustandsgleichung) ergibt sich zu

$$U = -\tau^2 \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \frac{F}{\tau} \right)_{N,V} = -\tau^2 \left(-N \frac{3}{2\tau} \right) - \tau^2 \frac{N^2 a}{V \tau^2} = \frac{3}{2} N \tau - \frac{N^2 a}{V} \quad .$$

Die Isothermen dieses Gases sind in der Abbildung skizziert:



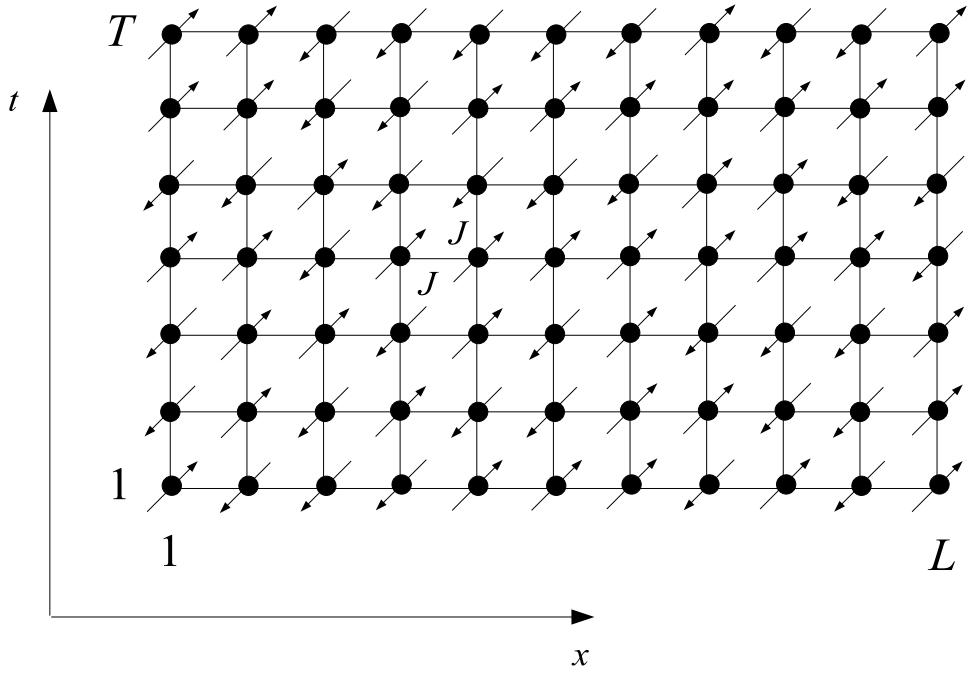
Unterhalb der kritischen Temperatur

$$\tau_c = \frac{8a}{27b},$$

definiert durch $\left(\partial_V p \right)_{N,\tau} = 0$ und $\left(\partial_V^2 p \right)_{N,\tau} = 0$ existiert ein Bereich mit

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_\tau > 0 \quad ,$$

der instabil ist und im Experiment nicht beobachtet wird. In diesem Bereich wird vielmehr eine Koexistenz von flüssiger und gasförmiger Phase beobachtet. Auf dieses Phänomen werden wir im nächsten Abschnitt noch näher eingehen.



15.2 Ising-Modell

(Ernst Ising, 1900–1998)

Wir betrachten nun ein Spin-System, das aus N miteinander wechselwirkenden Spins besteht. Die Spins befinden sich auf festen Gitterplätzen $\underline{x}_l$, die mit dem Index l gekennzeichnet werden. Das Gitter kann i.a. ein-, zwei- oder dreidimensional sein. Die Spins haben nur zwei Einstellungsmöglichkeiten, z.B. parallel oder antiparallel zur positiven z-Achse. Zur Energie des Systems tragen nur die paarweisen Wechselwirkungsenergien der Form

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{l,l'} J_{ll'}\sigma_l\sigma_{l'}$$

bei, wobei $J_{ll'} = J_{l'l}$ die Austausch-Wechselwirkungskonstante zwischen zwei Spins ist. Der Paramater σ_l nimmt den Wert 1 an, falls der Spin in Richtung der positiven z-Achse orientiert ist; für die entgegengesetzte Richtung gilt $\sigma_l = -1$. Man setzt $J_{ll} = 0$, um die Summation über alle l, l' zu erstrecken.

Bemerkung: Falls die Spins noch andere Einstellungsmöglichkeiten haben, gilt

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{l,l'} J_{ll'}\underline{\sigma}_l\underline{\sigma}_{l'} \quad ,$$

dieses Modell heißt HEISENBERG-Modell.

Das ISING-Modell ist eine Approximation zur Beschreibung des Ferromagnetismus ($J_{ll'} > 0$) bzw. des Antiferromagnetismus ($J_{ll'} < 0$) wie die folgende Abbildung zeigt.

15.2.1 Zustandssumme

Die Berechnung der Zustandssumme erweist sich i.a. als äußerst kompliziert. Das 1D-ISING-Modell mit Wechselwirkung nur zwischen nächsten Nachbarn ist z.B. mit der sog. Transfermatrix-Methode elementar exakt lösbar. Die Erweiterung des Modells auf zwei Dimensionen ist mit speziellen graphentheoretischen Methoden exakt lösbar (ONSAGER, 1944). Für den dreidimensionalen Fall konnte bisher noch keine exakte Lösung gefunden werden.

Wir betrachten hier eine *beliebige* Dimension und beschränken uns auf die Erfassung der Wechselwirkung nächster Nachbarn. Dies bedeutet, daß die Kopplungskonstante den Wert $J_{ll'} = J \neq 0$ hat, wenn zwei Spins unmittelbar nebeneinander liegen, anderenfalls jedoch verschwindet. Für die HAMILTON-Funktion gilt also

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{\{l,l'\}} \sigma_l \sigma_{l'}$$

Die Bezeichnung $\{l, l'\}$ symbolisiert, daß ausschließlich über Paare nächster Nachbarn summiert wird.

Wir erweitern das Modell nun auf Spins, die einem äußeren Magnetfeld B ausgesetzt sind. Dann gilt:

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{\{l,l'\}} \sigma_l \sigma_{l'} - \sum_l \mu_s^l B = -\frac{1}{2} J \sum_{\{l,l'\}} \sigma_l \sigma_{l'} - h \sum_l \sigma_l$$

mit

$$\mu_s^l = -g \frac{\mu_B}{\hbar} S^l$$

und

$$S^l = \frac{\hbar}{2} \sigma_l \quad .$$

Daraus ergibt sich

$$\mu_s^l = -g \frac{\mu_B}{2} \sigma_l \quad .$$

μ_B bezeichnet das BOHR-Magneton, g das gyromagnetische Verhältnis und S^l den Spin in physikalischen Einheiten.
Weiterhin führen wir die Abkürzung

$$h = -\frac{1}{2} g \mu_B B$$

ein, die die Rolle des normierten Magnetfeldes spielt. Die Vorzeichenkonvention von h ist so gewählt, daß sich die σ_l parallel dazu orientieren. Damit gilt für die Zustandssumme

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp\left(\frac{\frac{1}{2} J \sum_{\{l,l'\}} \sigma_l \sigma_{l'} + h \sum_l \sigma_l}{\tau} \right) \quad .$$

Für die spätere Diskussion bereiten wir vor:

$$\partial_h Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \frac{\sum_l \sigma_l}{\tau} \exp\left(\frac{\frac{1}{2} J \sum_{\{l,l'\}} \sigma_l \sigma_{l'} + h \sum_l \sigma_l}{\tau} \right) \quad .$$

Wir ziehen die l-Summation nach vorne und erhalten:

$$\sum_l < \sigma_l >= \tau \frac{\partial_h Z}{Z} = \tau \partial_h \ln Z = -\partial_h F \quad .$$

15.2.2 Berechnung von Z in der Molekularfeld-Näherung

Die Molekularfeld-Näherung wird auch als Mean-Field-Approximation bezeichnet. Ausgangspunkt ist die HAMILTON-Funktion

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{\{l,l'\}} \sigma_l \sigma_{l'} - h \sum_l \sigma_l \quad .$$

Wir greifen nun einen beliebigen Spin σ_l heraus. Auf diesen Spin wirkt einerseits das äußere Magnetfeld h, andererseits das durch die anderen Spins $\sigma_{l'}$ erzeugte Magnetfeld. Zusammen wirkt auf σ_l somit das Feld

$$h_l = h + J \sum_{\{l'\}} \sigma_{l'} \quad .$$

Die Summation erstreckt sich über alle nächsten Nachbarn l' von l, symbolisiert durch $\{l'\}$. In h_l steht J und nicht $J/2$, da in obiger Formel für H alle Paar-Wechselwirkungen doppelt erscheinen. Wäre h_l vorgegeben, so könnte man Z ausrechnen. Leider hängt jedoch h_l von den $\sigma_{l'}$ in der Nachbarschaft von σ_l ab, und σ_l bestimmt wiederum die h'_l in der Nachbarschaft von σ_l. Als Näherung ersetzen wir daher h_l durch das mittlere Feld

$$< h_l >= h + J \sum_{\{l'\}} < \sigma_{l'} > \quad .$$

Dabei bezeichnet $< \sigma_{l'} >$ die mittlere Magnetisierung am Gitterplatz l'. Da jedoch das Gitter translationsinvariant ist, sind alle Gitterplätze gleichberechtigt und unabhängig von l'. Wir setzen daher

$$< \sigma_{l'} > \equiv m$$

mit der mittleren (normierten)Magnetisierung m pro Spin. Somit ist

$$< h_l >= h + \tilde{J} m$$

mit

$$\tilde{J} = \sum_{\{l'\}} J \quad .$$

Wir wollen nun H in der Molekularfeld-Näherung berechnen, d.h. unter der Annahme, daß auf jeden Spin ein mittleres Feld wirkt. Dazu spalten wir σ_l in den mittleren Anteil $< \sigma_l > \equiv m$ und die Abweichung $\sigma_l - m$ auf und vernachlässigen alle nichtlinearen Terme in den Abweichungen. Es gilt also

$$\begin{aligned}
\sigma_l &= m + [\sigma_l - m] \\
\sigma_l \sigma_{l'} &= (m + [\sigma_l - m])\,(m + [\sigma_{l'} - m]) \\
\sigma_l \sigma_{l'} &= m^2 + m\,[\sigma_{l'} - m] + m\,[\sigma_l - m] \\
\sigma_l \sigma_{l'} &= -m^2 + m\sigma_{l'} + m\sigma_l \quad .
\end{aligned}$$

Somit ist

$$\begin{aligned}
H &= -\frac{1}{2} J \sum_{\{l,l'\}} \left(-m^2 + m\sigma_{l'} + m\sigma_l\right) - h \sum_l \sigma_l \\
H &= \frac{m^2}{2} \sum_l \sum_{\{l'\}} J - \frac{m}{2} \sum_{l'} \sum_{\{l\}} J\sigma_{l'} - \frac{m}{2} \sum_l \sum_{\{l'\}} J\sigma_l - h \sum_l \sigma_l \\
H &= \frac{m^2}{2} \sum_l \tilde{J} - \frac{m}{2} \sum_{l'} \tilde{J}\sigma_{l'} - \frac{m}{2} \sum_l \tilde{J}\sigma_l - h \sum_l \sigma_l \\
H &= \frac{m^2}{2} \tilde{J} N - m\tilde{J} \sum_l \sigma_l - h \sum_l \sigma_l \\
H &= \frac{m^2}{2} \tilde{J} N - \left(m\tilde{J} + h\right) \sum_l \sigma_l \quad .
\end{aligned}$$

Für die Zustandssumme ergibt sich im Rahmen der Molekularfeld-Theorie

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp\left(-\frac{\frac{m^2}{2}\tilde{J}N - \left(m\tilde{J}+h\right)\sum_l \sigma_l}{\tau} \right) \quad ,$$

was wir wie folgt vereinfachen können:

$$\begin{aligned} Z &= \exp\left(-\frac{m^2\tilde{J}N}{2\tau}\right) \prod_l \sum_{\sigma_l=\pm 1} \exp\left(\frac{m\tilde{J}+h}{\tau}\sigma_l\right) \\ Z &= \exp\left(-\frac{m^2\tilde{J}N}{2\tau}\right) \prod_l 2\cosh\frac{m\tilde{J}+h}{\tau} \\ Z &= \left\{\exp\left(-\frac{m^2\tilde{J}N}{2\tau}\right) 2\cosh\frac{m\tilde{J}+h}{\tau}\right\}^N \quad . \end{aligned}$$

Die Zustandssumme hängt somit von den Variablen τ, N und h ab. Für ein Ideales Gas gilt dagegen $Z = Z(\tau, N, V)$. Für das ISING-Modell wird somit das Volumen durch die verallgemeinerte Koordinate h und der Druck durch die verallgemeinerte Kraft $M = m \cdot N$ ersetzt (vgl. Abschnitt 7.3, GIBBS-Fundamentalgleichung). Mit M wird die Magnetisierung des Spin-Systems oder auch das magnetische Gesamtmoment bezeichnet (durch Umnormierung des Magnetfeldes $B \to h$ ist M hier dimensionslos).

15.2.3 Thermodynamische Funktionen

Wir bestimmen zunächst die Freie Energie $F = -\tau \ln Z$:

$$F = -\tau N \ln\left(2\cosh\frac{m\tilde{J}+h}{\tau}\right) + \frac{m^2\tilde{J}N}{2} \quad .$$

Daraus ergibt sich die Zustandsgleichung gemäß

$$\sum_l < \sigma_l > = -\left(\frac{\partial F}{\partial h}\right)_{\tau,N}$$

(vgl. Ende Abschnitt 15.2.1). Wir erhalten

$$\sum_l < \sigma_l > = \sum_l m = Nm = -\left(\frac{\partial F}{\partial h}\right)_{\tau,N}$$

und somit

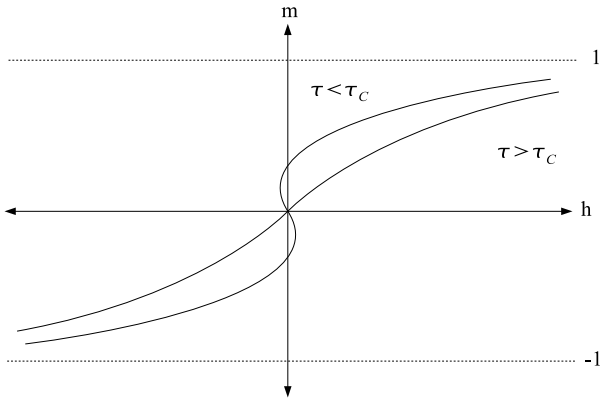
$$Nm = \tau N \frac{\sinh\frac{m\tilde{J}+h}{\tau}}{\cosh\frac{m\tilde{J}+h}{\tau}} \frac{1}{\tau}$$

bzw.

$$m = \tanh\frac{m\tilde{J}+h}{\tau} \quad .$$

Dies ist eine implizite Gleichung für das magnetische Moment m pro Spin, die das Pendant zur $p(V)$-Gleichung des VAN-DER-WAALS-Gases darstellt. Für die Isothermen findet sich eine eindeutige Lösung für $\tau > \tilde{J}$, für $\tau < \tilde{J}$ ist die Lösung mehrdeutig. $\tilde{J}$ spielt hier die Rolle einer kritischen Temperatur:

$$\tilde{J} = k_B T_c$$



T_c heißt Curie-Temperatur.

Der Bereich

$$\left(\frac{\partial m}{\partial h}\right)_{\tau,N} < 0$$

ist instabil, F ist dort nicht minimal.

Betrachten wir insbesondere die Lösung bei $h = 0$: Die Lösung $m = 0$ ist nicht stabil; stattdessen tritt $m \neq 0$ bei $h = 0$ als stabile Lösung auf (Ferromagnetismus). Diese Situation stellt einen Kompromiß zwischen maximaler Unordnung (Maximun der Entropie) und minimaler Energie (Minimum von U, F, G) dar. Bei $T = T_c$ existiert ein Phasenübergang zwischen Para- und Ferromagnetismus, den wir im nächsten Abschnitt noch eingehend diskutieren werden.

16 Phasenübergänge

Definition

Eine Phase ist ein Teil eines Systems, der in der Zusammensetzung gleichförmig ist. Zwei Phasen können nebeneinander koexistieren, aber mit einer definierten Abgrenzung dazwischen. Für das Vorliegen mehrerer Phasen ist i.d.R. die Wechselwirkung zwischen den Teilchen des Systems notwendig. Ideale Systeme sind meist einphasig, es gibt Ausnahmen wie die BOSE-EINSTEIN-KONDENSATION.

Beispiele für das gleichzeitige Vorliegen mehrerer Phasen sind:

- Koexistenz einer flüssigen und gasförmigen Phase
- Koexistenz einer flüssigen und festen Phase
- Koexistenz einer normalleitenden und supraleitenden Phase
- Koexistenz einer paramagnetischen und ferromagnetischen Phase
- Koexistenz einer normalfluiden und suprafluiden Phase
- Koexistenz einer kubisch raumzentrierten und kubisch flächenzentrierten Phase

Übergänge von der einen in die andere Phase werden durch gewisse Variable wie Temperatur τ, Druck p, Magnetfeld $\underline{B}$ gesteuert, wenn sie sich in kritischen Bereichen befinden.

16.1 Thermodynamische Bedingungen für die Koexistenz zweier Phasen

Wir betrachten die beiden Phasen als Teilsysteme eines Gesamtsystems.

Das Gesamtsystem sei vorerst isoliert!

Zunächst wollen wir davon ausgehen, daß dieses Gesamtsystem von der Umgebung *isoliert* ist. Im Gleichgewicht wird somit die Entropie des Systems maximal (also $d\sigma = 0$). Die Teilsysteme stehen im thermischen, mechanischen und diffusen Kontakt. Es gelten deshalb die Gleichgewichtsbedingungen

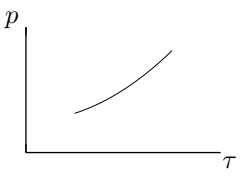
$$\tau_1 = \tau_2, \qquad \mu_1 = \mu_2, \qquad p_1 = p_2.$$

Bei mehreren Sorten müssen die Potentiale derselben chemischen Sorte in den beiden Phasen gleich sein, wenn die Phasen koexistieren. Man berechnet die Werte der chemischen Potentiale bei dem gemeinsamen Druck $p = p_1 = p_2$ und der gemeinsamen Temperatur $\tau = \tau_1 = \tau_2$, so daß

$$\mu_1(p, \tau) = \mu_2(p, \tau)$$

ist. Dies bedingt einen funktionalen Zusammenhang $p = p(\tau)$.

Der Koexistenzbereich der Phasen 1 und 2 erstreckt sich niemals über alle Werte von p und τ, sondern nur über einen bestimmten Abschnitt. Für einen beliebig herausgegriffenen Punkt der p-τ-Ebene muß es also keine Koexistenz geben.



Das Gesamtsystem sei nun durch Randbedingungen beeinflusst!

Bisher sind wir stets von einem *isolierten* Gesamtsystem ausgegangen. Wie verhält sich jedoch die Situation, wenn das Gesamtsystem durch vorgegebene Randbedingungen beeinflußt wird, z.B. Vorgabe der Temperatur (Kopplung an ein Bad), des Drucks oder der Teilchenzahl?

Im Gleichgewicht wird dann das zugehörige thermodynamische Potential extremal. In unserem Fall der Vorgabe von τ, N, p wird gerade die Freie Enthalpie minimal:

$$\mathrm{d}G = 0 \quad .$$

Wegen

$$G = N_1\mu_1 + N_2\mu_2$$

mit $N_1 + N_2 = N = \text{const}$ folgt mit dem LAGRANGE-Multiplikator λ

$$\partial_{N_1} \{N_1\mu_1 + N_2\mu_2 + \lambda(N - N_1 - N_2)\} = 0$$

sowie

$$\partial_{N_2} \{N_1\mu_1 + N_2\mu_2 + \lambda(N - N_1 - N_2)\} = 0 \quad .$$

Unmittelbar ergibt sich daraus

$$\lambda = \mu_1 = \mu_2 \quad .$$

Die entsprechende Bedingung für mehrere Komponenten i lautet $\mu_1^i = \mu_2^i$.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die Unterscheidung zwischen den beiden betrachteten Fällen (isoliertes bzw. nicht isoliertes Gesamtsystem) nicht zwingend notwendig ist. Die Situation eines isolierten Gesamtsystems stellt gerade einen Spezialfall des zweiten Falles dar: Auch bei einem isolierten System sind V, U und N vorgegeben! Dies sind aber gerade die kanonischen Variablen von σ, und die Bedingung $\sigma \to \max$ führt gerade auf

$$\tau_1 = \tau_2, \qquad \mu_1 = \mu_2, \qquad p_1 = p_2.$$

Bei $\mu_1 < \mu_2$ existiert nur die Phase 1 stabil, denn es gilt

$$\mu = \Big(\frac{\partial G}{\partial N}\Big)_{\tau,p} = \frac{G}{N}$$

und der niedrigere Wert der Freien Enthalpie G ist der stabile.

Es können auch metastabile Phasen vorkommen, etwa beim Unterkühlen oder Überhitzen. Metastabile Phasen haben eine vorübergehende Existenz und das bei Bedingungen für p und τ, bei denen eine andere Phase derselben Substanz ein niedrigeres chemisches Potential hat.

