

**Skript zur Vorlesung
Statistische Physik
und Thermodynamik
*Wintersemester 2011/12***

Prof. Dr. Nils Schopohl
Institut für Theoretische Physik
Universität Tübingen

3. Mai 2012

Gesetzt von: Martin Schmidt
Lektorat: Simon Mayer

Inhaltsverzeichnis

1	Zentrale Konzepte	7
1.1	Die Dichtematrix	8
1.1.1	Beispiel: Ensemble von Neutronen in einem Strahl	11
1.2	Anwendungen der Wahrscheinlichkeitstheorie	12
1.2.1	Diskrete Wahrscheinlichkeiten	12
1.2.2	Kontinuierliche Wahrscheinlichkeiten	14
1.3	Zeitliche Evolution der Dichtematrix	16
1.3.1	Stationäre Gesamtheit	17
1.4	Korrelationen und Schwankungen	18
1.4.1	Thermodynamischer Limes	22
1.4.2	Beispiel: der isolierte Paramagnet	24
1.4.3	Beweis der Moivre-Stirling Formel	30
1.4.4	Wahrscheinlichkeitsverteilung $W_{\uparrow}(n, N)$	35
1.4.5	Zentraler Grenzwertsatz	37
1.4.6	Gesetz der großen Zahlen.	42
2	Mikrokanonisches Ensemble	45
2.1	Vorbetrachtung	45
2.2	Ununterscheidbare Teilchen im Kasten	47
2.3	Pauli-Prinzip	49
2.4	Mikrokanonische Zustandsdichte des idealen einatomigen klassischen Gases	58
2.5	Die Maxwellsche Verteilungsfunktion	66
2.6	Zustandsgleichung des idealen klassischen Gases	70
2.7	Virialsatz und Zustandsgleichung wechselwirkender Gase im stationären Ensemble	74
2.8	Entropie und Sackur-Tetrode Gleichung	79
3	Kanonisches und großkanonisches Ensemble	83
3.1	Kanonisches Ensemble	83
3.2	Klassischer Grenzfall der Zustandssumme	90
3.3	Barometrische Höhenformel	92
3.4	Maximum der Entropie und Zweiter Hauptsatz	94

3.5	Maximalwert-Approximation	95
3.6	Gleichgewichtsbedingung für das kanonische Ensemble	97
3.7	Wärmekapazität und Schwankungsquadrat der Energie im kanonischen Ensemble	99
3.8	Entropie im kanonischen Ensemble und dritter Hauptsatz	101
3.9	Freie Energie	105
3.10	Großkanonisches Ensemble	109
3.11	Gleichgewichtsbedingungen für das großkanonische Ensemble	118
3.12	Erster Hauptsatz und Gibbs-Duhem Relation	120
3.13	Thermodynamisches Potential und Entropie im großkanonischen Ensemble	121
3.14	Fluktuationen der Teilchenzahl im großkanonischen Ensemble	122
3.15	Das einatomige ideale klassische Gas im großkanonischen Ensemble	125
4	Thermodynamische Relationen	131
4.1	Maxwell-Relationen und thermodynamische Identitäten	131
4.2	Thermodynamische Stabilität	139
4.3	Adiabatische Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases	146
4.4	Legendre Transformation und Thermodynamische Potentiale	148
4.5	Ein allgemeines Variationsprinzip für das großkanonische Potential	150
5	Ideale Quantengase	155
5.1	Das Photonen Gas	155
5.1.1	Elektromagnetische Moden im Hohlraum	156
5.1.2	Zustandsgleichung für thermische Photonen im Hohlraum	166
5.2	Ideale einatomige Quantengase	178
5.2.1	Teilchenzahl, Energie und Entropie für ideale Quantengase	180
5.2.2	Korrektur zum klassischen Grenzfall	182
5.2.3	Fluktuationen der Besetzungszahl im Quantengas	184
5.3	Das ideale Bose-Gas	185
5.4	Das ideale Fermi Gas	199
5.5	Molekülgase	211
6	Wechselwirkende klassische Vielteilchensysteme	229
6.1	Klassische Gase und Flüssigkeiten	229
6.2	Van der Waals Gas	234
6.3	Phasengleichgewichte	248
6.4	Verschiebung des Gleichgewichts in verdünnten Lösungen	255

7	Magnetismus, Molekularfeld-Näherung und Landau-Theorie	261
7.1	Paramagnetismus	262
7.2	Ferromagnetismus	267
7.