16.2 CLAUSIUS-CLAPEYRON-Dampfdruckgleichung

Wir betrachten die Koexistenz einer flüssigen und gasförmigen Phase und suchen die Koexistenzkurve, die als Funktion $p(\tau)$ dargestellt werden soll. Bei p_0, τ_0 sollen die flüssige (Index l) und gasförmige (Index g) Phase zugleich existieren:

$$\mu_\mathrm{l}(p_0, \tau_0) = \mu_\mathrm{g}(p_0, \tau_0)$$

Auch im Nachbarpunkt $p_0 + \mathrm{d}p, \tau_0 + \mathrm{d}\tau$ mögen die Phasen koexistieren, das heißt

$$\mu_\mathrm{l}(p_0 + \mathrm{d}p,\, \tau_0 + \mathrm{d}\tau) = \mu_\mathrm{g}(p_0 + \mathrm{d}p,\, \tau_0 + \mathrm{d}\tau).$$

Reihenentwicklung und der Grenzübergang $\mathrm{d}p \longrightarrow 0, \mathrm{d}\tau \longrightarrow 0$ führen auf

$$(\partial_p \mu_\mathrm{l})_\tau \mathrm{d}p + (\partial_\tau \mu_\mathrm{l})_p \mathrm{d}\tau = (\partial_p \mu_\mathrm{g})\mathrm{d}p + (\partial_\tau \mu_\mathrm{g})_p \mathrm{d}\tau$$

und umgestellt auf

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau} = \frac{(\partial_\tau \mu_\mathrm{l})_p - (\partial_\tau \mu_\mathrm{g})_p}{(\partial_p \mu_\mathrm{g})_\tau - (\partial_p \mu_\mathrm{l})_\tau}.$$

Nun werden die Eigenschaften des Potentials Freie Enthalpie $G(\tau, N, p)$ benutzt (vgl. Abschnitt 8, „Thermodynamische Potentiale“). Es gilt

$$G = N\mu, \qquad (\partial_p G)_{N,\tau} = V, \qquad (\partial_\tau G)_{N,p} = -\sigma.$$

Jetzt werden das Volumen je Molekül

$$v = \frac{V}{N}$$

und die Entropie je Molekül

$$s = \frac{\sigma}{N}$$

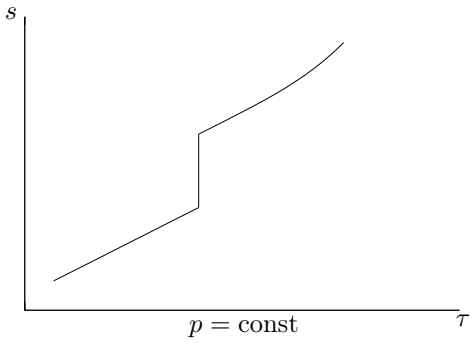
in jeder Phase eingeführt, und es folgt

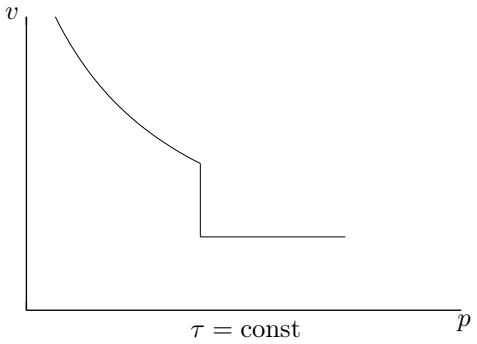
$$\frac{1}{N}(\partial_p G)_{N,\tau} = \frac{V}{N} = v = (\partial_p \mu)_\tau,$$
$$\frac{1}{N}(\partial_\tau G)_{N,p} = -\frac{\sigma}{N} = -s = (\partial_\tau \mu)_p.$$

Eingesetzt in die Gleichung für $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau}$ ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau} = \frac{s_\mathrm{g} - s_\mathrm{l}}{v_\mathrm{g} - v_\mathrm{l}}.$$

$s_\mathrm{g} - s_\mathrm{l}$ bedeutet die Entropiezunahme des Systems, wenn ein Molekül aus der Flüssigkeit in die Gasphase gebracht wird und $v_\mathrm{g} - v_\mathrm{l}$ ist die zugehörige Volumenzunahme.





Die Wärmemenge, die dem System zugeführt werden muß, um bei konstanter Temperatur ein Molekül von der Flüssigkeit in das Gas zu überführen, ist

$$\frac{\delta Q}{N} \equiv \delta q = \tau(s_\mathrm{g} - s_\mathrm{l}).$$

Dem Molekül wird keine kinetische Energie zugeführt, so daß man von einem *quasistatischen* Prozeß spricht. Führt man dem System bei diesem Prozeß von außen keine Wärmemenge zu, so wird beim Umsetzen des Moleküls in das Gas die Temperatur sinken. (vgl. Frieren in nassen Klamotten)

Definition

Die o.g. Wärmemenge heißt *Latente Verdampfungswärme* je Molekül und diese ist festgelegt zu

$$l_\mathrm{m} = \tau(s_\mathrm{g} - s_\mathrm{l})$$

Mit der Beziehung $\Delta v = v_\mathrm{g} - v_\mathrm{l}$, der Volumenänderung beim Überführen eines Moleküls von der flüssigen in die Gasphase, ergibt sich schließlich die CLAUSIUS-CLAPEYRON-*Gleichung*

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau} = \frac{l_\mathrm{m}}{\tau \Delta v}.$$

Eine besonders nützliche Form ergibt sich unter den folgenden Näherungen. Wenn das Molekülvolumen in der Gasphase sehr viel größer als in der flüssigen ist ($v_\mathrm{g} \gg v_\mathrm{l}$), folgt $\Delta v \approx v_\mathrm{g}$. Bei $p = 1$ bar gilt $\frac{v_\mathrm{g}}{v_\mathrm{l}} \sim 10^3$ und die Näherung ist gerechtfertigt. Außerdem gelte für die Gasphase das Ideale-Gas-Gesetz $pV_\mathrm{g} = N_\mathrm{g}\tau$. Damit folgt

$$\tau\, \Delta v \approx \tau v_\mathrm{g} = \frac{\tau^2}{p}.$$

Damit wird die Dampdruckgleichung zu

$$\begin{aligned} & \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau} = \frac{l_\mathrm{m} p}{\tau^2} \\ \rightsquigarrow \quad & \frac{\mathrm{d}(\ln p)}{\mathrm{d}\tau} = \frac{l_\mathrm{m}}{\tau^2} \\ \rightsquigarrow \quad & \ln p = \int \mathrm{d}\tau\, \frac{l_\mathrm{m}}{\tau^2}. \end{aligned}$$

Ist für den interessierenden Bereich $l_\mathrm{m} = l_{\mathrm{m}0} = \text{const}$, so folgt

$$\begin{aligned} & \ln p = -\frac{l_{\mathrm{m}0}}{\tau} + \text{const} \\ \rightsquigarrow \quad & p = p_0\, e^{-\frac{l_{\mathrm{m}0}}{\tau}}. \end{aligned}$$

Überführen wir noch die Latente Verdampfungswärme je Molekül l_m in die je Mol l_M vermittels

$$l_\mathrm{M} = N_\mathrm{A} l_\mathrm{m}, \qquad N_\mathrm{A} = 6,023 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1} \quad \text{AVOGADRO-Konstante},$$

dann folgt

$$p = p_0\, e^{-\frac{l_\mathrm{M}}{R_0 T}}.$$

$R_0 = N_\mathrm{A} k_\mathrm{B} = 8,314\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ ist die universelle Gaskonstante.

In Abbildung 16.1 ist als Beispiel die Dampfdruckkurve des Wasser-Eis-Phasenüberganges dargestellt.

16.3 Tripelpunkt

Der Tripelpunkt einer Substanz ist der Punkt $(p_\mathrm{t}, \tau_\mathrm{t})$ in der p-τ-Ebene, an dem sich alle drei Phasen Dampf, Flüssigkeit und Festkörper im Gleichgewicht befinden. Dann muß gelten

$$\mu_\mathrm{g} = \mu_\mathrm{l} = \mu_\mathrm{s}.$$

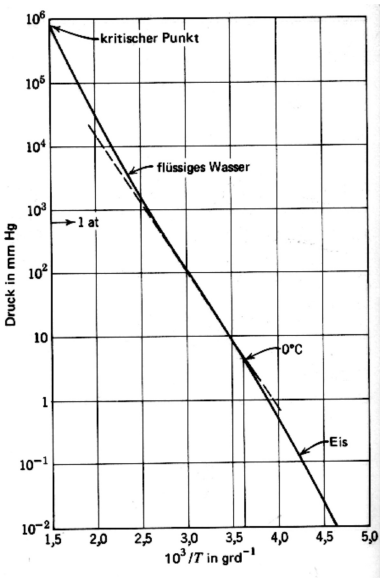


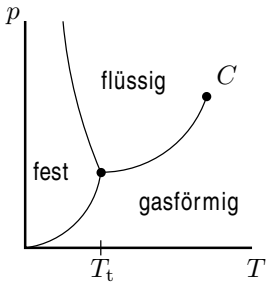
Abbildung 16.1: Dampfdruck von Wasser und Eis aufgetragen als Funktion von $\frac{1}{T}$. Die vertikale Skala ist logarithmisch. Die gestrichelte Linie ist eine Gerade. (aus: KITTEL, *Physik der Wärme*, 1973. Abbildung 20.3)

Die Tripelpunkt-Temperatur τ_t ist *nicht* mit der Schmelztemperatur einer Substanz bei Atmosphärendruck identisch. Schmelztemperaturen hängen vom Druck ab. Die Tripelpunkt-Temperatur

ist die Schmelztemperatur unter dem gemeinsamen Gleichgewichtsdampfdruck der beiden kondensierten Phasen. Insbesondere ist die Temperatur des Tripelpunkts des Wassers

$$T_\mathrm{t} = 273,16\ \mathrm{K} = 0,01\ ^\circ\mathrm{C}.$$

Er liegt um $0,01$ K oberhalb der Schmelztemperatur bei Atmosphärendruck. Der Tripelpunkt des Wassers wurde benutzt, um die fundamentale Temperaturskala τ zu eichen und die KELVIN-Temperaturskala einzuführen.



Es gibt für $\mathsf{H_2O}$ noch einen charakteristischen Punkt, den kritischen Punkt C. Dort ist die Unterscheidung zwischen Flüssigkeit und Dampf nicht mehr möglich. Die Dampfdruckkurve endet.

16.4 Klassifizierung von Phasenübergängen

In unseren bisherigen Überlegungen waren Phasenübergänge durch sprunghafte Änderungen des Volumens und der Entropie gekennzeichnet, also durch Sprünge in den ersten Ableitungen der Freien Enthalpie G, denn

$$\mathrm{d}G = -\sigma \mathrm{d}\tau + \mu \mathrm{d}N + V \mathrm{d}p \quad .$$

Derartige Diskontinuitäten werden zweifelsfrei im Experiment beobachtet. Ausgehend von dieser Tatsache wird der Begriff des Phasenübergangs verallgemeinert.

Zur Klassifizierung von Phasenübergängen sind zwei verschiedene Schemata gebräuchlich. Das ältere Klassifikationsschema stammt von EHRENFEST und definiert einen **Phasenübergang n-ter**

Ordnung wie folgt:

> Die Ableitungen von G bzw. μ sind bis zur $(n-1)$-ten Ordnung (inklusive nullter Ordnung) stetig. Dagegen weist die Ableitung n-ter Ordnung eine Diskontinuität (Sprungstelle) auf.

Ein neueres Klassifizierungsschema trägt der Tatsache Rechnung, daß Sprungstellen in den zweiten Ableitungen oder ggf. höheren Ableitungen häufig nicht zweifelsfrei beobachtet werden. Zudem werden oftmals Singularitäten anstelle von Sprüngen beobachtet; deshalb werden Phasenübergänge heute bevorzugt zwischen **diskontinuierlich** oder **kontinuierlich** unterschieden. Die diskontinuierlichen Phasenübergänge entsprechen gerade den Phasenübergängen erster Ordnung:

> Als kontinuierlich werden Phasenübergänge bezeichnet, wenn die ersten Ableitungen von G bzw. μ stetig sind. Bei kontinuierlichen Phasenübergängen/ Phasenübergängen zweiter Ordnung ist mindestens eine der zweiten Ableitungen im kritischen Bereich nicht-analytisch.

16.5 Ehrenfest-Gleichungen

Wir betrachten Phasenübergänge zweiter Art (kontinuierliche Phasenübergänge). Für diese gilt

$$s_1 - s_2 = 0, \qquad v_1 - v_2 = 0.$$

Die Beziehung

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}$$

wird somit unbestimmt. Zur weiteren Auswertung ist die L'Hospital-Regel anzuwenden. Dies kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

∂_τ:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau} = \frac{(\partial_\tau s_1)_p - (\partial_\tau s_2)_p}{(\partial_\tau v_1)_p - (\partial_\tau v_2)_p} = \frac{(\partial_\tau^2 \mu_2)_p - (\partial_\tau^2 \mu_1)_p}{(\partial_\tau \partial_p \mu_1) - (\partial_\tau \partial_p \mu_2)}$$

∂_p:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau} = \frac{(\partial_p s_1)_\tau - (\partial_p s_2)_\tau}{(\partial_p v_1)_\tau - (\partial_p v_2)_\tau} = \frac{-(\partial_p \partial_\tau \mu_1) + (\partial_p \partial_\tau \mu_2)}{(\partial_p^2 \mu_1)_\tau - (\partial_p^2 \mu_2)_\tau}$$

Nun existieren Zusammenhänge dieser Ableitungen mit diversen Koeffizienten:

$\partial_\tau^2 \mu = -\frac{c_p}{\tau}$	c_p	spezifische Wärme je Teilchen
$\partial_\tau \partial_p \mu = v\gamma$	γ	kubischer Ausdehnungskoeffizient
$\partial_p^2 \mu = -v\kappa$	κ	isotherme Kompressibilität

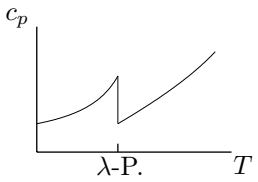
Damit läßt sich schreiben

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau} = \frac{c_{p2} - c_{p1}}{v\tau(\gamma_2 - \gamma_1)} = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\kappa_2 - \kappa_1}.$$

Dies sind die Ehrenfest-Gleichungen. Nicht-Analytizitäten in den Koeffizienten können Sprungstellen oder Divergenzen sein.

> *Zur Beachtung:* c_p, γ, κ sind hier mit der fundamentalen Temperatur definiert. In konventionellen Einheiten kommen Konstanten hinzu.

Ein Beispiel für einen Phasenübergang 2. Art ist der Übergang zur Suprafluidität des He^4 bei tiefen Temperaturen. Die spezifische Wärme c_p zeigt bei $T = 2,18$ K den in nebenstehender Abbildung dargestellten λ-Punkt.



Ergänzung: Definitionen der o.g. Koeffizienten

- Wärmekapazität c_p: Es gilt

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{d\tau}\right)_p = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau}\right)_p \quad ;$$

zudem setzen wir

$$c_p = \frac{1}{N} C_p \quad .$$

Aus

$$\mathrm{d}G = -\sigma \mathrm{d}\tau + \mu \mathrm{d}N + V \mathrm{d}p$$

und

$$G = \mu N$$

folgt

$$\sigma = -\left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{p,N} = -N \left(\frac{\partial \mu}{\partial \tau}\right)_p$$

und somit

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau}\right)_p = -N \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \tau^2}\right)_p \quad .$$

Wir erhalten

$$c_p = -\tau \left(\partial_\tau^2 \mu\right)_p \quad .$$

- Kubischer Ausdehnungskoeffizient γ: Dieser ist durch

$$\gamma = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_{p,N} = \left(\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p$$

definiert. Mit

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{\tau,N} = N \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_\tau$$

ergibt sich

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_{p,N} = N \left(\frac{\partial}{\partial \tau}\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_\tau\right)_p = N \partial_\tau \partial_p \mu$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p = \partial_\tau \partial_p \mu \quad .$$

Somit gilt

$$\gamma = \frac{1}{v} \partial_\tau \partial_p \mu \quad .$$

- Isotherme Kompressibilität κ: Diese ist durch

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\tau,N} = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{\tau}$$

definiert. Mit

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{\tau,N} = N\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{\tau}$$

folgt

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\tau,N} = N\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_{\tau}$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{\tau} = \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_{\tau} \quad .$$

Somit gilt

$$\kappa = -\frac{1}{v}\left(\partial_p^2 \mu\right)_{\tau} \quad .$$

16.6 Systeme mit mehreren Komponenten und Phasen – GIBBS-Phasenregel

Wir haben bereits den Tripelpunkt eines Systems, das nur aus einer Komponente (zum Beispiel H_2O) besteht, kennengelernt. Für die drei Phasen g, l, s gelten im Gleichgewicht genau am Tripelpunkt die Beziehungen

$$\mu_g(p,\tau) = \mu_e(p,\tau) = \mu_s(p,\tau)$$

Die beiden Gleichungen für das chemische Potential legen p und τ im allgemeinen eindeutig fest. Zusätzliche Freiheitsgrade sind nicht vorhanden.

Wir betrachten nun ein System aus k verschiedenen Komponenten (im Abschnitt 5.3 haben wir statt von verschiedenen Komponenten von verschiedenen Teilchensorten gesprochen) und φ Phasen. Alle Phasen sollen alle Komponenten enthalten. Wenn wir die Phasen mit einem unteren Index und die Komponenten mit einem oberen Index markieren, dann gelten im Gleichgewicht die Beziehungen für die chemischen Potentiale

$$\begin{array}{ccccccc} \mu_1^1 & = & \mu_2^1 & = & \ldots & = & \mu_\varphi^1, \\ & & \vdots & & & & \\ \mu_1^k & = & \mu_2^k & = & \ldots & = & \mu_\varphi^k, \end{array}$$

die alle beim gleichen Druck p und der gleichen Temperatur τ erfüllt sein müssen. Es handelt sich offensichtlich um $k \cdot (\varphi - 1)$ Gleichungen. *Chemische Reaktionen* sollen *nicht* vorkommen, so daß keine weiteren Bedingungsgleichungen hinzukommen.

Die Anzahl dieser Bedingungsgleichungen wollen wir mit der Anzahl der unabhängigen Variablen im System vergleichen. Zunächst sind p und τ zwei unabhängige Variablen, die für alle Phasen gleich sind. In jeder Phase können nur die Konzentrationen c_α^a, $a = 1,\ldots,k$; $\alpha = 1,\ldots,\varphi$, variieren. Frei sind aber nur jeweils $k-1$ Konzentrationen; die Konzentration der letzten Komponente ist als Differenz zu 100% dann automatisch festgelegt, somit existieren $\varphi \cdot (k-1)$ Variationsmöglichkeiten in den Konzentrationen insgesamt.

Die Zahl der tatsächlichen Freiheitsgrade f ergibt sich somit als Differenz aus den Anzahlen der unabhängigen Variablen und der Bedingungsgleichungen zu

$$f = 2 + (k-1)\varphi - k(\varphi - 1) = 2 + k - \varphi.$$

Dies ist die GIBBS-Phasenregel. Die Zahl f ist die Dimension der Mannigfaltigkeit, auf der die Punkte

$$(p,\, \tau,\, c_\alpha^a \mid a = 1, \ldots, k;\, \alpha = 1, \ldots, \varphi)$$

liegen dürfen, damit das System im Gleichgewicht bei φ Phasen existiert.

Beispiele

- $k = 1$ (einkomponentiges System)
  - $\varphi = 1$: $f = 2$; die Mannigfaltigkeit ist eine Fläche, in der p und τ beliebig variieren können.
  - $\varphi = 2$: $f = 1$; die Mannigfaltigkeit ist eine Kurve, zum Beispiel $p = p(\tau)$; wenn man τ ändert, muß sich auch p ändern, um auf der Kurve zu bleiben.
  - $\varphi = 3$: $f = 0$; die Mannigfaltigkeit ist ein Punkt = Tripelpunkt.
- $k = 2$ (binäre Mischung)
  - $\varphi = 1$: $f = 3$; es können p, τ und die Konzentration variiert werden.
  - $\varphi = 2$: $f = 2$; es können p und τ variiert werden; die Konzentrationen, die sich einstellen müssen, damit beide Phasen im Gleichgewicht existieren, sind durch p und τ festgelegt.

Bisher haben wir chemische Reaktionen ausgeschlossen. Werden *chemische Reaktionen* betrachtet, kommen weitere Bedingungsgleichungen hinzu. Ihre Zahl sei R. Die möglichen Freiheitsgrade werden reduziert und als Phasenregel folgt

$$f = 2 + k - \varphi - R.$$

16.7 Phasenübergang im Van-der-Waals-Gas

Im VAN-DER-WAALS-Gas liegt ein Übergang zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase vor. Es handelt sich dabei um einen Phasenübergang erster Ordnung/ diskontinuierlichen Phasenübergang, da

$$\Delta v \equiv v_g - v_l$$

eine Sprungstelle aufweisen wird. Unser Ziel ist eine quantitative Diskussion dieses Phasenübergangs.

Ausgangspunkt für unsere Überlegungen ist die in Abschnitt 15 berechnete Freie Energie des VAN-DER-WAALS-Gases,

$$F(\tau, N, V) = -N\tau\Big(\ln \frac{n_{\mathrm{Q}}(V - bN)}{N} + 1\Big) - a\frac{N^2}{V} \quad .$$

Diese Beziehung nutzen wir nun zur Bestimmung der Freien Enthalpie G. Unser Ziel ist dabei die Bestimmung des chemischen Potentials $\mu = G/N$. Mit

$$G = F + pV$$

und

$$(p + \frac{N^2 a}{V^2})(V - bN) = \tau N$$

folgt

$$G(\tau, N, V) = \frac{\tau N V}{V - bN} - 2a\frac{N^2}{V} - N\tau\Big(\ln \frac{n_{\mathrm{Q}}(V - bN)}{N} + 1\Big).$$

In diesen Variablen stellt G kein Potential dar. Benötigt werden die kanonischen Variablen von G: τ, N, p. Aus der VAN DER WAALS-Zustandsgleichung läßt sich $V(\tau, N, p)$ über die Lösung einer kubischen Gleichung finden und damit auch $G(\tau, N, p)$. Die Audrücke sind nicht leicht handhabbar und wir bevorzugen deshalb eine numerische Lösung. Für das Chemische Potential gilt

$$\mu = \frac{G}{N} = \frac{\tau V}{V - bN} - 2a\frac{N}{V} - \tau\Big(\ln\frac{n_{\mathrm{Q}}(V - bN)}{N} + 1\Big),$$

wobei wir uns $V(\tau, N, P)$ als Lösung der kubischen Gleichung eingesetzt vorstellen. Für eine numerische Diskussion ist die Einführung normierter Größen $\widehat{\mu}$, $\widehat{V}$, $\widehat{p}$, $\widehat{\tau}$ vorteilhaft:

$$\begin{aligned} V &= \widehat{V}\, 3Nb \equiv \widehat{V}\, V_{\mathrm{C}}, \\ p &= \widehat{p}\,\frac{a}{27b^2} \equiv \widehat{p}\, p_{\mathrm{C}}, \\ \tau &= \widehat{\tau}\,\frac{8a}{27b} \equiv \widehat{\tau}\,\tau_{\mathrm{C}}, \\ \mu &= \widehat{\mu}\,\frac{8a}{27b} \equiv \widehat{\mu}\,\tau_{\mathrm{C}}. \end{aligned}$$

Folglich erhält man

$$\frac{8a}{27b}\,\widehat{\mu} = \frac{8a}{27b}\,3Nb\,\frac{\widehat{\tau}\widehat{V}}{3Nb\widehat{V} - bN} - 2a\,\frac{N}{\widehat{V}3Nb} - \frac{8a}{27b}\,\widehat{\tau}\left(\ln\frac{n_{\mathrm{Q}}(\widehat{V}\,3Nb - bN)}{N} + 1\right)$$

und somit

$$\widehat{\mu}(\widehat{\tau}, \widehat{p}) = \frac{\widehat{\tau}\,\widehat{V}}{\widehat{V} - \frac{1}{3}} - \frac{9}{4}\frac{1}{\widehat{V}} - \widehat{\tau}\left(\ln\Big(n_{\mathrm{Q}}\,3b\,\Big(\widehat{V} - \frac{1}{3}\Big)\Big) + 1\right),$$

mit $\widehat{V} = \widehat{V}(\widehat{\tau}, \widehat{p})$ aus der VAN-DER-WAALS-Gleichung. Die normierte Form der VAN-DER-WAALS-Gleichung lautet

$$\begin{aligned} & \Big(\widehat{p}\,\frac{a}{27b^2} + \frac{a\,N^2}{\widehat{V}^2(3Nb)^2}\Big)(\widehat{V} - 3Nb - Nb) = N\widehat{\tau}\,\frac{8a}{27b^2}, \\ \rightsquigarrow \quad & \frac{a}{27b^2}\Big(\widehat{p} + \frac{3}{\widehat{V}^2}\Big)3Nb\Big(\widehat{V} - \frac{1}{3}\Big) = N\widehat{\tau}\,\frac{8a}{27b^2}, \\ \rightsquigarrow \quad & \Big(\widehat{p} + \frac{3}{\widehat{V}^2}\Big)\Big(\widehat{V} - \frac{1}{3}\Big) = \frac{8}{3}\,\widehat{\tau}. \end{aligned}$$

Das ist die bereits erwähnte kubische Gleichung für $\widehat{V}(\widehat{\tau}, \widehat{p})$.

Die Abbildung 16.2 zeigt $\widehat{\mu}(\widehat{p}, \widehat{\tau})$. Bei hinreichend großen $\widehat{p}$ und $\widehat{\tau}$ gibt es nur einen Wert des Chemischen Potentials und damit auch nur eine Phase. Bei $\widehat{p} = 1$, $\widehat{\tau} = 1$ ($p = p_{\mathrm{C}}$, $\tau = \tau_{\mathrm{C}}$) wird $\widehat{\mu}$ mehrdeutig; es existieren drei Werte. Nur das niedrigste Chemische Potential ist stabil. Andere Werte können höchstens metastabil sein. Entlang der Schnittebene der beiden unteren Flächen koexistieren beide Phasen (flüssig und gasförmig).

Besonders deutlich wird der Phasenübergang im $\mu - p$-Diagramm für $\tau = \mathrm{const}$. Die beiden stabilen Zweige fügen sich stetig aneinander, jedoch ist die Ableitung von μ unstetig. Wegen

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{\tau,N} = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{\tau,N}$$

folgt das $V - p$-Diagramm unmittelbar. Der μ-Knick korrespondiert mit dem V-Sprung.

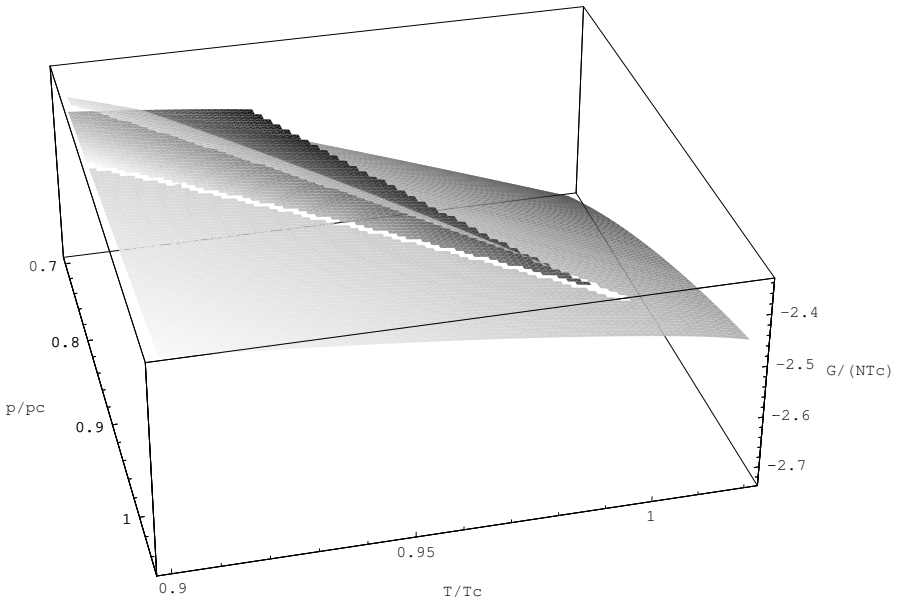
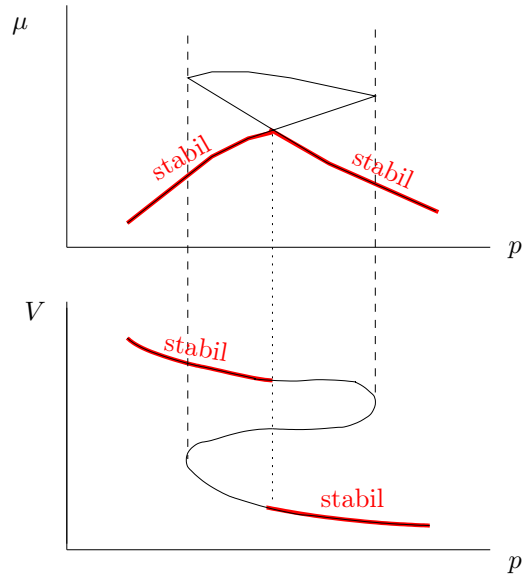


Abbildung 16.2: Die Grafik zeigt das normierte Chemische Potential $\widehat{\mu}$ in Abhängigkeit von $\widehat{p}$ und $\widehat{\tau}$. Die größte Lösung ist nicht eingezeichnet, um besser auf die Schnittlinie sehen zu können.



Genauer untersuchen wollen wir nun noch die Koexistenzlinie zwischen beiden Phasen. Während das chemische Potential dort stetig ist, weisen die ersten Ableitungen einen Sprung auf: Zum einen ist

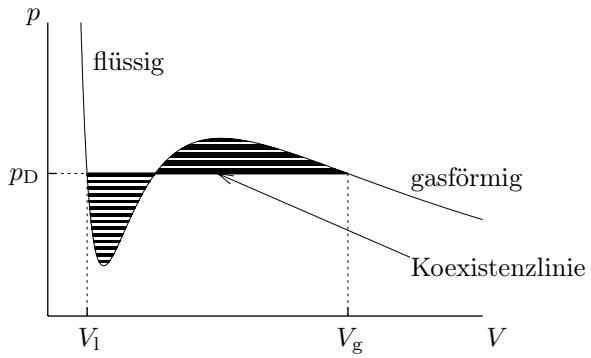
$$\hat{p} = \text{const} \quad \rightsquigarrow \quad (\partial_{\hat{\tau}} \hat{\mu})_{\hat{p}} \propto -\sigma \quad \rightsquigarrow \quad \text{springt!} \quad ,$$

zum anderen gilt

$$\hat{\tau} = \text{const} \quad \rightsquigarrow \quad (\partial_{\hat{p}} \hat{\mu})_{\hat{\tau}} \propto V \propto v \rightsquigarrow \quad \text{springt!} \quad .$$

Somit liegt ein Phasenübergang erster Ordnung vor.

Untersucht werden soll nun der Volumensprung an der Koexistenzlinie. Dort gilt $p_g = p_l$ bei $\tau = \text{const}$, d.h. im $p(V)$-Diagramm entspricht die Koexistenzlinie einer Horizontalen ($p = p_g = p_l = p_D$), die durch die Isotherme $\tau = \text{const}$ eingegrenzt wird.



Wegen

$$\mu_g(p_D, \tau) = \mu_l(p_D, \tau)$$

muss

$$\mu(v_g, \tau) = \mu(v_l, \tau)$$

gelten. $v_\mathrm{l}, v_\mathrm{g}$ sind die spezifischen Volumina der jeweiligen Phasen. Bei v_l sind alle Teilchen in der flüssigen Phase, bei v_g sind alle Teilchen in der Gasphase. Es handelt sich also um die gleichen Teilchenzahlen. Unter Benutzung von

$$\mu = \frac{G}{N} = \frac{F}{N} + pv$$

folgt[10]

$$\begin{aligned} 0 = \mu(v_\mathrm{g}, \tau) - \mu(v_\mathrm{l}, \tau) &= \int_{v_\mathrm{l}}^{v_\mathrm{g}} \left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_{\tau,N} \mathrm{d}v \\ &= \int_{v_\mathrm{l}}^{v_\mathrm{g}} \Bigg(\underbrace{\frac{1}{N}\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_{\tau,N} + p}_{=0} + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\tau,N} \Bigg) \mathrm{d}v \\ &= \big[vp\big]_{v=v_\mathrm{l}}^{v_\mathrm{g}} - \int_{v_\mathrm{l}}^{v_\mathrm{g}} p(v)\,\mathrm{d}v = (v_\mathrm{g} - v_\mathrm{l})\, p_\mathrm{D} - \int_{v_\mathrm{l}}^{v_\mathrm{g}} p(v)\,\mathrm{d}v. \end{aligned}$$

$(v_\mathrm{g} - v_\mathrm{l})p_\mathrm{D}$ stellt die Rechteckfläche in obiger Abbildung dar, $\int_{v_\mathrm{l}}^{v_\mathrm{g}} p\,\mathrm{d}v$ die Fläche unter der Isothermen. Beide Flächen müssen somit gleich sein. Dieses Verfahren heißt MAXWELL-Konstruktion.

16.8 Phasenübergang im Ising-Modell

Das ISING-Modell ermöglicht die Beschreibung von Phasenübergängen in einem Ferromagneten. In einem solchen System können zwei ferromagnetische Phasen (↑↑↑ bzw. ↓↓↓) koexistieren. Wie wir sehen werden, ist der Phasenübergang von erster Ordnung/ diskontinuierlich. Ausgangspunkt für die thermodynamische Behandlung ist einerseits die Freie Energie, die wir aus Abschnitt 15.2 zu

$$F = \frac{m^2 \tau_c N}{2} - \tau N \ln\left(2\cosh\frac{m\tau_c + h}{\tau}\right) \quad .$$

übernehmen. Zum anderen hatten wir die Zustandsgleichung

$$m = \tanh\frac{m\tau_c + h}{\tau}$$

hergeleitet. Die normierte Curie-Temperatur berechnet sich aus der Kopplungskonstanten ($\tau_c = \tilde{J}$). Skizziert ist die Zustandsgleichung in Abbildung 16.3. Für $\tau < \tau_c$ wird m mehrdeutig.

[10] Die Integration über v hängt vom konkreten Weg ab, da v keine kanonische Variable von μ ist.

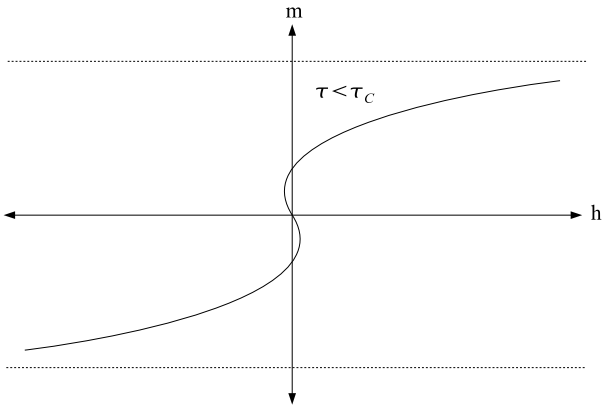


Abbildung 16.3:

Das magnetische System verhält sich analog zum VAN-DER-WAALS-Gas, wenn man die folgenden Ersetzungen vornimmt:

$$h \leftrightarrow p \quad \text{und} \quad m \leftrightarrow V \quad .$$

Wir bestimmen die Freie Enthalpie G des Systems:

$$G = F + mNh = \frac{m^2 \tau_c N}{2} - \tau N \ln\left(2\cosh\frac{m\tau_c + h}{\tau}\right) + mNh \quad ,$$

wobei m über die Zustandsgleichung zugunsten von h zu eliminieren ist. Explizit ist dies jedoch leider nicht möglich. Das Verhältnis G/N entspricht gerade dem Chemischen Potential, dessen Benutzung in der Festkörperphysik jedoch nicht gebräuchlich ist.

Wir erinnern an die Zustandsgleichung des Systems, deren Mehrdeutigkeit für $\tau < \tau_c$ sich auf $G(\tau, N, h)$ überträgt. Dies wird an Abbildung 16.4 noch einmal verdeutlicht:

Bei $h = 0$ findet ein Phasenübergang erster Ordnung statt. Die beiden magnetischen Phasen mit m_0 und $-m_0$ koexistieren.

Analog zur Behandlung des VAN-DER-WAALS-Gases erfolgt dann die MAXWELL-Konstruktion durch Verbindung von m_0 mit $-m_0$. Dies ist in Abbildung 16.5 veranschaulicht.

Abschließend soll noch kurz diskutiert werden, wie sich die Situation in einem realen Ferromagneten verhält. Die Magnetisierungskurve ist dann durch das Auftreten von Gedächtnis-Effekten charakterisiert; bei der Ummagnetisierung können metastabile Zustände (Hysterese) auftreten. Abbildung 16.6 zeigt den Plot zum theoretischen Verhalten eines realen Ferromagneten.

Vergleicht man dies mit Abbildung 16.5, so erkennt man die Unterschiede, welche sich im sog. *Verzug* infolge der Ummagnetisierung ergeben:

Abbildung 16.7 zeigt schematisch das Verhalten eines realen Ferromagneten. In diesem Bild wäre allerdings $M = \frac{mN}{V}$ zu setzen. Dies ist für die Darstellung des magnetischen Verhaltens realer Ferromagneten üblich.

Abbildung 16.8 zeigt (quasi als Zusammenfassung) noch einmal das Ising-Modell in Molekularfeldnäherung im Phasendiagramm (also m-T-Diagramm).

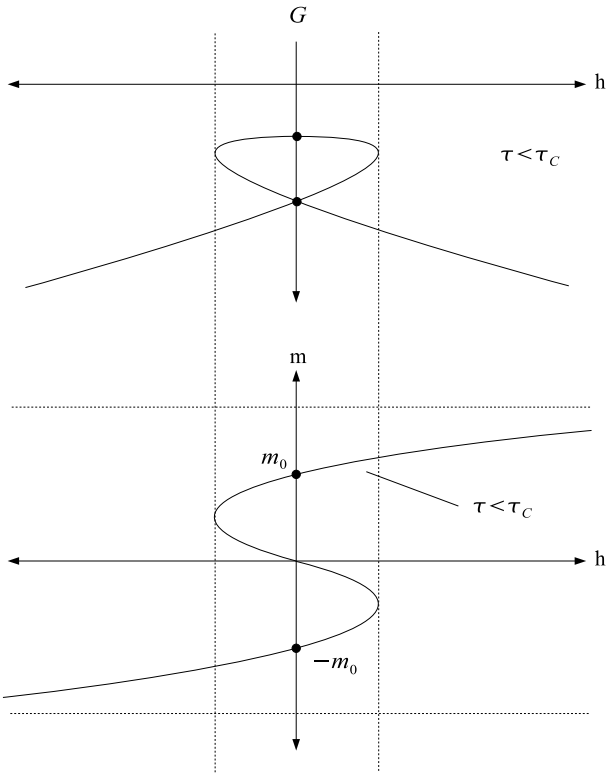


Abbildung 16.4:

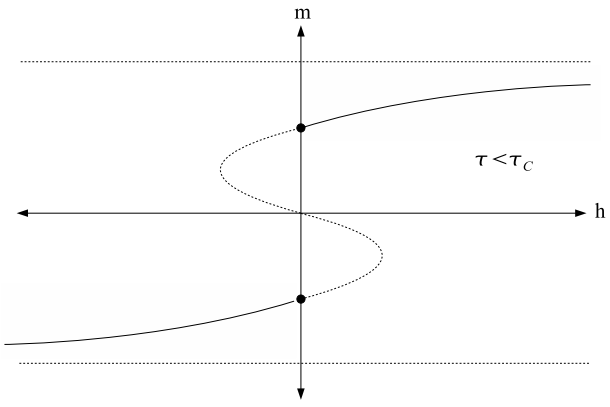


Abbildung 16.5:

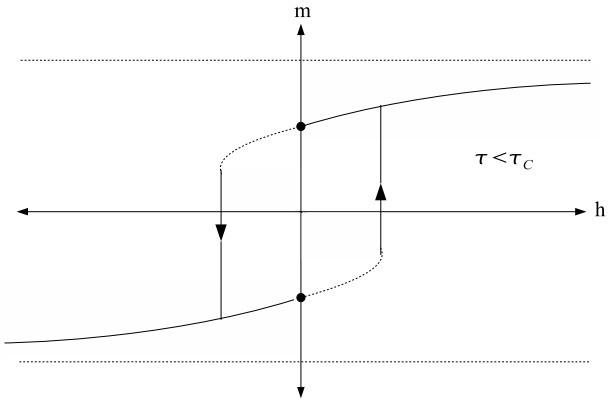


Abbildung 16.6:

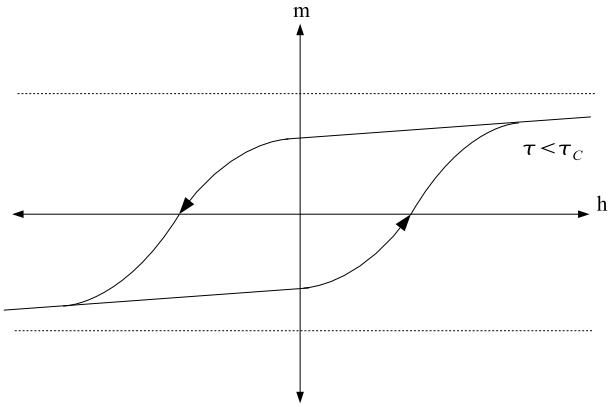


Abbildung 16.7:

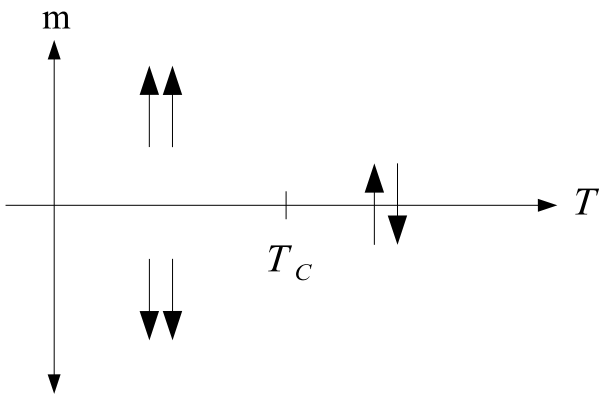


Abbildung 16.8:

16.9 Bose-Einstein-Kondensation als Phasenübergang

Zunächst soll an die wichtigsten Eigenschaften des Bose-Gases erinnert werden: Die Teilchenzahl im Grundzustand ist durch

$$N_0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{-\mu'}{\tau}\right) - 1}$$

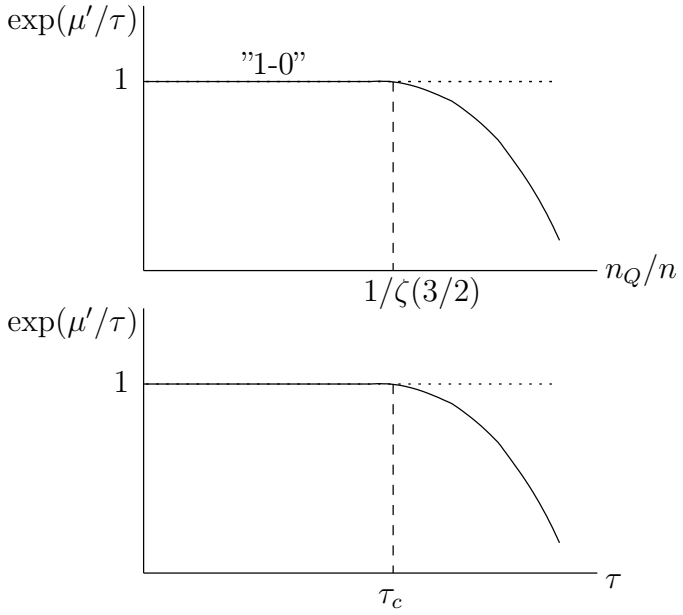
gegeben, für die angeregten Zustände gilt

$$N_e = N\left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^{3/2} \frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \mathrm{d}x \, \frac{x^{1/2}}{\exp\left(-\frac{\mu'}{\tau}\right)\exp(x)-1}}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \quad .$$

Die kritische Temperatur des Systems bestimmt sich zu:

$$\tau_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\left(\frac{n}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}\right)^{2/3} = 3.31\frac{\hbar^2}{m}n^{2/3}$$

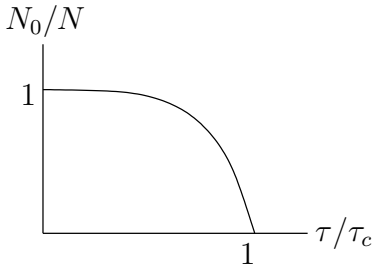
wobei $n = N/V$ die Teilchendichte bezeichnet. Aus der Bedingung $N_0 + N_e = N$ läßt sich das chemische Potential in der Form $\mu' = \mu'(\tau, N, V)$ gewinnen. Die numerische Lösung für μ' bzw. für die Fugazität $\exp(\mu'/\tau)$ ist nochmals in der folgenden Abbildung dargestellt. Die Besetzungszahl



des Grundzustandes sinkt bis zum Erreichen der kritischen Temperatur streng monoton ab. Für $\tau < \tau_c$ haben sowohl N_0 als auch N_e endliche Werte. Dies ist ein deutliches Indiz für die Koexistenz des Kondensats (N_0, äquivalent zu einer flüssigen Phase) und der angeregten Teilchen (N_e, Gasphase).

Unser Ziel ist nun die Konstruktion der thermischen Zustandsgleichung $p = p(\tau, V)$ für das Bosegas. Unser Interesse gilt –analog zur Behandlung des Van-der-Waals-Gases– insbesondere den Bereichen mit $\partial_V p = 0$. Ausgangspunkt für unsere Überlegungen ist das Großkanonische Potential

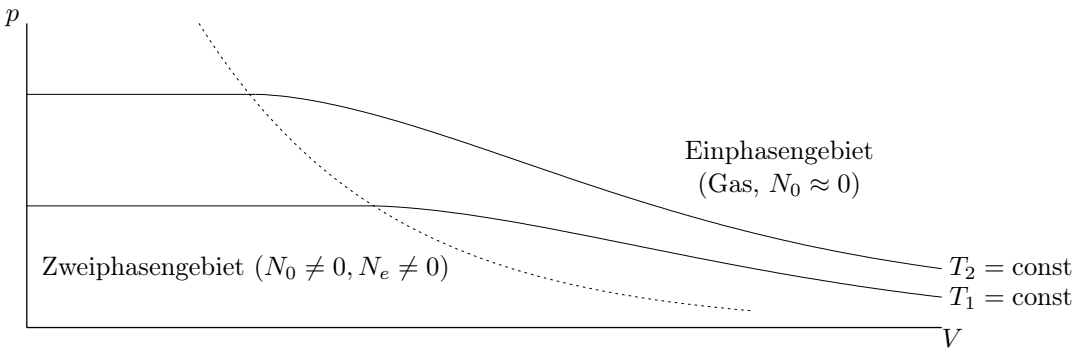
$$J = \tau \ln\left(1 - \exp\left(\frac{\mu'}{\tau}\right)\right) - \frac{V}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon' \, \epsilon'^{3/2}\frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon'-\mu'}{\tau}\right)-1} \quad ,$$



das über die Beziehung $J = -pV$ mit dem Druck verknüpft ist. Es gilt also

$$p = -\frac{J}{V} = -\frac{\tau}{V} \ln\left(1 - \exp\left(\frac{\mu'}{\tau}\right)\right) + \frac{1}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon'\, \epsilon'^{3/2} \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon'-\mu'}{\tau}\right) - 1} \quad ,$$

wobei das Chemische Potential in der Form $\mu' = \mu'(\tau, N, V)$ einzusetzen ist. Aus dieser Beziehung kann der Druck in den Variablen τ, N und V bestimmt werden, was jedoch wiederum nur numerisch möglich ist. Die Abbildung zeigt das $p(V)$-Diagramm des Bose-Systems bei konstanter Teilchenzahl.



Im Zweiphasengebiet verlaufen die Isothermen horizontal. Eine Verkleinerung des Volumens bewirkt keine Druckerhöhung, sondern erhöht die Teilchenzahl N_0 im Kondensat auf Kosten der Besetzungszahl N_e der angeregten Zustände. Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich auch im Koexistenzgebiet des Van-der-Waals-Gases.

Zumindest näherungsweise soll die Zustandsgleichung im Zweiphasengebiet analytsich ausgewertet werden. Wir beschränken uns dabei auf $\tau \ll \tau_c$ aus und betrachten ein asymptotisch großes Gebiet $V \to \infty$. Es galt

$$N_0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{-\mu'}{\tau}\right) - 1} \quad .$$

Diese Beziehung lösen wir nach dem Chemischen Potential μ' auf und erhalten

$$\mu' = -\tau \ln\left(1 + \frac{1}{N_0}\right) \quad .$$

Im Bereich $\tau \ll \tau_c$ führt der Grenzübergang $N_0 \gg 1$ auf

$$\mu' = -\tau \frac{1}{N_0} \quad .$$

Somit ergibt sich für den Druck

$$p = -\frac{\tau}{V} \ln\left(1 - \exp\left(\frac{1}{N_0}\right)\right) + \frac{1}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \mathrm{d}x\, x^{3/2} \frac{1}{\exp\left(\frac{1}{N_0}\right)\exp(x) - 1} \tau^{5/2} \quad ,$$

womit sich im Grenzfall $V \to \infty, N_0 \gg 1$ die folgende Beziehung für den Druck ergibt:

$$p = \frac{1}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \mathrm{d}x\, x^{3/2} \frac{1}{\exp\left(\frac{1}{N_0}\right)\exp(x) - 1} \tau^{5/2} \quad .$$

Somit bestätigen wir, daß der Druck nur von der Temperatur, nicht aber vom Volumen abhängt.

17 Wiederbesuch der Gesamtheiten

Der Begriff der *Gesamtheit* wurde in Abschnitt 3 eingeführt. Dabei wurden die Begriffe Gesamtheit, GIBBS-Gesamtheit, Ensemble und statistisches Ensemble synonym verwendet. Eingeführt wurde die Gesamtheit, um den statistischen Aspekt der Thermodynamik zu erfassen: Mittels der Gesamtheit sind Aussagen über das thermodynamische Verhalten im Gleichgewicht möglich. Zudem können Mittelwerte zur Beschreibung des Verhaltens von Observablen angegeben werden. Eine Gesamtheit besteht aus sehr vielen geklonten Kopien des Originalsystems (insgesamt N_G Stück). Einerseits sind die Klone identisch. Andererseits können gewisse Parameter durch das Wirken eines statistischen Elementes unterschiedliche Werte annehmen. Die Klone befinden sich dann in unterschiedlichen Mikrozuständen bzw. Quantenzuständen.

Der Vorteil des Konzepts der Gesamtheit besteht darin, dass die statistische Analyse durch gleichzeitige Betrachtung des Ensembles der Klone anstelle der wiederholten Betrachtung des Originals bewerkstelligt werden kann (d.h. Zeitmittel = Scharmittel).

17.1 Phasendichte

Wir betrachten nun ein thermodynamisches System vom Standpunkt der klassischen Physik. Die N Teilchen haben die Impulse und Koordinaten

$$\underline{p} = (p_1, \ldots, p_{3N}),$$
$$\underline{q} = (q_1, \ldots, q_{3N}),$$

die allesamt von der Zeit abhängen: $p_i = p_i(t)$, $q_i = q_i(t)$. Das System verfügt somit über $3N$ Freiheitsgrade. Falls die Bewegung der Teilchen eingeschränkt ist, sind die Freiheitsgrade entsprechend reduziert, und $\underline{p}$ und $\underline{q}$ sind dann die geeigneten generalisierten Impulse und Koordinaten . Mit der hier nicht explizit zeitabhängigen Hamilton-Funktion

$$H = H(\underline{p}, \underline{q})$$

gelten die HAMILTON-Bewegungsgleichungen

$$\dot{p}_i = -\partial_{q_i} H, \qquad \dot{q}_i = \partial_{p_i} H, \qquad i = 1, \ldots, 3N.$$

Ein mikroskopischer Zustand des Systems zu einer bestimmten Zeit t wird durch einen Punkt im Γ-Raum repräsentiert. Abbildung 17.1 symbolisiert die Gesamtheit.

Verschiedenen Anfangswerte $\underline{q}(t = 0)$ und $\underline{p}(t = 0)$ führen zu verschiedenen Punkten im Γ-Raum zur Zeit t. Die geklonten Systeme des Ensembles dürfen sich in verschiedenen mikroskopischen Zuständen befinden, also in verschiedenen Punkten des Γ-Raums. Die Verschiedenheit der Mikrozustände kommt durch das Wirken eines statistischen Elementes zustande, das in thermodynamischen Systemen immer vorhanden ist.

Weitere Definitionen

- Ortsvektor $\underline{\mathfrak{R}}$: im Γ-Raum

  $$\underline{\mathfrak{R}} = (\underline{p}, \underline{q}) = (p_1, \ldots, p_{3N}, q_1, \ldots, q_{3N})$$

  Dem Symbol $\underline{\mathfrak{R}}$ sind zwei Bedeutungen zugeschrieben. Zum einen kann es sich um die Γ-Raum-Koordinaten handeln, die sich in dieser Zuschreibung natürlich zeitlich nicht verändert. Zum anderen kann es sich um den momentanen Ort eines Systems handeln, der sehr wohl veränderlich ist.



Abbildung 17.1:

- Geschwindigkeitsvektor $\underline{\mathfrak{V}}$:

$$\underline{\mathfrak{V}} = \dot{\underline{\mathfrak{R}}} = (\dot{\underline{p}}, \dot{\underline{q}}) = (\dot{p}_1, \ldots, \dot{p}_{3N}, \dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_{3N})$$

  Diese Definition ist nur sinnvoll, wenn $\underline{\mathfrak{R}}$ den Ort eines Systems darstellt.

- Volumenelement $\mathrm{d}\Omega$:

$$\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}p_{3N}\, \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_{3N}$$

- Trajektorie im Γ-Raum: Zur Zeit t befinde sich eines der geklonten Systeme im zustand $\underline{\mathfrak{R}}$. Im Laufe der Zeit kann sich dieser Ort des Systems im Γ-Raum ändern. Das System durchläuft dann eine Trajektorie im Γ-Raum, auch genannt Phasenraum-Trajektorie. Nochmal deutlich: Nicht der Punkt $\underline{\mathfrak{R}}$ des Γ-Raumes durchläuft eine Trajektorie, sondern das System, das sich zu einer bestimmten Zeit in $\underline{\mathfrak{R}}$ befindet.

- Es wird eine Dichtefunktion $\rho(\underline{\mathfrak{R}}, t)$ eingeführt, die die Verteilung der Systeme der Gesamtheit im Phasenraum zur Zeit t beschreibt. Wir definieren die *Phasendichte* ρ:

$\rho(\underline{\mathfrak{R}}, t)$	ist die *Anzahldichte* der geklonten Systeme der Gesamtheit am Ort $\underline{\mathfrak{R}}$ zur Zeit t.
$\rho(\underline{\mathfrak{R}}, t)\,\mathrm{d}\Omega$	ist die *relative Anzahl* der Systeme im Volumenelement $\mathrm{d}\Omega$ bei $\underline{\mathfrak{R}}$ und t.
$\rho(\underline{\mathfrak{R}}, t)\,\mathrm{d}\Omega\, N_G$	ist die *absolute Anzahl* der Systeme im Volumenelement $\mathrm{d}\Omega$.

  Für die Phasendichte sind verschiedene Interpretationen möglich. $\rho\,\mathrm{d}\Omega$ kann auch als Wahrscheinlichkeit dafür aufgefaßt werden, ein einzelnes System zur Zeit t bei $\underline{\mathfrak{R}}$ in $\mathrm{d}\Omega$ anzutreffen. ρ ist dann die entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte. An ρ wird folglich die Normierungsforderung

$$\int_\Gamma \rho\,\mathrm{d}\Omega = 1$$

  gestellt. Der Mittelwert einer physikalischen Größe B ist dann

$$\langle B(t)\rangle = \int_\Gamma B(\underline{\mathfrak{R}})\,\rho(\underline{\mathfrak{R}}, t)\,\mathrm{d}\Omega.$$

Die auf diese Weise errechneten Mittelwerte sind i.a. zeitabhängig. Die Einzelrealisierung dieser physikalischen Größe in einem ausgewählten System aus der Gesamtheit, also $B(\underline{\mathfrak{R}})$ ist nicht zeitabhängig, da $\underline{\mathfrak{R}}$ die Koordinaten einer Position im Γ-Raum darstellt. Mit welchem Gewicht diese Einzelrealisierung zur Zeit t in den Mittelwert eingeht, wird durch die Phasendichte $\rho(\underline{\mathfrak{R}}, t)$ gesteuert. Wenn z.B. dieser Γ-Raum-Punkt von keinem System der Gesamtheit besetzt wird, ist dort $\rho = 0$.

17.2 Liouville-Gleichung und Liouville-Theorem

ρ kann als Dichte einer Flüssigkeit im Phasenraum aufgefaßt werden, der sog. Phasenflüssigkeit. Für ρ gilt die LIOUVILLE-*Gleichung*:

$$\partial_t \rho + \{H, \rho\} = 0$$

mit der POISSON-Klammer

$$\{\rho, H\} \equiv \sum_{i=1}^{3N} (\partial_{p_i} H \, \partial_{q_i} \rho - \partial_{q_i} H \, \partial_{p_i} \rho) = \partial_{\underline{p}} H \, \partial_{\underline{q}} \rho - \partial_{\underline{q}} H \, \partial_{\underline{p}} \rho) \quad .$$

Äquivalent zur Liouville-Gleichung ist die Aussage

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \text{ bzw. } \rho = const$$

Dies ist leicht einzusehen, denn Anwendung der Kettenregel liefert

$$\mathrm{d}_t \rho(\underline{p}, \underline{q}, t) = \partial_t \rho + \partial_{\underline{p}} \rho \, \dot{\underline{p}} + \partial_{\underline{q}} \rho \, \dot{\underline{q}} \quad .$$

Einsetzen der HAMILTON-Gleichungen und Benutzung der Definition der POISSON-Klammer liefert dann

$$\mathrm{d}_t \rho = \partial_t \rho - \partial_{\underline{p}} \rho \, \partial_{\underline{q}} H + \partial_{\underline{q}} \rho \, \partial_{\underline{p}} H = \partial_t \rho + \{\rho, H\} \quad .$$

Machen wir uns klar, was $\rho = const$ bedeutet. Da nach dieser Rechnung die totale zeitliche Ableitung d_t als konvektive oder mitgeführte Ableitung zu verstehen ist, bedeutet $d_t \rho = 0$ die Konstanz der Phasenraumdichte entlang einer Trajektorie im Γ-Raum. Die Trajektorie entsteht durch die Markierung eines Mikrosystems bei $t = 0$ und die Verfolgung seiner Bahn im Γ-Raum für $t > 0$. Verschiedene Trajektorien haben i.d.R. verschiedene Werte dieser Konstanten. Nimmt das konstante ρ einen grossen Wert an, dann befinden sich viele Systeme in der infinitesimalen Umgebung der Trajektorie, ist $\rho = 0$, keines.

Eine Weitere Äquivalenz zur Liouville-Gleichung formuliert das Liouville-Theorem oder auch genannt Liouville-Satz. Es besagt, dass ein zur Zeit $t = 0$ willkürlich markiertes Phasenvolumen Ω seine Größe für $t > 0$ nicht ändert. Die Form des Volumens kann sich ändern. Somit gilt:

$$\Omega = \int_{\Omega_0} \mathrm{d}\Omega_0 = \int_{\Omega_t} \mathrm{d}\Omega_t$$

Für den Beweis des Liouville-Theorems verweisen wir auf unser Skript der Theoretischen Mechanik Gleichungen (IV.218) bis (IV.240). Hier erinnern wir nur an den Grundgedanken des Beweises. Betrachtet werden die möglichen Mikrosysteme auf dem Rand von Ω, wobei Ω als einfach zusammenhängend angenommen werden kann. System aus dem Inneren von Ω können nicht auf den Rand gelangen, da sonst ein Widerspruch zur eindeutigen Lösbarkeit der Hamilton-Gleichungen entstehen würde. Innere Punkte bleiben immer innen, analog äussere Punkte immer aussen. Die Dynamik der Randpunkte wird als kanonische Transformation aufgefasst und die zugehörige Jacobi-Determinante berechnet. Diese erweist sich als eins, wodurch sich die Größe des Volumenelements $d\Omega$ nicht ändert.

Mit dem Beweis des Liouville-Theorems ist wegen der dargelegten Äquivalenz auch die Liouville-Gleichung bewiesen.

Die Phasenflüssigkeit können wir uns immer als dicht gepackt in einem einfach zusammenhängenden Gebiet vorstellen. Dies gilt auch für die folgenden scheinbar abweichenden Formen:
(a) Ω kann, wie Abbildung 17.2 zeigt, eine Vakuole enthalten.

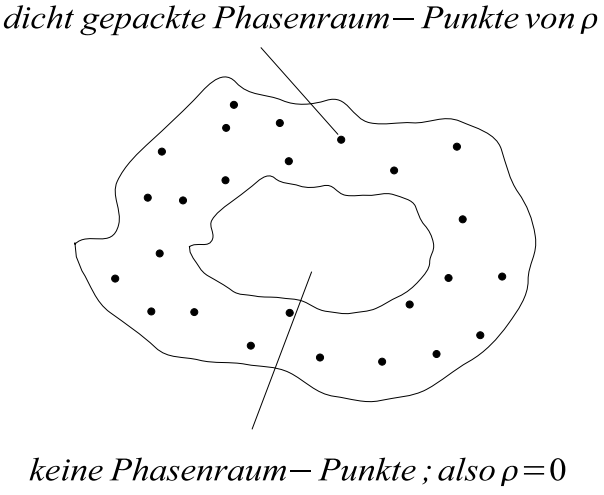


Abbildung 17.2:



Abbildung 17.3:

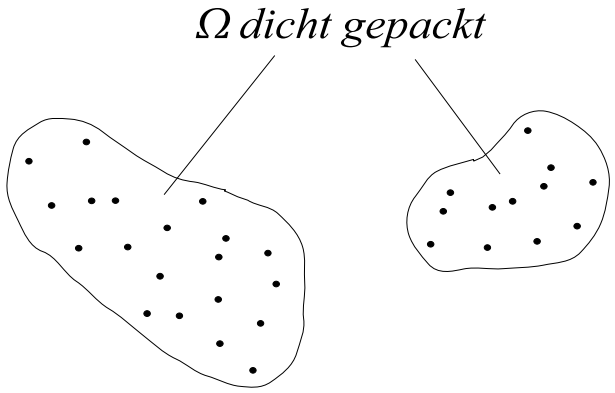


Abbildung 17.4:

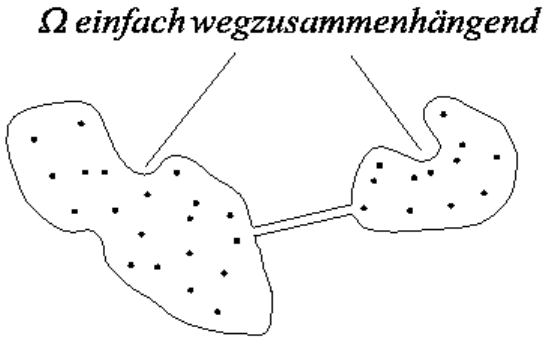


Abbildung 17.5:

Durch bildhaftes 'Aufschneiden' von Ω (Abbildung 17.3) lässt sich daraus ein einfach zusammenhängendes Gebiet erzeugen.

Dies Vorgehen gilt auch analog für mehrere Vakuolen!

(b) Ω besteht aus getrennten Bereichen.

Zur Rückführung dieser Form auf die eines einfach zusammenhängenden Gebietes, werden die beiden Teilbereiche mit einem 'unendlich dünnen Schlauch' verbunden, wie in Abbildung 17.4-17.5 gezeigt.

17.3 Liouville-Gleichung und thermodynamisches Gleichgewicht

Damit die thermodynamischen Mittelwerte stationär werden, genügt mit Blick auf die Berechnungsgleichung für Mittelwerte das Verschwinden der expliziten Zeitunabhängigkeit von ρ, das heißt

$$\partial_t \rho = 0$$
$$\text{bzw.} \qquad \{H, \rho\} = 0.$$

Obige Gleichung ist nun wiederum erfüllt, wenn ρ nur über H von den Γ-Raum-Variablen $\underline{\mathfrak{R}}$ abhängt:

$$\rho = \rho\big(H(\underline{\mathfrak{R}})\big)$$

Beweis: $\rho\big(H(\underline{\mathfrak{R}})\big)$ wird in eine Potenzreihe nach H entwickelt:

$$\rho = \sum_{k=0}^{\infty} c_k H^k$$

Wegen

$$\{H, H^k\} = \sum_i (\partial_{p_i} H^k \, \partial_{q_i} H - \partial_{q_i} H^k \, \partial_{p_i} H)$$

und

$$\begin{aligned} \partial_{p_i} H^k &= \partial_H H^k \, \partial_{p_i} H = k H^{k-1} \, \partial_{p_i} H, \\ \partial_{q_i} H^k &= k H^{k-1} \, \partial_{q_i} H \end{aligned}$$

gilt

$$\{H, H^k\} = \sum_i k H^{k-1} (\underbrace{\partial_{p_i} H \, \partial_{q_i} H - \partial_{q_i} H \, \partial_{p_i} H}_{=0}) = 0$$

und es folgt $\{H, \rho\} = 0$. □

17.4 Dichteoperator und Von-Neumann-Gleichung

Wir betrachten nun ein thermodynamisches System vom Standpunkt der Quantenmechanik. Das Originalsystem, das aus N Teilchen besteht, wird durch einen Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$ im HILBERT-Raum beschrieben. Das klassische Analogon dazu ist gerade der Ortsvektor $\underline{\mathfrak{R}}(t)$ im Γ-Raum. Der HAMILTON-Operator $\hat{H}$ des Systems sei nicht explizit zeitabhängig, also $\partial_t \hat{H} = 0$. Die Dynamik des Systems wird durch die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$i\hbar \partial_t |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle$$

beschrieben. Formale Integration liefert

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)|\psi\rangle$$

mit $|\psi\rangle \equiv |\psi(t=0)\rangle$. Diese Gleichung zeigt, dass verschiedene Anfangszustände $|\psi\rangle$ zu verschiedenen Zuständen zur Zeit t führen.

Die Gesamtheit wird nun als quantentheoretisches Ensemble betrachtet. Die geklonten Systeme können sich zur Zeit t in verschiedenen Zuständen $|l(t)\rangle$ befinden, wenn sie sich anfangs in $|l(0)\rangle \equiv |l\rangle$ befunden haben. Um welche Art Zustände kann es sich bei den $|l>$ handeln? Im Rahmen dieser Vorlesung spielten bisher die Energie-Zustände eine zentrale Rolle. Um diese kann es sich auch in unserer jetzigen Betrachtung wieder handeln. Die $|l>$ sind dann die Eigenlösungen des Hamilton-Operators. Es kann aber auch eine andere Observable ins Interesse rücken, etwa der Drehimpuls. Dann können die $|l>$ ebenso die Eigenlösungen dieser anderen Observablen sein. Diese Verallgemeinerung auf beliebige Zustände soll deutlich hervorgehoben werden. In jedem Falle können wir davon ausgehen, dass die $|l>$ eine Orthonormalbasis bilden und dies zu jeder beliebigen Zeit t. Der Beweis ist schnell erbracht.

Bei $t = 0$ sollen die Zustände $|l\rangle$ eine Orthonormalbasis bilden. Dann bilden die $|l(t)\rangle$ ebenfalls eine Orthonormalbasis, denn es gilt

$$\langle l(t)|l'(t)\rangle = \langle l| \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) |l'\rangle = \langle l|l'\rangle = \delta_{l,l'}$$

sowie

$$\begin{aligned}
\sum_l |l(t)\rangle\langle l(t)| &= \sum_l \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) |l\rangle\langle l| \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \\
&= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \sum_l |l\rangle\langle l| \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \\
&= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) = \hat{I} \quad .
\end{aligned}$$

Es sei nun P_l der relative Anteil der Systeme der Gesamtheit, die bei $t = 0$ im Zustand $|l\rangle$ vorliegen. Bei $t > 0$ liegen die Systeme dann im Zustand $|l(t)\rangle$ vor. Man beachte, dass P_l im Gegensatz zu $\rho(\underline{\mathfrak{R}}, t)$ *keine* Zeitabhängigkeit aufweist. Für die P_l gibt es keine dynamische Gleichung, wohl aber für die $|l >$, eben die Schrödinger-Gleichung.

Offensichtlich gilt $P_l \geq 0$ sowie

$$\sum_l P_l = 1 \quad .$$

Somit kann P_l alternativ als Wahrscheinlichkeit dafür interpretiert werden, dass ein System sich im Zustand $|l(t)\rangle$ befindet. Wir führen nun den *Dichteoperator*

$$\hat{\rho}(t) = \sum_l |l(t)\rangle P_l \langle l(t)|$$

ein. Dieser unterliegt der Normierungsbedingung

$$\mathrm{Sp}\hat{\rho}(t) = 1 \quad .$$

Es gilt nämlich in einer beliebigen Basis[11] $|l' >$

$$\begin{aligned}
\mathrm{Sp}\hat{\rho}(t) &= \sum_{l'} \langle l'|\hat{\rho}(t)|l'\rangle \\
&= \sum_{l'} \sum_l P_l \langle l'|l(t)\rangle\langle l(t)|l'\rangle \\
&= \sum_l P_l \sum_{l'} \langle l(t)|l'\rangle\langle l'|l(t)\rangle \\
&= \sum_l P_l \langle l(t)|\hat{I}|l(t)\rangle = 1 \quad .
\end{aligned}$$

Da alle P_l reell sind, handelt es sich bei $\hat{\rho}$ um einen hermiteschen Operator.

Welchem Zweck dient die Einführung von $\hat{\rho}$? Zur Klärung dieser Frage betrachten wir eine Observable $\hat{B}$ des Systems. Dann ist $\langle l(t)|\hat{B}|l(t)\rangle$ der quantentheoretische Erwartungswert für ein System im Quantenzustand $|l(t)\rangle$, und der Ensemble-Mittelwert folgt zu

$$< \hat{B}(t) >= \mathrm{Sp}\left(\hat{B}(t)\hat{\rho}(t)\right) \quad .$$

[11] Es sei daran erinnert, dass die Spur eines Operators invariant unter Basistransformationen ist.

Es gilt nämlich

$$\begin{aligned}
\mathrm{Sp}\left(\hat{B}\hat{\rho}(t)\right) &= \sum_{l'}\langle l'(t)|\hat{B}\hat{\rho}(t)|l'(t)\rangle \\
&= \sum_{l'}\sum_{l} P_l\langle l'(t)|\hat{B}|l(t)\rangle\langle l(t)|l'(t)\rangle \\
&= \sum_{l} P_l \sum_{l'}\langle l(t)|l'(t)\rangle\langle l'(t)|\hat{B}|l(t)\rangle \\
&= \sum_{l} P_l\langle l(t)|\hat{B}|l(t)\rangle =< \hat{B}(t) > \quad .
\end{aligned}$$

Für den Dichteoperator gilt die VON-NEUMANN-GLEICHUNG (manchmal auch Quanten-LIOUVILLE-Gleichung genannt):

$$\partial_t\hat{\rho} + \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{\rho},\hat{H}\right] = 0 \quad .$$

Der Beweis gelingt durch Rückführung auf die SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$i\hbar\partial_t|l(t)\rangle = \hat{H}|l(t)\rangle$$

bzw.

$$-i\hbar\partial_t\langle l(t)| = \langle l(t)|\hat{H} \quad .$$

Einsetzen der Definition des Dichteoperators,

$$\hat{\rho} = \sum_{l}|l(t)\rangle P_l\langle l(t)|$$

ergibt

$$\begin{aligned}
\sum_{l} P_l\left\{\partial_t|l(t)\rangle\right\}\langle l(t)| + \sum_{l} P_l|l(t)\rangle\partial_t\langle l(t)| &+ \frac{1}{i\hbar}\sum_{l} P_l|l(t)\rangle\langle l(t)|\hat{H} - \frac{1}{i\hbar}\sum_{l} P_l\hat{H}|l(t)\rangle\langle l(t)| = \\
= \sum_{l} P_l\left\{\partial_t|l(t)\rangle - \frac{1}{i\hbar}\hat{H}|l(t)\rangle\right\}\langle l(t)| &+ \sum_{l} P_l|l(t)\rangle\left\{\partial_t\langle l(t)| + \frac{1}{i\hbar}\langle l(t)|\hat{H}\right\} = \\
&= 0 + 0 = 0 \quad .
\end{aligned}$$

17.5 Von-Neumann-Gleichung und thermodynamisches Gleichgewicht

Damit die thermodynamischen Mittelwerte von Observablen, d.h. die Ensemble-Mittelwerte, stationär werden und damit das Gleichgewicht beschreiben, wird $\partial_t\hat{\rho} = 0$ und damit $\left[\hat{\rho},\hat{H}\right] = 0$ gefordert. Dies ist dann erfüllt, wenn der Dichteoperator von der Form $\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H})$ ist. Nur derartige Gesamtheiten sind interessant, da sie zu zeitunabhängigen Ensemble-Mittelwerten führen, d.h.

$$< \hat{B} >= \mathrm{Sp}\left(\hat{B}\hat{\rho}\right)$$

anstelle von

$$< \hat{B}(t) >= \mathrm{Sp}\left(\hat{B}(t)\hat{\rho}(t)\right) \quad .$$

17.6 Mikrokanonische Gesamtheit

Jedes thermodynamische System der Gesamtheit ist isoliert, d.h. es gelten die Nebenbedingungen

$$U = \mathrm{const} \quad , \quad N = \mathrm{const} \quad , \quad V = \mathrm{const} \quad .$$

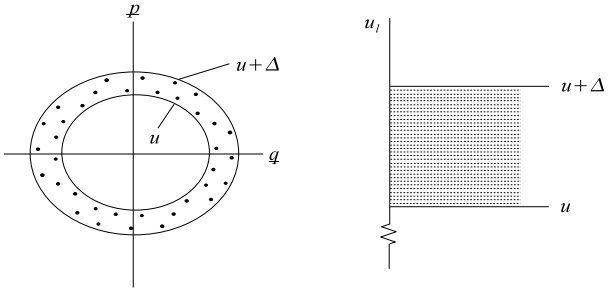


Abbildung 17.6:

Diesen Ansatz werden wir nun geringfügig modifizieren: Es ist nicht immer sinnvoll und möglich (insbesondere in einem quantisierten thermodynamischen System), einen Energiewert U exakt zu realisieren. Deshalb wird, wie in Abbildung 17.6 dargestellt, eine geringe Energietoleranz Δ zugelassen im Intervall $[U, U+\Delta]$, wobei allerdings $\Delta \ll U$ gelten möge. Im Bedarfsfall kann der Grenzübergang $\Delta \to 0$ ausgeführt werden.

Der klassische und der Quantenfall werden parallel betrachtet Mit H bezeichnen wir die HAMILTON-Funktion des klassischen Systems, $\hat{H}$ sei der HAMILTON-Operator des Quantensystems mit den Eigenwerten U_l:

$$U \leq H(\underline{\mathfrak{R}}) \leq U + \Delta$$

bzw.

$$U \leq U_l \leq U + \Delta \quad .$$

Wir konstruieren nun die Phasendichte $\rho(\underline{\mathfrak{R}})$ bzw. den Dichteoperator $\hat{\rho}$ aus dem Postulat, dass alle Mikrozustände, die verträglich mit den Nebenbedingungen sind, gleichberechtigt sind:

$$\rho(\underline{\mathfrak{R}}) = \begin{cases} \rho_0 & \text{für} \quad U \leq H(\underline{\mathfrak{R}}) \leq U + \Delta, N, V \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

bzw.

$$P_l = \begin{cases} P_0 & \text{für} \quad U \leq U_l \leq U + \Delta, N, V \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad .$$

Somit gilt

$$\hat{\rho} = \sum_l P_0 |l\rangle\langle l| = P_0 \hat{I} \quad .$$

Der Einheitsoperator wirkt im Hilbert-Raum, der durch $|l\rangle$ mit $U \leq U_l \leq U + \Delta$ aufgespannt wird.

Die Konstanten ρ_0 und P_0 wollen wir nun darstellen unter Benutzung der uns vertrauten Entartungszahl g, d.h. die unter den Nebenbedingungen möglich sind. Klassisch bedeutet dies

$$g = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Omega(\underline{\mathfrak{R}})} 1 \, \mathrm{d}\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \Omega$$

für alle $\underline{\mathfrak{R}}$, die $U \leq H(\underline{\mathfrak{R}}) \leq U + \Delta$ erfüllen. h^{3N} ist das je System eingenommene Phasenraumvolumen. Somit folgt

$$\rho_0 = \frac{1}{g h^{3N}} \quad .$$

Die Gültigkeit der Normierung können wir leicht verifizieren:

$$\int_\Gamma \rho \, \mathrm{d}\Omega = \int_\Omega \rho_0 \, \mathrm{d}\Omega = \frac{1}{g h^{3N}} \int_\Omega \mathrm{d}\Omega = \frac{g}{g} = 1 \quad .$$

Im Fall eines quantisierten Systems gilt

$$g = \sum_l 1$$

für alle l, die $U \leq U_l \leq U + \Delta$ erfüllen. Somit ist

$$P_0 = \frac{1}{g}$$

und

$$\hat{\rho} = \sum_l |l\rangle \frac{1}{g} \langle l| = \frac{1}{g}\hat{I} \quad .$$

Die Normierung ist erfüllt, denn

$$\mathrm{Sp}\hat{\rho} = \frac{1}{g}\mathrm{Sp}\hat{I} = \frac{g}{g} = 1 \quad .$$

Die Anzahl g der allesamt gleichwertigen Mikrozustände kann als mikrokanonische Zustandssumme Z_M aufgefaßt werden:

$$g \equiv Z_M \quad .$$

Der Anschluß an die thermodynamischen Größen erfolgt über die Definition der Entropie

$$\sigma = \ln g = \ln Z_M \quad .$$

Aus den Nebenbedingungen folgt, dass g bzw. Z_M von den Variablen U, N und V abhängt. Somit gilt dies auch für die Entropie: $\sigma = \sigma(U, N, V)$.

In den Abschnitten 4 und 5 haben wir jeweils neue thermodynamische Größen eingeführt, um das Gleichgewicht als den wahrscheinlichsten Zustand zu charakterisieren (also den Zustand, in dem die Entropie maximal wird). Wir hatten dabei die Größen

$$\tau = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)^{-1}_{N,V}$$

und

$$\mu = -\frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{U,V}}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_{N,V}}$$

eingeführt. Desweiteren kommt

$$p = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{N,U} = \frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{U,N}}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_{N,V}}$$

zur Charakterisierung des Gleichgewichts hinzu.

Abschließend wollen wir ein konkretes Beispiel zur Berechnung und Anwendung der Phasendichte ρ in der mikrokanonischen Gesamtheit betrachten: den klassischen, linearen harmonischen Oszillator. Es gilt $N = 1$ sowie $\underline{\mathfrak{R}} = (p, q)$; der Γ-Raum ist also zweidimensional. Für die klassische HAMILTON-Funktion gilt

$$H(\underline{\mathfrak{R}}) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

und somit ist $\Omega(\underline{\mathfrak{R}})$ durch

$$U \leq H(\underline{\mathfrak{R}}) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \leq U + \Delta$$

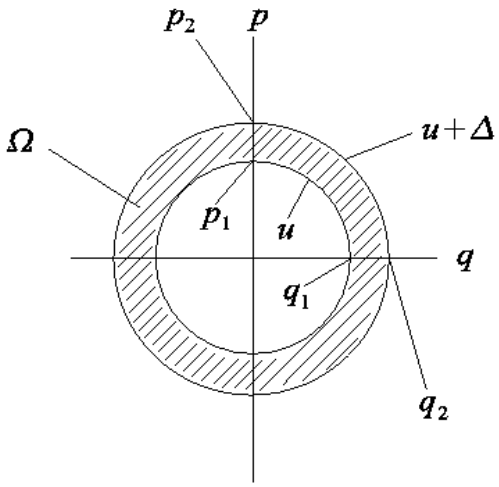


Abbildung 17.7:

gegeben.

Der Γ-Raum hat die in Abbildung 17.7 skizzierte Belegung. Das Gebiet Ω ist somit durch die Differenz der Ellipsenflächen gegeben:

$$\Omega = \pi(p_2 q_2 - p_1 q_1)$$

mit

$$p_1 = \sqrt{2mU} \quad , \quad q_1 = \sqrt{\frac{2U}{m\omega^2}}$$

sowie

$$p_2 = \sqrt{2m(U+\Delta)} \quad , \quad q_2 = \sqrt{\frac{2(U+\Delta)}{m\omega^2}} \quad .$$

Es ist also

$$\Omega = \frac{2\pi}{\omega}\left((U+\Delta) - U\right) = \frac{2\pi}{\omega}\Delta.$$

Somit ist

$$g = \frac{1}{h^{3N}}\Omega = \frac{1}{h}\frac{2\pi}{\omega}\Delta$$

und

$$\rho_0 = \frac{1}{\frac{2\pi}{h\omega}\Delta h} = \frac{\omega}{2\pi\Delta} \quad .$$

Damit ergibt sich für die Phasendichte

$$\rho(\underline{\mathfrak{R}}) = \begin{cases} \frac{\omega}{2\pi\Delta} & \text{für} \quad U \le H(\underline{\mathfrak{R}}) \le U+\Delta, N, V \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Dieser Ausdruck findet bei der Berechnung der Mittelwerte von Observablen Anwendung, z.B. die mittlere kinetische bzw. die mittlere potentielle Energie. Diese Größen sind aus der Vorlesung "Theoretische Mechanik" gut bekannt. Sie wurden dort über den Virialsatz zur je halben Gesamtenergie berechnet.

Betrachten wir zunächst den Mittelwert $< T >$ der kinetischen Energie. Es gilt

$$\begin{aligned} < T > &= \int_\Gamma \rho T \, \mathrm{d}\Omega \\ &= \int_\Gamma \rho \frac{p^2}{2m} \, \mathrm{d}\Omega \\ &= \int_\Omega \frac{\omega}{2\pi\Delta} \frac{p^2}{2m} \, \mathrm{d}p\mathrm{d}q \\ &= \frac{\omega}{2\pi\Delta} \frac{1}{2m} \left\{ \int_{H(p,q)\leq U+\Delta} p^2 \, \mathrm{d}p\mathrm{d}q - \int_{H(p,q)\leq U} p^2 \, \mathrm{d}p\mathrm{d}q \right\} \end{aligned}$$

Wir berechnen zunächst nur das Integral im zweiten Summanden:

$$\begin{aligned} \int_{H(p,q)\leq U} p^2 \, \mathrm{d}p\mathrm{d}q &= \int_{-\sqrt{2mU}}^{\sqrt{2mU}} p^2 \quad \int_{-\sqrt{\frac{2U}{m\omega^2}-\frac{p^2}{m^2\omega^2}}}^{\sqrt{\frac{2U}{m\omega^2}-\frac{p^2}{m^2\omega^2}}} \mathrm{d}q \, \mathrm{d}p \\ &= \int_{-\sqrt{2mU}}^{\sqrt{2mU}} p^2 \quad 2\sqrt{\frac{2U}{m\omega^2} - \frac{p^2}{m^2\omega^2}} \, \mathrm{d}p \\ &= \frac{2}{m\omega} \int_{-\sqrt{2mU}}^{\sqrt{2mU}} p^2 \sqrt{2mU - p^2} \, \mathrm{d}p \quad . \end{aligned}$$

Die Stammfunktion findet sich in gängigen Formelsammlungen zu

$$\int x^2 \sqrt{a^2 - x^2} \, \mathrm{d}x = \frac{x}{8}(2x^2 - a^2)\sqrt{a^2 - x^2} + \frac{a^4}{8} \arcsin \frac{x}{a} + c \quad ,$$

so dass man mit $a^2 = 2mU$ erhält:

$$\int_{-a}^{a} x^2 \sqrt{a^2 - x^2} \, \mathrm{d}x = \frac{a^4}{8} \left(\arcsin(+1) - (\arcsin(-1)\right) = \frac{a^4}{8}(\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{2}) \quad .$$

Somit ist

$$\int_{H(p,q)\leq U} p^2 \, \mathrm{d}p\mathrm{d}q = \frac{2}{m\omega} \frac{\pi}{8} (2mU)^2 = \frac{\pi m}{\omega} U^2 \quad .$$

Entsprechend gilt

$$\int_{H(p,q)\leq U+\Delta} p^2 \, \mathrm{d}p\mathrm{d}q = \frac{\pi m}{\omega} (U + \Delta)^2 \quad .$$

Für den Mittelwert der kinetischen Energie gilt also

$$< T >= \frac{\omega}{2\pi\Delta} \frac{1}{2m} \frac{\pi m}{\omega} \left((U + \Delta)^2 - U^2 \right) = \frac{1}{4\Delta} (2U\Delta + \Delta^2) = \frac{U}{2} + \frac{\Delta}{4} \quad .$$

Im Grenzfall $\Delta \to 0$ ergibt sich somit $< T > \to U/2$.

In analoger Weise gilt für den Mittelwert der potentiellen Energie V

$$\begin{aligned} < V > &= \int_\Gamma \rho V \, \mathrm{d}\Omega \\ &= \int_\Gamma \rho m \frac{\omega^2}{2} q^2 \, \mathrm{d}\Omega \\ &= \int_\Omega \frac{\Omega}{2\pi\Delta} m \frac{\omega^2}{2} q^2 \, \mathrm{d}p\mathrm{d}q \\ &= \frac{m\omega^3}{4\pi\Delta} \left\{ \int_{H(p,q)\leq U+\Delta} q^2 \, \mathrm{d}p\mathrm{d}q - \int_{H(p,q)\leq U} q^2 \, \mathrm{d}p\mathrm{d}q \right\} \quad . \end{aligned}$$

Einsetzen der Grenzen liefert für den zweiten Summanden

$$\begin{aligned}\int_{H(p,q)\le U} q^2\,\mathrm{d}p\mathrm{d}q &= \int_{-\sqrt{\frac{2U}{m\omega^2}}}^{\sqrt{\frac{2U}{m\omega^2}}} q^2 \quad \int_{-\sqrt{2mU-m\omega^2q^2}}^{\sqrt{2mU-m\omega^2q^2}} \mathrm{d}p\mathrm{d}q \\ &= \int_{-\sqrt{\frac{2U}{m\omega^2}}}^{\sqrt{\frac{2U}{m\omega^2}}} q^2\, 2\sqrt{2mU-m\omega^2q^2}\mathrm{d}q \\ &= 2m\omega \int_{-\sqrt{\frac{2U}{m\omega^2}}}^{\sqrt{\frac{2U}{m\omega^2}}} q^2 \sqrt{\frac{2U}{m\omega^2}-q^2}\,\mathrm{d}q \\ &= 2m\omega\frac{\pi}{8}\left(\frac{2U}{m\omega^2}\right) = \frac{\pi}{m\omega^3}U^2 \quad .\end{aligned}$$

Somit gilt

$$< V >= \frac{m\omega^3}{4\pi\Delta}\frac{\pi}{m\omega^3}\left((U+\Delta)^2-U^2\right) = \frac{1}{4\Delta}(2U\Delta+U^2) = \frac{U}{2}+\frac{\Delta}{4} \quad .$$

Für $\Delta \to 0$ gilt wiederum $< V > \to U/2$. Dies bestätigt die aus dem klassischen Virialsatz ableitbare Aussage

$$< T > + < V >= \frac{U}{2}+\frac{U}{2} = U \quad .$$

Zusammenfassend halten wir fest:

> Wenn es gelungen ist, die Phasendichte zu konstruieren, lassen sich die Mittelwerte beliebiger thermodynamischer Größen über eine Phasenraum-Integration berechnen.

17.7 Kanonische Gesamtheit

Jedes System der Gesamtheit wird den Nebenbedingungen

$$\tau = \text{const} \quad , \quad N = \text{const} \quad , \quad V = \text{const}$$

unterworfen. Derartige Nebenbedingungen lassen sich durch thermische Ankopplung jedes Systems an ein thermodynamisches Reservoir mit der Temperatur τ realisieren. Wiederum wollen wir die Phasendichte ρ bzw. den Dichteoperator $\hat{\rho}$ konstruieren. Zu diesem Zweck führen wir die Situation auf eine mikrokanonische Gesamtheit zurück: Wir betrachten das Übersystem, das sich aus unserem System *und* dem Reservoir zusammensetzt, als abgeschlossen.

Der Γ-Raum des Übersystems wird durch $\underline{\mathfrak{R}}_0$ (Phasenpunkte des Überraumes) aufgespannt. Der Teilraum, der die Zustände des Reservoirs beinhaltet, wird durch $\underline{\mathfrak{R}}_R$ (Phasenpunkte des Reservoirs) erzeugt. Die Zustände des Systems werden durch $\underline{\mathfrak{R}}$ (Phasenpunkte des Systems) beschrieben. Das Aufspannen von $\underline{\mathfrak{R}}_R$ ist in Abbildung 17.8 schematisch dargestellt.

Das Übersystem wird durch den Index ‚0' markiert, so dass im klassischen Fall

$$U_0 \le H_0(\underline{\mathfrak{R}}_0) \le U_0 + \Delta$$

und im quantenmechanischen Fall

$$U_0 \le U_{0,l} \le U_0 + \Delta$$

gilt. Die HAMILTON-Funktion des Systems spalten wir wie folgt auf:

$$H_0(\underline{\mathfrak{R}}_0) = H_0(\underline{\mathfrak{R}}, \underline{\mathfrak{R}}_R) = H_R(\underline{\mathfrak{R}}_R) + H(\underline{\mathfrak{R}}) + H_{WW}(\underline{\mathfrak{R}}_R, \underline{\mathfrak{R}}) \quad .$$

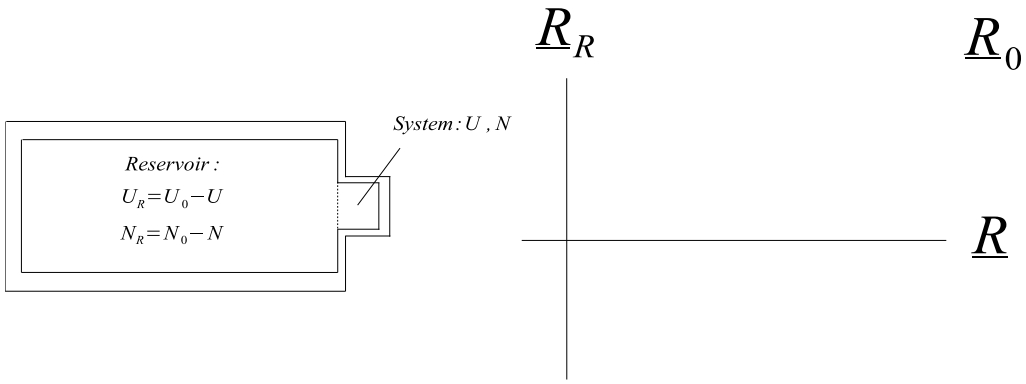


Abbildung 17.8: Der Index 0 symbolisiert das Übersystem, Index R das Reservoir. Die Systemgrößen sind ohne Index dargestellt.

Der Wechselwirkungsanteil (WW) ist nur für die Entwicklung zum Gleichgewicht hin von Bedeutung, im oder nahe dem Gleichgewicht gilt

$$H_0(\underline{\mathfrak{R}}_0) = H_R(\underline{\mathfrak{R}}_R) + H(\underline{\mathfrak{R}})$$

sowie

$$U_0 \leq U_R + U \leq U_0 + \Delta \quad .$$

Für den quantenmechanischen HAMILTON-Operator führt eine analoge Überlegung unmittelbar zu

$$U_0 \leq U_R + U_l \leq U_0 + \Delta \quad ,$$

wobei U_l den Eigenwert des HAMILTON-Operators $\hat{H}$ des Systems zum Eigenvektor $|l\rangle$ bezeichnet. Die Phasendichte für das Übersystem können wir unmittelbar angeben:

$$\rho_0(\underline{\mathfrak{R}}_0) = \begin{cases} \frac{1}{g_0 h^{3N_0}} & \text{für} \quad U_0 \leq H_R(\underline{\mathfrak{R}}_R) + H(\underline{\mathfrak{R}}) \leq U_0 + \Delta, N, V \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad .$$

Damit können wir die Phasendichte für das System berechnen. Zunächst ist durch einfaches Umgruppieren der Komponenten des Γ-Raum-Ortsvektors zu schreiben:

$$\rho_0(\underline{\mathfrak{R}}_0) = \rho_0(\underline{\mathfrak{R}}, \underline{\mathfrak{R}}_R) \quad .$$

Die Phasendichte $\rho(\underline{\mathfrak{R}})$ für das System ergibt sich nun durch Abintegration des Reservoirs:

$$\rho(\underline{\mathfrak{R}}) = \int \rho_0(\underline{\mathfrak{R}}, \underline{\mathfrak{R}}_R)\, \mathrm{d}\Omega_R \quad ,$$

denn zur Phasendichte $\rho(\underline{\mathfrak{R}})$ des von $\underline{\mathfrak{R}}$ aufgespannten Teilraums tragen alle Zustände des Übersystems bei, die ebenfalls die Teilraum-Koordinate $\underline{\mathfrak{R}}$ haben. Da jedoch $\underline{\mathfrak{R}}_R$ beliebig ist, muß somit über alle $\underline{\mathfrak{R}}_R$ aufsummiert werden. Veranschaulicht ist dies in Abbildung 17.9.

Es folgt

$$\rho(\underline{\mathfrak{R}}) = \frac{1}{g_0 h^{3N_0}} \int_{U_0 - H(\underline{\mathfrak{R}}) \leq H_R(\underline{\mathfrak{R}}_R) \leq U_0 + \Delta - H(\underline{\mathfrak{R}})} \mathrm{d}\Omega_R \quad .$$

Zu integrieren ist dabei über alle Reservoir-Koordinaten $\underline{\mathfrak{R}}_R$, die bei gewähltem $\underline{\mathfrak{R}}$ der Nebenbedingung

$$U_0 - H(\underline{\mathfrak{R}}) \leq H_R(\underline{\mathfrak{R}}_R) \leq U_0 + \Delta - H(\underline{\mathfrak{R}})$$

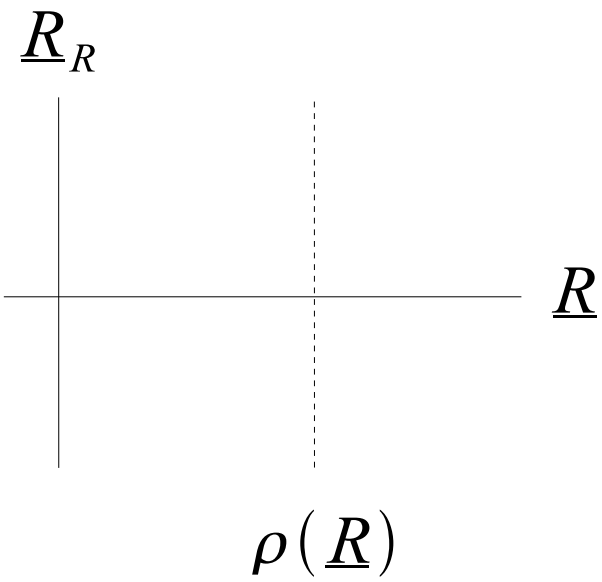


Abbildung 17.9:

genügen. Wenn bei gewähltem $\underline{\mathfrak{R}}$ die Nebenbedingung für kein $\underline{\mathfrak{R}}_R$ erfüllbar ist, gilt dort $\rho(\underline{\mathfrak{R}}) = 0$, da der entsprechende Integrationsbereich null ist. Die Wahl eines $\underline{\mathfrak{R}}$ entspricht im übrigen auch der Wahl einer Energie U des Systems, da $H(\underline{\mathfrak{R}}) = U$ und somit

$$\rho(\underline{\mathfrak{R}}) = \frac{1}{g_0 h^{3N_0}} \int_{U_0 - U \leq H_R(\underline{\mathfrak{R}}_R) \leq U_0 + \Delta - U} \mathrm{d}\Omega_R \quad .$$

ist. Das Integral beschreibt gerade das Phasenraumvolumen des Reservoirs bei gewählter Energie U und somit auch die Anzahl der Zustände im Reservoir g_R:

$$g_R = \frac{1}{h^{3N_R}} \int_{U_0 - U \leq H_R(\underline{\mathfrak{R}}_R) \leq U_0 + \Delta - U} \mathrm{d}\Omega_R = g_R(U_0 - U) \quad .$$

g_R hängt auch von Δ ab, was aber nicht angeschrieben wird. Folglich gilt

$$\rho(\underline{\mathfrak{R}}) = \frac{g_R h^{3N_R}}{g_0 h^{3N_0}} \propto g_R(U_0 - U) \quad .$$

Wir führen nun vermöge

$$\sigma = \sigma(U_0 - U) = \ln g_R(U_0 - U)$$

die Entropie des Reservoirs ein. Wegen $U \ll U_0$ folgt

$$\ln g_R(U_0 - U) = \sigma(U_0) - \left.\frac{\partial \sigma}{\partial U_R}\right|_{U=0} U = \sigma_0 - \frac{U}{\tau}$$

und daher

$$g_R = \exp(\sigma_0) \exp\left(-\frac{U}{\tau}\right) \propto \exp\left(-\frac{U}{\tau}\right) \quad .$$

Mit $U = H(\underline{\mathfrak{R}})$ können wir somit

$$\rho(\underline{\mathfrak{R}}) = \rho(H(\underline{\mathfrak{R}})) \propto \exp\left(-\frac{H(\underline{\mathfrak{R}})}{\tau}\right) \quad .$$

bestätigen. Die Normierungskonstante legen wir durch

$$\rho(\underline{\mathfrak{R}}) = \frac{\frac{1}{h^{3N}} \exp\left(-\frac{H(\underline{\mathfrak{R}})}{\tau}\right)}{Z_K}$$

mit der kanonischen Zustandssumme

$$Z_K = \frac{1}{h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{H(\underline{\mathfrak{R}})}{\tau}\right) \mathrm{d}\Omega$$

fest. Das Integral erstreckt sich dabei über den Γ-Raum des Systems (nicht des Übersystems!). Wir bestätigen die Normierung

$$\int \rho(\underline{\mathfrak{R}}) \, \mathrm{d}\Omega = \frac{1}{Z_K} \frac{1}{h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{H(\underline{\mathfrak{R}})}{\tau}\right) \mathrm{d}\Omega = 1 \quad .$$

Es sei noch darauf hingewiesen, dass mitunter auch eine modifizierte Phasendichte $\tilde{\rho}$ betrachtet wird, die durch

$$\tilde{\rho} = h^{3N}\rho = \frac{1}{Z_K} \exp\left(-\frac{H(\underline{\mathfrak{R}})}{\tau}\right)$$

definiert ist und die der Normierung

$$\int \frac{\tilde{\rho}}{h^{3N}} \, \mathrm{d}\Omega = 1$$

genügt.

Bemerkung: Klassische Teilchen sind hier als unterscheidbar behandelt, denn sie sind nummeriert. Jedes Teilchen erscheint an einer bestimmten Position im Phasenraum $\underline{\mathfrak{R}}$. Wenn die Teilchen als ununterscheidbar zu betrachten sind, ist zusätzlich der Gibbs-Faktor N! zu berücksichtigen.

Dieselbe Situation wollen wir nun vom Standpunkt der Quantenmechanik betrachten: Das System werde durch den Hamilton-Operator $\hat{H}$ beschrieben, der die Eigenwerte U_l hat. Es gilt

$$U_0 \leq U_R + U_l \leq U_0 + \Delta \quad .$$

Das System befinde sich im Zustand $|l\rangle$ mit der Energie U_l, $|l\rangle$ ist wiederum die Energie-Eigenfunktion. Die Anzahl der Zustände des Übersystems unter dieser Annahme ist mit der Anzahl der Zustände des Reservoirs identisch:

$$g_0(U_0) = g_R(U_0 - U_l) \quad .$$

Alle diese Zustände sind gleichberechtigt, also gleich wahrscheinlich. Je mehr Zustände $g_R(U_0 - U_l)$ existieren, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, ein System im Zustand $|l\rangle$ anzutreffen:

$$P_l \propto g_R(U_0 - U_l) \quad .$$

Für die Entropie des Reservoirs erhalten wir

$$\sigma = \ln g_R(U_0 - U_l) = \sigma(U_0) - \left.\frac{\partial \sigma}{\partial U_R}\right|_{U=0} U_l$$

und somit

$$\ln g_R = \sigma_0 - \frac{U_l}{\tau} \quad .$$

Wie zu erwarten, gilt also

$$g_R \propto \exp\left(-\frac{U_l}{\tau}\right)$$

bzw.

$$P_l \propto \exp\left(-\frac{U_l}{\tau}\right) \quad .$$

Für den Dichteoperator des Systems gilt entsprechend

$$\hat{\rho} \propto \sum_l \exp\left(-\frac{U_l}{\tau}\right) |l\rangle\langle l| \quad .$$

Auf dieses Ergebnis wenden wir die folgende Umformung an:

$$\exp\left(-\frac{U_l}{\tau}\right) |l\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{U_l}{\tau}\right)^n |l\rangle.$$

Anwendung des Funktionalkalküls für hermitesche Operatoren liefert damit unmittelbar

$$U_l|l\rangle = \hat{H}|l\rangle \quad ,$$

analog

$$U_l^2|l\rangle = \hat{H}U_l|l\rangle = \hat{H}^2|l\rangle$$

usw. Somit ist

$$\exp\left(-\frac{U_l}{\tau}\right) |l\rangle = \exp\left(-\frac{\hat{H}}{\tau}\right) |l\rangle$$

und

$$\hat{\rho} \propto \exp\left(-\frac{\hat{H}}{\tau}\right) \sum_l |l\rangle\langle l| = \exp\left(-\frac{\hat{H}}{\tau}\right) \quad .$$

Die Proportionalitätskonstante wird wiederum durch Normierung festgelegt:

$$\hat{\rho} = \frac{\exp\left(-\frac{\hat{H}}{\tau}\right)}{\mathrm{Sp}\exp\left(-\frac{\hat{H}}{\tau}\right)} \quad .$$

Diese Form ist unabhängig von der gewählten Basis. Wie wir bereits erkannt hatten, ist der Dichteoperator ausschließlich eine Funktion des HAMILTON-Operators.

Für die Zustandssumme der kanonischen Gesamtheit erhalten wir

$$Z_K = \mathrm{Sp}\exp\left(-\frac{\hat{H}}{\tau}\right) \quad ,$$

was wiederum unabhängig von der gewählten Basis ist. In der Eigenbasis des HAMILTON-Operators bekommt die Zustandssumme folgende Form:

$$Z_K = \sum_l \langle l| \exp\left(-\frac{\hat{H}}{\tau}\right) |l\rangle = \sum_l \exp\left(-\frac{U_l}{\tau}\right) \quad ,$$

also das bekannte Ergebnis. Ebenfalls in bekannter Weise erfolgt der Anschluss an die thermodynamischen Größen:

$$F = -\tau \ln Z_K \quad .$$

Allgemein werden Mittelwerte thermodynamischer Funktionen gemäß

$$< B >= \int B(\underline{\mathfrak{R}})\rho(\underline{\mathfrak{R}})\,\mathrm{d}\Omega$$

bzw.

$$< \hat{B} >= \mathrm{Sp}\left(\hat{B}\hat{\rho}\right)$$

berechnet.

17.8 Großkanonische Gesamtheit

Jedes thermodynamische System der Gesamtheit wird den Nebenbedingungen

$$\tau = \text{const} \quad , \quad \mu = \text{const} \quad , \quad V = \text{const}$$

unterworfen. Die Realisierung derartiger Nebenbedingungen erfolgt durch thermische und diffuse Ankopplung jedes Systems an ein thermodynamisches Reservoir mit der Temperatur τ und dem chemischen Potential μ.

Die Phasendichte ρ bzw. den Dichteoperator $\hat{\rho}$ konstruieren wir durch Rückführung auf die mikrokanonische Gesamtheit. Die Vorgehensweise ist völlig analog zur kanonischen Gesamtheit; lediglich die Variabilität der Teilchenzahl ist zu ergänzen. Für die Phasendichte gilt somit

$$\rho\left(N, \underline{\mathfrak{R}}_N\right) = \frac{\frac{1}{h^{3N}} \exp\left(\frac{N\mu - H(\underline{\mathfrak{R}}_N)}{\tau}\right)}{Z_G} \quad .$$

Im Rahmen der klassischen Physik gilt für die Großkanonische Zustandssumme

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int \exp\left(\frac{N\mu - H(\underline{\mathfrak{R}}_N)}{\tau}\right) \mathrm{d}\Omega_N \quad .$$

Zu erfüllen ist die Normierungsbedingung

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \rho\left(N, \underline{\mathfrak{R}}_N\right) \mathrm{d}\Omega_N = 1 \quad .$$

Für den Dichteoperator der Großkanonischen Gesamtheit gilt

$$\hat{\rho} = \frac{\exp\left(\frac{\hat{N}\mu - \hat{H}}{\tau}\right)}{\mathrm{Sp} \exp\left(\frac{\hat{N}\mu - \hat{H}}{\tau}\right)}$$

mit der Großkanonischen Zustandssumme

$$Z_G = \mathrm{Sp} \exp\left(\frac{\hat{N}\mu - \hat{H}}{\tau}\right) \quad ,$$

die wiederum unabhängig von der gewählten Basis ist. In der Energie-Teilchenzahl-Darstellung ergibt sich für die Großkanonische Zustandssumme

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{l} \exp\left(\frac{N\mu - U_l(N)}{\tau}\right) \quad ,$$

wobei vorausgesetzt wird, dass $[\hat{N}, \hat{H}] = 0$, so dass ein gemeinsames Eigenfunktionensystem beider Operatoren existiert.

In bekannter Weise erfolgt der Anschluß an die thermodynamischen Größen: Allgemein gilt

$$< B >= \sum_{N=0}^{\infty} \int B(\underline{\mathfrak{R}}_N) \rho(N, \underline{\mathfrak{R}}_N) \, \mathrm{d}\Omega_N$$

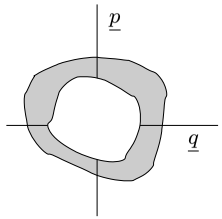
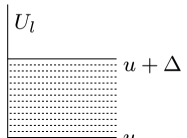
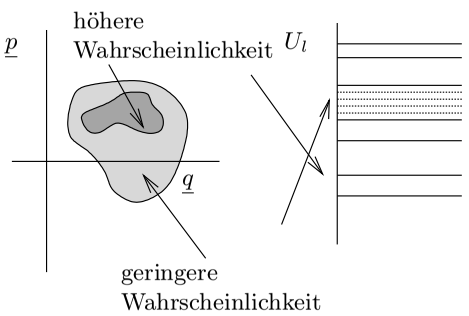
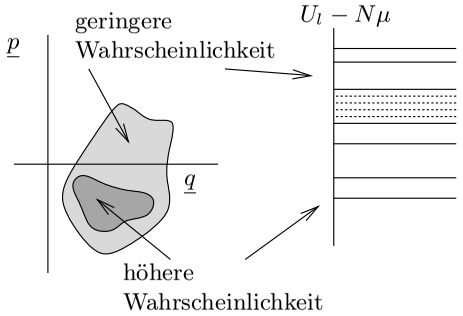
bzw.

$$< \hat{B} >= \mathrm{Sp}\left(\hat{B}\hat{\rho}\right) \quad .$$

Der Zusammenhang zum Großkanonischen Potential wird bekanntlich durch

$$J = -\tau \ln Z_G$$

beschrieben.

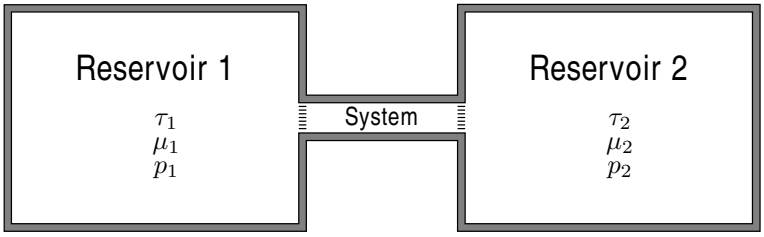
Mikrokanonische Gesamtheit	**Kanonische Gesamtheit**	**Großkanonische Gesamtheit**
$U = \text{const},\ N = \text{const},\ V = \text{const}$ $(U \approx \text{const}, [U, U+\Delta], \Delta \ll U)$	$\tau = \text{const},\ N = \text{const},\ V = \text{const}$	$\tau = \text{const},\ \mu = \text{const},\ V = \text{const}$
$U \le H(\underline{\mathfrak{R}}) \le U + \Delta$		
		
$\rho(\underline{\mathfrak{R}}) = \begin{cases} \rho_0 & U \le H \le U+\Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$		
$\rho_0 = \dfrac{1}{h^{3N} g}$		
$Z_M := \dfrac{1}{h^{3N}} \int\limits_{\Omega(\underline{\mathfrak{R}})} 1 \,\mathrm{d}\Omega = g$		
$< B >= \int B(\underline{\mathfrak{R}}) \rho(\underline{\mathfrak{R}}) \,\mathrm{d}\Omega$		
$\sigma = \ln Z_M$		
$U \le U_l \le U + \Delta$		
		
$P_l(\underline{\mathfrak{R}}) = \begin{cases} P_0 & U \le U_l \le U+\Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$		
$\hat{\rho} = \sum\limits_{l_0} P_0 \lvert l_0 \rangle \langle l_0 \rvert = P_0 \hat{I}_0$		
$P_0 = \dfrac{1}{g}$		
$Z_M := \sum\limits_{l_0} 1 = g = \mathrm{Sp}\hat{I}_0$		
$< \hat{B} >= \mathrm{Sp}\left(\hat{B}\hat{\rho}\right)$		
		
	$\rho(\underline{\mathfrak{R}}) = \dfrac{\exp\left(-\frac{H(\underline{\mathfrak{R}})}{\tau}\right)}{h^{3N} Z_K}$ $\quad \hat{\rho} = \dfrac{\exp\left(-\frac{\hat{H}}{\tau}\right)}{Z_K}$	
	$Z_K = \dfrac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{H(\underline{\mathfrak{R}})}{\tau}} \,\mathrm{d}\Omega$ $\quad Z_K = \mathrm{Sp}\, e^{-\frac{\hat{H}}{\tau}}$	
	$< B >= \int B(\underline{\mathfrak{R}}) \rho(\underline{\mathfrak{R}}) \,\mathrm{d}\Omega$ $\quad < \hat{B} >= \mathrm{Sp}\left(\hat{B}\hat{\rho}\right)$	
	$F = -\tau \ln Z_K$	
		
		$\rho(N, \underline{\mathfrak{R}}_N) = \dfrac{\exp\left(\frac{\mu N - H(\underline{\mathfrak{R}}_N)}{\tau}\right)}{h^{3N} Z_G}$ $\quad \hat{\rho} = \dfrac{\exp\left(\frac{\mu\hat{N} - \hat{H}}{\tau}\right)}{Z_G}$
		$Z_G = \sum\limits_{N=0}^{\infty} \dfrac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{H}{\tau}} \,\mathrm{d}\Omega$ $\quad Z_G = \mathrm{Sp}\, e^{\frac{\mu\hat{N} - \hat{H}}{\tau}}$
		$< B >= \int B(\underline{\mathfrak{R}}) \rho(\underline{\mathfrak{R}}) \,\mathrm{d}\Omega$ $\quad < \hat{B} >= \mathrm{Sp}\left(\hat{B}\hat{\rho}\right)$
		$J = -\tau \ln Z_G$

18 Transportprozesse und Boltzmann-Gleichung

In unseren bisherigen Überlegungen standen Systeme im *Gleichgewicht* im Vordergrund. Die Systeme konnten *isoliert* (abgeschlossen) oder thermisch, diffusiv und mechanisch an ein Reservoir *gekoppelt* sein. Das Gleichgewicht entspricht einem *stationären* Zustand; die Zeit t taucht in den Gleichungen praktisch nicht auf.

In diesem letzten Abschnitt wollen wir ein System im *Nichtgleichgewicht* betrachten. Die dabei auftretenden Transporte von Energie, Teilchen, Impulsen usw. wollen wir zumindest grob untersuchen. Zur Vertiefung dieses Themas sei auf die Fachliteratur verwiesen.

Wir stellen uns das System jetzt mit zwei Reservoiren gekoppelt vor, die sich nicht selbst im Gleichgewicht befinden:



Gradienten in τ, μ, p erzeugen im System Wärmeleitung, Teilchendiffusion, Viskosität und andere Effekte. Die fundamentale Größe zur Beschreibung dieser Prozesse ist die Verteilungsfunktion f. Wir knüpfen dabei an bereits bekannte Verteilungsfunktionen an:

Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion	$f(\epsilon) = \dfrac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{\tau}} + 1}$
Bose-Einstein-Verteilungsfunktion	$f(\epsilon) = \dfrac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{\tau}} - 1}$
Boltzmann-Verteilungsfunktion	$f(\epsilon) = e^{-\frac{\epsilon-\mu}{\tau}}$

f beschreibt jeweils die mittlere Besetzungszahl eines Energiezustandes ϵ, der thermisch und diffusiv an ein Reservoir (τ, μ) gekoppelt ist:

$$f(\epsilon) = \langle N(\epsilon) \rangle$$

Wir betrachten jetzt den *klassischen* Grenzfall, der durch die Boltzmann-Verteilung repräsentiert wird. Die N Teilchen im System werden jeweils durch ihre Koordinaten $\underline{x}$ und Geschwindigkeiten $\underline{v}$ markiert. Die Energie ϵ eines Teilchens geht in die Ein-Teilchen-Hamilton-Funktion über:

$$\epsilon = H(\underline{x}, \underline{v})$$

Hier ist $\underline{x} = (x, y, z)$, $\underline{v} = (v_x, v_y, v_z)$. Der durch $(\underline{x}, \underline{v})$ aufgespannte Phasen-Raum heißt μ-Raum. Ein Punkt im μ-Raum repräsentiert die Orts- und Geschwindigkeitskoordinaten eines Teilchens. Stellt man sich das Teilchen als Molekül vor, so bedeutet μ-Raum nichts anderes als Molekül-Raum. Die Zustände sind hier kontinuierlich verteilt. Die Verteilungsfunktion f würde damit die mittlere Teilchenzahl im Phasenraum-Punkt $(\underline{x}, \underline{v})$ beschreiben. Dies ist aber wenig sinnvoll. Der Übergang zur Klassik ist auch mit dem Übergang von diskret verteilten zu kontinuierlich verteilten Energiezuständen (bzw. Zustandsdichten) verbunden. Es ist jedoch sinnvoll, nach der mittleren Anzahl von Teilchen im Element $\mathrm{d}^3x\,\mathrm{d}^3v$ zu fragen, und damit

$$\mathrm{d}N(\underline{x}, \underline{v}) = f(\underline{x}, \underline{v})\,\mathrm{d}^3x\,\mathrm{d}^3v$$

einzuführen. f ist somit eine Dichte.

Im *Nichtgleichgewichtsfall* gilt für $f(\underline{x}, \underline{v})$ die BOLTZMANN-Verteilung im allgemeinen nicht mehr. Außerdem wird f zeitabhängig:

$$f(\underline{x}, \underline{v}, t) \overset{\text{i.a.}}{\neq} e^{-\frac{H(\underline{x},\underline{v})}{\tau}}$$

Wir wollen nun eine Gleichung zur Berechnung von $f(\underline{x}, \underline{v}, t)$ finden.

18.1 Stoßfreie Teilchen

Zunächst sollen die Teilchen untereinander nicht wechselwirken, das heißt die Teilchen sollen sich nicht so nahe kommen, daß sie wechselwirken; es mögen *keine Stöße* zwischen den Teilchen auftreten. Die Teilchen, die sich zur Zeit t im Phasenraum-Volumen $\mathrm{d}^3x\,\mathrm{d}^3v$ befinden, ergeben die Anzahl

$$\mathrm{d}N = f(\underline{x}, \underline{v}, t)\,\mathrm{d}^3x\,\mathrm{d}^3v.$$

Diese Teilchen unterliegen im stößefreien Fall nur äußeren Einwirkungen (zum Beispiel Schwerkraft, elektromagnetische Felder etc.). Zur Zeit $t+\mathrm{d}t$ befinden sich die gleichen Teilchen bei $(\underline{x}', \underline{v}')$ im Volumenelement $\mathrm{d}^3x'\,\mathrm{d}^3v'$; das heißt

$$\mathrm{d}N = f(\underline{x}', \underline{v}', t + \mathrm{d}t)\,\mathrm{d}^3x'\,\mathrm{d}^3v'.$$

Für die Koordinaten gilt

$$\begin{aligned}\underline{x}' &= \underline{x} + \mathrm{d}\underline{x} = \underline{x} + \mathrm{d}_t\underline{x}\,\mathrm{d}t = \underline{x} + \underline{v}\,\mathrm{d}t,\\ \underline{v}' &= \underline{v} + \mathrm{d}\underline{v} = \underline{v} + \mathrm{d}_t\underline{v}\,\mathrm{d}t = \underline{v} + \underline{a}\,\mathrm{d}t.\end{aligned}$$

$\underline{a}$ ist die Beschleunigung $\underline{a} = \frac{\underline{F}}{m}$, die von außen auf die Teilchen einwirkt. Somit folgt

$$f(\underline{x} + \underline{v}\,\mathrm{d}t, \underline{v} + \underline{a}\,\mathrm{d}t, t + \mathrm{d}t)\,\mathrm{d}^3x'\,\mathrm{d}^3v' = f(\underline{x}, \underline{v}, t)\,\mathrm{d}^3x\,\mathrm{d}^3v.$$

Die Volumenelemente gehen durch eine Koordinatentransformation auseinander hervor. Die Vermittlung übernimmt die entsprechende JACOBI-Determinante

$$\mathrm{d}^3x'\,\mathrm{d}^3v' = \frac{\partial(\underline{x}', \underline{v}')}{\partial(\underline{x}, \underline{v})}\,\mathrm{d}^3x\,\mathrm{d}^3v.$$

Die JACOBI-Determinante ist aber Eins[12]. Die Argumentation ist identisch der beim Beweis des LIOUVILLE'schen Satzes (vgl. Abschnitt **??**), und im stoßfreien System gelten auch die HAMILTON'schen Differentialgleichungen. $f(\underline{x}', \underline{v}', t + \mathrm{d}t)$ wird nach $\mathrm{d}t$ entwickelt und es folgt

$$\partial_t f + \underline{v} \cdot \partial_{\underline{x}} f + \underline{a} \cdot \partial_{\underline{v}} f = 0.$$

Dies ist die stößefreie BOLTZMANN-Gleichung oder auch VLASOV-*Gleichung* genannt.

Alternative Schreibweisen sind

$$\begin{aligned}\partial_{\underline{x}} &\equiv \mathrm{grad} \equiv \nabla,\\ \partial_{\underline{v}} &\equiv \mathrm{grad}_v \equiv \nabla_v.\end{aligned}$$

Bemerkung:

Die Teilchen gehören zu einer Sorte. Bei mehreren Sorten gilt für jede Sorte eine eigene VLASOV-Gleichung:

$$\partial_t f_\alpha + \underline{v} \cdot \partial_{\underline{x}} f_\alpha + \underline{a}_\alpha \cdot \partial_{\underline{v}} f_\alpha = 0$$

$\underline{a}_\alpha$ ist die Beschleunigung durch äußere Einwirkungen auf ein Teilchen der Sorte α.

[12] Streng genommen ist die Determinante $1 + \mathcal{O}(dt^2)$, wobei außerdem $\underline{F}$ nicht von $\underline{v}$ abhängen darf.

18.2 Auftreten von Stößen

Beim Auftreten von Stößen gehen nicht alle Teilchen aus $\mathrm{d}^3x\,\mathrm{d}^3v$ in $\mathrm{d}^3x'\,\mathrm{d}^3v'$ über. Sie können herausgestreut werden. Ebenso können Teilchen aus ganz anderen Volumenelementen in $\mathrm{d}^3x'\,\mathrm{d}^3v'$ hineingestreut werden. Die detailierte Berechnung dieses Effektes ist äußerst schwierig und nur in Approximationsstufen möglich. Auf jeden Fall kann man schreiben

$$\partial_t f + \underline{v} \cdot \partial_{\underline{x}} f + \underline{a} \cdot \partial_{\underline{v}} f = (\partial_t f)_{\mathrm{coll}}.$$

Dies ist die Boltzmann-*Gleichung*. Je nach Approximationsgrad kann man für den Stoßterm $(\partial_t f)_{\mathrm{coll}}$ verschiedene Formen berechnen.

18.3 Methoden der Stoßterm-Berechnung

18.3.1 Boltzmann-Stoßterm

- Es werden nur Zweierstöße betrachtet.
- Jeder Stoß erfolgt instantan.
- Die Wirkung äußerer Kräfte auf den Ausgang eines Stoßes wird vernachlässigt.

Diese Betrachtung ist geeignet für dünne Gase.

18.3.2 Klimontovich-Dupree-Methode

- Die endliche Dauer τ eines Stoßes wird berücksichtig.

Die Methode ist geeignet für schwache Wechselwirkungen und mehrfache Kleinwinkelstreuungen.

18.3.3 Balescu-Methode

- Es wird ein abgeschirmtes Potential statt des Coulomb-Potentials verwendet.

Dieses Modell ist geeignet für hohe Dichten und starke Wechselwirkungen zwischen den Teilchen.

18.4 Einige Lösungen der Boltzmann-Gleichung

Zeitabhängige Lösungen beschreiben einen Transport von Teilchen; damit verbunden ist der Transport von Masse, Impuls, Energie etc. Für $t \longrightarrow \infty$ wird im allgemeinen ein Gleichgewichtszustand erreicht, der stationär ist.

Die wichtigste Gleichgewichtslösung in stößebehafteten und homogenen Systemen ($\partial_{\underline{x}} \equiv 0$) ist die Maxwell-Verteilung, die im wesentlichen die Boltzmann-Verteilung für ein freies Teilchen ist:

$$f_{\mathrm{M}}(\underline{v}) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi}\, v_t)^3} e^{-\frac{v_x^2+v_y^2+v_z^2}{2v_t^2}}$$

$$\text{mit} \qquad v_t = \sqrt{\frac{\tau}{m}} \qquad \left(\text{vgl. } \tfrac{1}{2}\tau = \tfrac{1}{2}k_{\mathrm{B}}T = \tfrac{1}{2}mv_t^2\right)$$

Auf den Beweis wird hier verzichtet. Die MAXWELL-Verteilung zeichnet sich durch maximale Entropie aus!

In extrem dünnen Systemen treten keine Stöße auf. Derartige Situationen gibt es insbesondere im Weltraum zwischen den massiven Objekten. Die extrem dünnen Gase sind ionisiert und stößefrei. Allerdings reagieren diese Systeme empfindlich auf elektrische und magnetische Felder. Stationäre Verteilungen ($\partial_t \equiv 0$) müssen dann die Gleichung

$$\underline{v} \cdot \partial_{\underline{x}} f + \underline{a} \cdot \partial_{\underline{v}} f = 0$$

$$\text{mit} \qquad \underline{a} = \frac{q}{m}(\underline{E} + \underline{v} \times \underline{B})$$

erfüllen.

Exemplarisch betrachten wir folgende Situation.

- homogen: $\partial_{\underline{x}} = 0$
- nur konstantes Magnetfeld $\underline{B} = \underline{B}_0 = B_0 \widehat{e}_z$

Die BOLTZMANN-Gleichung reduziert sich auf

$$(\underline{v} \times \underline{B}_0) \cdot \partial_{\underline{v}} f = 0.$$

Mit

$$\underline{v} \times \underline{B}_0 = B_0 \begin{pmatrix} v_y \\ v_x \\ 0 \end{pmatrix}$$

und

$$(\underline{v} \times \underline{B}_0) \cdot \partial_{\underline{v}} = B_0 \begin{pmatrix} v_y \\ -v_x \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \partial_{v_x} \\ \partial_{v_y} \\ \partial_{v_z} \end{pmatrix} = B_0 (v_y \, \partial_{v_x} - v_x \, \partial_{v_y})$$

folgt

$$(v_y \, \partial_{v_x} - v_x \, \partial_{v_y}) f = 0.$$

Diese partielle Differentialgleichung 1. Ordnung wird mit der Charakteristiken-Methode gelöst. Die Charakteristiken ergeben sich aus

$$\frac{\mathrm{d}v_x}{v_y} = -\frac{\mathrm{d}v_y}{v_x} = \frac{\mathrm{d}f}{0} \qquad \left(= \frac{\mathrm{d}v_z}{0}\right)$$

$$\text{bzw.} \qquad v_x \, \mathrm{d}v_x + v_y \, \mathrm{d}v_y = 0, \quad \mathrm{d}f = 0, \quad \mathrm{d}v_z = 0.$$

Es folgen die ersten Integrale

$$\begin{aligned} v_x^2 + v_y^2 &= c_1 \\ v_z &= c_2 \\ f &= c_3 \end{aligned}$$

Die allgemeine Lösung läßt sich somit in der Form

$$f = f(v_x^2 + v_y^2, v_z)$$

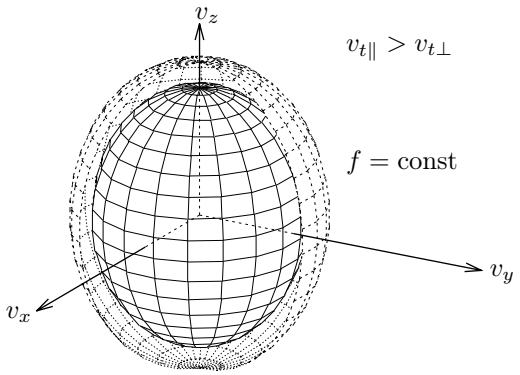
schreiben. Damit ist f rotationssymmetrisch um $\underline{B}_0$. Eine konkrete Realisierung von f ist eine Bi-Maxwell-Verteilung

$$f = \frac{1}{(\sqrt{2\pi}\, v_{t\perp})^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\, v_{t\parallel}} e^{-\frac{v_x^2+v_y^2}{2v_{t\perp}^2}} e^{-\frac{v_z^2}{2v_{t\parallel}^2}}$$

mit den thermischen Geschwindigkeiten $v_{t\perp}, v_{t\parallel}$ senkrecht bzw. parallel zum Magnetfeld $\underline{B}_0$, bzw.

$$v_{t\perp} = \sqrt{\frac{\tau_\perp}{m}}, \qquad v_{t\parallel} = \sqrt{\frac{\tau_\parallel}{m}}.$$

Die Temperaturen senkrecht und parallel zum Magnetfeld sind verschieden. Man sagt, die Verteilungsfunktion ist anisotrop. Isoflächen der Verteilungsfunktion sind Rotationsellipsoide im v-Raum:



Anhang A

Grundaufgaben der Kombinatorik

Grundaufgabe 1

Wieviele Permutationen z von n Elementen gibt es?

$$z = n!$$

Der Beweis der Formel erfolgt durch vollständige Induktion.

Grundaufgabe 2

Wieviele Permutationen z von n nicht gänzlich verschiedenen Elementen gibt es?

$$n_1, n_2, \ldots, n_k \quad \text{Elemente sind je gleich}$$

$$z = \frac{n!}{n_1!\, n_2! \cdots n_k!}$$

Eine andere Formulierung der 2. Grundaufgabe lautet:

> n Elemente sind auf k Kästen so zu verteilen, daß im ersten Kasten n_1 Elemente, im zweiten Kasten n_2 Elemente usw. liegen. Wieviele Möglichkeiten der Einsortierung gibt es?

Vorbemerkung zu den Grundaufgaben 3 und 4: Man betrachte n Elemente und greife k Elemente heraus. Es können folgende Fälle unterschieden werden:

- Jedes Element wird **nur einmal ausgewählt** (ohne Wiederholung) und **die Anordnung** der k Elemente **spielt keine Rolle**.
- Jedes Element wird **nur einmal ausgewählt** (ohne Wiederholung) und **die Anordnung** der k Elemente **ist zu berücksichtigen**.
- Jedes Element **kann mehrmals ausgewählt werden** (mit Wiederholung) und **die Anordnung** der k Elemente **spielt keine Rolle**.
- Jedes Element **kann mehrmals ausgewählt werden** (mit Wiederholung) und **die Anordnung** der k Elemente **ist zu berücksichtigen**.

Grundaufgabe 3

Wie groß ist die Anzahl z der Kombinationen k-ter Ordnung von n verschiedenen Elementen ohne Wiederholung

(a) ohne die Anordnung zu berücksichtigen?

$$z = \frac{n!}{k!\,(n-k)!} = \binom{n}{k}$$

Eine Rückführung auf die 2. Grundaufgabe ist möglich, wenn man umformuliert:

> Es sind k nicht unterscheidbare Gegenstände so auf n Kästen zu verteilen, daß jeder Kasten höchstens ein Element enthält.

Damit ist obige Formel für z sofort klar. Diese Grundaufgabe ist bedeutsam für die Fermi-Dirac-Statistik.

(b) unter Berücksichtigung der Anordnung?

Für die k ausgewählten Elemente gibt es $k!$ Anordnungen. Folglich erhöht sich die Zahl der Möglichkeiten von 3(a) um $k!$.

$$z = k!\frac{n!}{k!\,(n-k)!} = \frac{n!}{(n-k)!}$$

Grundaufgabe 4

Wie groß ist die Anzahl z der Kombinationen k-ter Ordnung von n Elementen mit Wiederholung

(a) ohne die Anordnung zu berücksichtigen?

Wir formulieren die Frage wiederum um:

> k nicht unterscheidbare Gegenstände sind auf n Kästen zu verteilen, wobei in jedem Kasten beliebig viele Gegenstände sein können.

Somit folgt

$$z = \frac{(k+n-1)!}{k!\,(n-1)!} = \binom{n-1+k}{k}.$$

Diese Grundaufgabe ist bedeutsam für die Bose-Einstein-Statistik.

(b) unter Berücksichtigung der Anordnung?

Äquivalent ist folgendes Problem:

> k unterscheidbare Gegenstände sind auf n Kästen zu verteilen, wobei in jedem Kasten beliebig viele Gegenstände sein können.

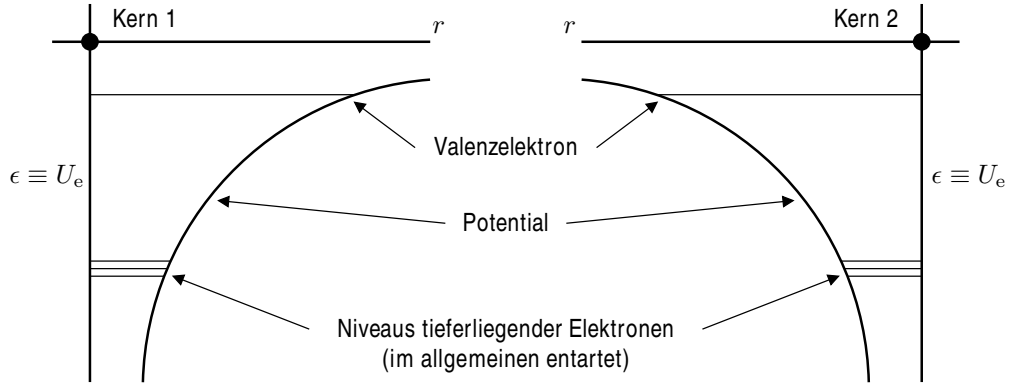
$$z = n^k$$

Der Beweis ist durch durch vollständige Induktion zu erbringen. Diese Grundaufgabe ist bedeutsam für die Maxwell-Boltzmann-Statistik.

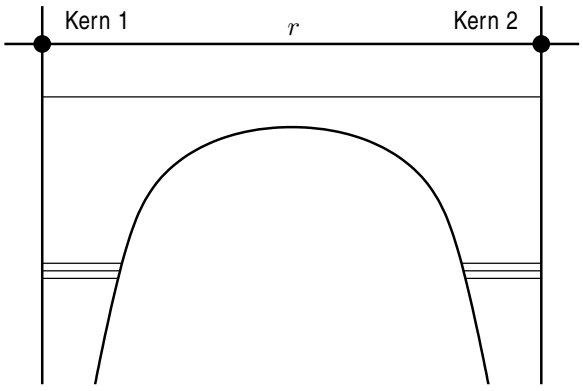
Anhang B

Korrespondenz der Energieniveaus isolierter Atome und der Bandstruktur in Metallen

Wir betrachten weit entfernte wechselwirkungsfreie Metallatome. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf Alkalimetalle. Qualitativ ergibt sich für zwei isolierte Atome folgende Struktur der Energieniveaus:



Werden die Atome nahe aneinandergebracht, beeinflussen sich die von den Elektronen wahrgenommenen Potentiale gegenseitig und werden dabei abgesenkt.



Die ehemaligen Valenzelektronen gehören nicht mehr nur zu „ihrem“ Kern. Sie sind frei und bilden ein Fermigas im Leitungsband.

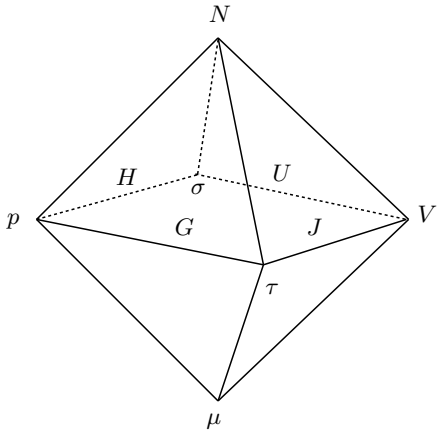
Die gebundenen Zustände sind ohne Bedeutung für den Leitungsvorgang im Metall.

Anhang C

Verallgemeinerung des Guggenheim-Quadrates

Vorbemerkung zu Anhang C:
Im Wintersemester 2009/2010 war Herr Alexander Adam Hörer meiner Vorlesung. Er hat einen Vorschlag zur Verallgemeinerung des Guggenheim-Quadrates unterbreitet. Die Ausarbeitung von A. Adam ist im wesentlichen unverändert im Anschluss eingefügt.

Die Grundidee ist die Variablen $v \in \{N, \sigma, V, \tau, p, \mu\} =: V$ an die Ecken eines regelmäßigen Oktaeders zuschreiben - genau so, dass sich (N, μ), (p, V) und (σ, τ) gegenüberstehen und somit jeweils nicht über eine Kante verbunden sind. Jede Fläche $a \in A$ dieses Oktaeders wird genau über drei Eckpunkte $v_a = (v_{a0}, v_{a1}, v_{a2}) \in V^3$ begrenzt, den **natürlichen Variablen**, denen wir jeweils ein thermodynamisches Potential zuweisen können. Somit gibt es eine surjektive Abbildung $\psi \subseteq (V^3 \to A)$. Wir indentifizieren den oberen Halboktaeder(N, σ, p, τ, V) mit N und den Unteren(μ, σ, p, τ, V) mit μ. Da in der Vorlesung nur fünf Potentiale direkt besprochen wurden, bleiben drei weitere Flächen zunächst unbeschriftet:



Unsere bekannten Potentiale lauten also:

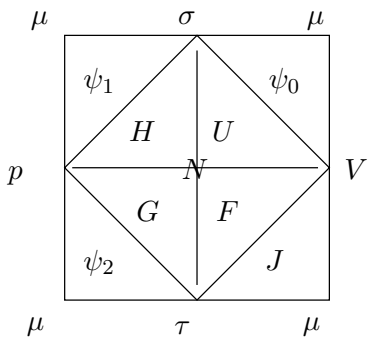
$$\begin{aligned} F &= \psi(N, \tau, V) \\ U &= \psi(N, V, \sigma) \\ H &= \psi(N, \sigma, p) \\ G &= \psi(N, p, \tau) \\ J &= \psi(\mu, V, \tau) \end{aligned}$$

Aus der symmetrischen Vervollständigung folgen des Weiteren noch:

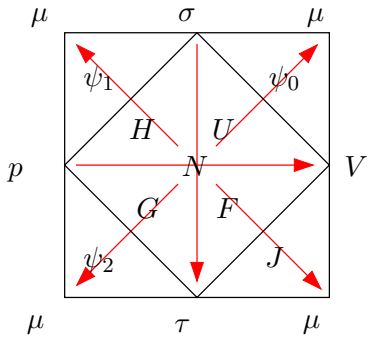
$$\begin{aligned} \psi_0 &= \psi(\mu, \sigma, V) \\ \psi_1 &= \psi(\mu, p, \sigma) \\ \psi_2 &= \psi(\mu, \tau, p) \end{aligned}$$

Eine Transformation der obigen Darstellung in die Ebene schneidet das Netz des Oktaeders auf, so dass wir mindestens einen Eckpunkt vervierfachen müssen, da immer vier Kanten an eine

Ecke anschließen. Es ist praktisch, soviel wie möglich der bekannten Potentiale ohne entarteten Eckpunkt in der Ebene zu erhalten, so dass wir zunächst an μ aufschneiden und dabei auf den oberen Halboktaeder schauen:



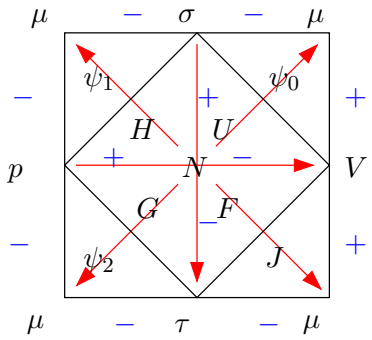
Wir können jetzt schon ablesen wie **benachbarte Potentiale** ineinander übergehen. Dazu schaut man sich einfach die beiden Variablen an, die nur in jeweils einem der beiden Potentiale vorkommen. So ist der Übergang (U,F) und (G,H) mit einer Transformation von (σ, τ) verbunden, (H,U) und (G,F) mit (p, V) und (F, J) mit (μ, N).
Der Übergang benachbarter Potentiale wird über die **Legendre-Transformation** $P_1 = P_0 - x(\partial_x P_0)_\pm = P_0 \mp x\partial_x P_1$ beschrieben. Da diese auf Grund des Vorzeichens nicht eindeutig ist muss dieses zunächst noch festgelegt werden. Es ist jedoch klar, dass wenn das positive Vorzeichen in die eine Richtung gilt, das negative Vorzeichen in die andere Richtung gelten muss.
Wir können nun die obige Darstellung um diese Information erweitern. Dazu legen wir in den Oktaeder ein 3D-Orthogonalsystem, dessen Achsen genau die Knoten verbinden, welche nicht schon durch den Oktaeder selbst verbunden werden. Die Pfeilrichtung, welche wir beliebig aber fest wählen können, gibt dann das Vorzeichen an. Durch die Projektion in die 2D-Ebene wird die N-μ-Achse ebenfalls vervierfacht:



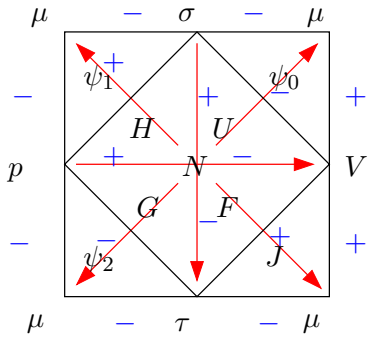
Damit können jetzt die **partiellen Ableitungen** $\pm y = (\partial_x P_0)_\pm$ der Potentiale nach ihren natürlichen Variablen abgelesen werden. Dabei ist P_0 ein Potential, x eine natürliche Variable und y die natürliche Variable des Nachbarpotentials, welche nicht in P vorkommt. Man findet x und y am Anfang bzw. Ende des jeweiligen roten Pfeiles. Aus den Definitionen des Skriptes folgt dann, dass $\pm y = y$, wenn y an der Pfeilspitze und $\pm y = -y$, wenn y am Pfeilschaft steht.
So ist beispielsweise $\pm y = (\partial_\sigma U)_\pm = \pm\tau = \tau$ und folglich $P_1 = U - \sigma(\partial_\sigma U)_\pm = U - \sigma\tau = F$.

Die **Maxwell-Relationen** folgen entweder implizit aus den partiellen Ableitungen oder aus dem Graphen. Im Gegensatz zu den partiellen Ableitungen, wo wir nur entlang einer der Koordinatenachsen(roter Pfeil) von einer Variable zur anderen laufen, wechseln wir bei den Maxwell-Relationen die Koordinatenachsen. Diesen Wechsel können wir so verstehen, dass wir nun auf dem Oktaeder

entlanglaufen. Dabei wird der Weg aus vier Kanten bestehen. Zwei Kanten für die jeweilige Ableitung und zwei weitere Kanten für die konstanten natürlichen Variablen der jeweiligen Ableitung. Da die Maxwell-Relationen ebenfalls auf den partiellen Ableitungen beruhen benötigen wir jetzt diese Information auf den Kanten des Oktaeders. Dazu müssen wir für den Oktaeder eine Orientierung wählen.
Dafür verwenden wir die Richtung der Pfeile der Koordinatenachsen und die Definition des oberen Halboktaeders. Stellen wir uns vor, dass wir senkrecht von oben auf diesen schauen und jemand zunächst entlang der p-V- und $\sigma - \tau -$ *Achse* entlang läuft, dann klettert derjenige die Kanten σ-N und p-N nach oben und die Kanten N-τ und N-V nach unten. Entsprechend für den unteren Halboktaeder erst nach unten und dann nach oben. Oben und unten entspricht nun also dem Vorzeichen des Anstieges. Somit können wir eine Abbildung $sign(x, y) \in (V^2 \to \{+, -\})$ definieren, die schon zwei Drittel der Kanten abdeckt:



Es fehlen jetzt noch die Vorzeichen des σ-p-τ-V Quadrates. Dazu müssen wir für einen Punkt entscheiden können ob dieser die Eigenschaft oben oder unten besitzt. Dies gelingt in dem wir die Definition von oben bezüglich N verwenden. N definiert den oberen Halbokateder und folglich die Pfeilspitze der N-μ-Achse den unteren. Somit ist p und σ oben und V und τ unten. Da wir von σ nach N nach oben gehen, gehen wir folglich auch von σ nach p nach oben:



Wählen wir uns jetzt eine beliebige Fläche $a \in A$ und zwei begrenzende Kanten $c_0 \neq c_1 \in V^2$ dieser Fläche - den konstanten natürlichen Variablen. O.B.d.A. gilt im Folgenden $c_{01} = c_{10}$. c_0 und c_1 bilden dabei einen zusammenhängenden Weg aus zwei Kanten, denen sich jeweils eine Nachbarfläche a_0 und a_1 zuweisen lässt. Zu c_0 und c_1 gibt es dann eine Fortsetzung e_0 und e_1, so dass $e_{01} = c_{00}$, $e_{10} = c_{11}$, $e_{00} \in v_{a_0}$ und $e_{11} \in v_{a_1}$ gilt.

Die **Maxwell-Relationen** können dann als

$$sign(c_1)\partial_{e_{01}} e_{00|c_1} = sign(c_0)\partial_{e_{10}} e_{11|c_0}$$

geschrieben werden.

Im Folgenden ist ein Beispiel gegeben:

$$a \equiv F$$

$$\begin{array}{lllll} c_0 \equiv (\tau, V) & \Rightarrow & a_0 \equiv J & \Rightarrow & e_0 = (\mu, \tau) \\ c_1 \equiv (V, N) & \Rightarrow & a_1 \equiv U & \Rightarrow & e_1 = (N, \sigma) \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow sign(c_1)\partial_{e_{01}} e_{00|c_1} &= -\partial_\tau \mu_{|(V,N)} \\ &= sign(c_0)\partial_{e_{10}} e_{11|c_0} \\ &= \partial_N \sigma_{|(\tau,V)} \end{aligned}$$

Die **Wärmekapazitäten** c_p und c_V werden über den oberen Halboktaeder definiert. Da wir nach τ ableiten, kommen als einzige Flächen U und H in Frage. Wegen $p \in v_H$ bzw. $V \in v_U$ gilt $c_p = \partial_\tau H$ und $c_V = \partial_\tau U$.

Wegen der **Homogenität** von U gilt $U = \tau\sigma - pV + N\mu$. Wie oben erwähnt sind die Potentiale über die Lengendre-Transformation verbunden:

$$\begin{aligned} G &= F + pV \\ F &= U - \tau\sigma \\ U &= H - pV \\ H &= G + \tau\sigma \\ J &= F - N\mu \\ \psi_0 &= U - N\mu \\ \psi_1 &= H - N\mu \\ \psi_2 &= G - N\mu \end{aligned}$$

Damit folgt nun:

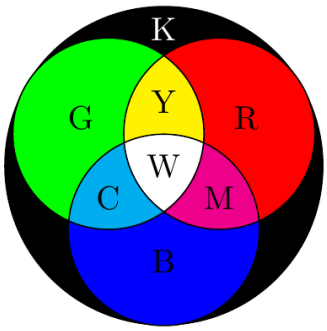
$$\begin{aligned} \psi_2 &= G - N\mu \\ &= F + pV - N\mu \\ &= U - \tau\sigma + pV - N\mu \\ &= 0 \end{aligned}$$

Aus $\psi_2 = 0$ folgt zum einen mit $d\psi_2 = 0$ die **Gibbs-Duhem-Relation**, zum anderen erhalten wir vier **Basispotentiale** in integrierter Form:

$$\begin{aligned} \psi_2 &= 0 \\ &= G - N\mu \\ \Rightarrow G &= N\mu \\ \psi_1 &= H - N\mu = G + \tau\sigma - N\mu = \tau\sigma \\ J &= F - N\mu = G - pV - N\mu = -pV \end{aligned}$$

Die restlichen vier Potentiale können als Addition der Basispotentiale geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \psi_0 &= U - N\mu = H - pV - G = \tau\sigma - pV = \psi_1 + J \\ H &= G + \tau\sigma = G + \psi_1 \\ F &= U - \tau\sigma = H - pV - \tau\sigma = G + J \\ U &= H - pV = \psi_1 + G + J \end{aligned}$$

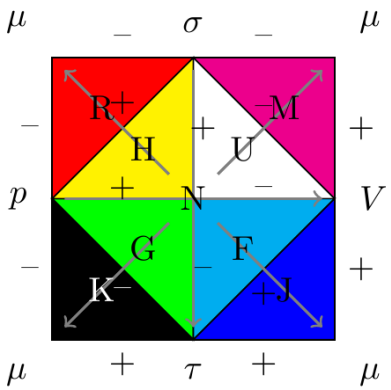


Wählen wir als **Repräsentant** eines Basispotentiales jeweils eine Grundfarbe bzw. Schwarz $\equiv K$ für die Null, dann können alle Potentiale mit generischen Namen, gemäß dieser Abbildung aus der additiven Farblehre, umbenannt werden,

wobei wir $\psi_1 \equiv$ Rot, $G \equiv$ Grün und $J \equiv$ Blau setzen. Folglich erhalten wir noch $\psi_0 = R+B \equiv M$, sowie $\psi_2 \equiv K$ und alle Potentiale nur in Farben:

$$\begin{aligned}
\psi_2 &\equiv K \\
\psi_1 &\equiv R \\
G &\equiv G \\
J &\equiv B \\
\psi_0 &= R+B \equiv M \\
F &= G+B \equiv C \\
H &= R+G \equiv Y \\
U &= R+G+B \equiv W
\end{aligned}$$

Mit dieser Identifizierung der gesamten acht Potentiale können wir jetzt unseren Oktaeder einfärben:



Aus dieser Darstellung ist wegen der Farbadditivität sehr einfach zuerkennen, dass die Addition paralleler Potentiale immer auf U führt:

$$\begin{aligned}
U &= R+F \\
&= G+M \\
&= J+H
\end{aligned}$$

Ebenso ist zuerkennen, dass die Subtraktion des unteren vom oberen Halboktaeder bezüglich $N-\mu$ immer auf G führt,

$$\begin{aligned} G &= H - R \\ &= U - M \\ &= F - J \end{aligned}$$

die Differenz bezüglich $\sigma - \tau$ immer auf R,

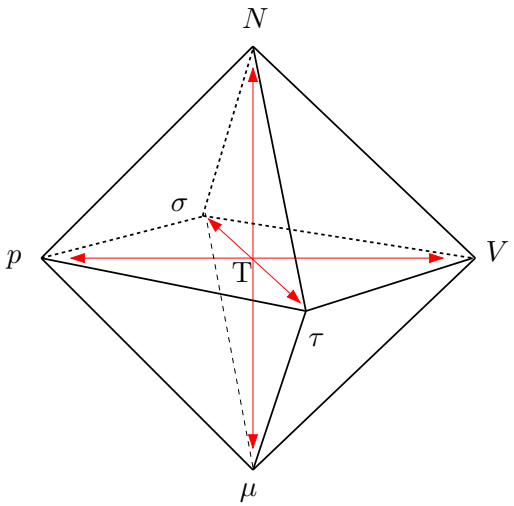
$$\begin{aligned} R &= U - F \\ &= M - J \\ &= H - G \end{aligned}$$

und bezüglich $p - V$ immer auf -J:

$$\begin{aligned} -J &= H - U \\ &= G - F \\ &= R - M \end{aligned}$$

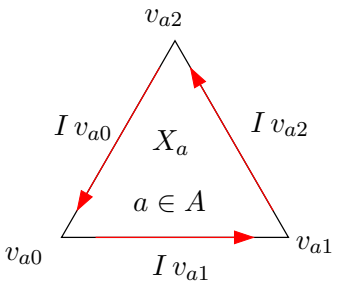
Eine **Instanzierung** der Flächen des Oktaeders mit ihrem entsprechenden Potential erfolgt über eine geeignete Wahl des Koordinatensystemes. Es existieren zwei grundlegende Varianten der Koordinatenwahl:

1. **Globale Koordinaten**
   Da jedes Potential von drei natürlichen Variablen abhängig ist, eignen sich die schon eingeführten Achsen $p-V$, $\sigma-\tau$ und $N-\mu$ mit der Erweiterung eines gemeinsamen Ursprunges Γ im Schnittpunkt der Achsen:



   Das erhaltene Koordinatensystem besteht jetzt aus sechs Achsen und nicht mehr wie ursprünglich aus drei, ist jedoch immer noch orthognal bezüglich der jeweiligen drei Achsen eines Tetraders $T_a \equiv (\Gamma, v_a)$. Es wird zunächst für jede Koordinatenachse ein geeignetes Intervall $Iv \subseteq Dom(v)$ gewählt und dem Abschnitt $(\Gamma, v]$ zugewiesen. Das Volumen X_{T_a} eines Tetraeders wird mit einer Projektion π_{T_a} auf Iv_a abgebildet und mit $a\pi_{T_a}X_{T_a}$ ausgewertet. Nehmen wir an, dass $a\pi_{T_a}X_{T_a}$ beschränkt ist, dann kann das Volumen V_{T_a} mit einem Farbgradienten eingefärbt und damit sichtbar gemacht werden.
   Die Koordinatenebenen werden auf Grund des halboffenen Intervalles nicht betrachtet.

2. **Lokale Koordinaten**
   Wählen wir uns wieder ein Intervall Iv_a. Dann können wir jeder Fläche a auf Grund der Geometrie folgendes Koordinatensystem zuweisen:



   X_a ist dabei die Menge der Punkte in a, welche mit einer beliebigen Projektion π_a auf Iv_a abgebildet wird. Mit der Auswertung des Potentiales $a\pi_a X_a$ kann a auf X_a eine Höhe relativ zur Flächennormale zugewiesen werden, so dass wir eine Oberflächenmodulation des Oktaeders erhalten.
   Eine geeignete Wahl von I und π_a bildet charakteristische Eigenschaften der verwendeten Potentiale auf dem Oktaeder ab und ermöglicht so einen Vergleich mit anderen Potentialen.

Weiterführende Betrachtungen:
Die bestehende Regeln des Formalismuses auf die Struktur des Oktaeders zuübertragen waren bisher eher empirischer Natur. Eine mathematische Variante wäre es, eine Abbildung zwischen der Symmetriegruppe der Geometrie und den Transformationen der physikalischen Größen zufinden. Für den Oktader ist es die Oktaedergruppe. Die duale Darstellung überführt Knoten in Flächen und Flächen in Knoten. Da der Oktaeder ein platonischer Körper ist, ist das duale Bild der regelmäßige Hexaeder. Wir erhalten eine Darstellung der natürlichen Variablen als Potentiale, welche nun von jeweils vier Variablen, den ehemaligen Potentialen, abhängig sind. Eine Untersuchung der Domänenstruktur in der dualen Darstellung, als auch während der Transformation muss hier durchgeführt werden. Für die Symmetriebetrachtung des Hexaeders eignet sich dann die Würfelgruppe.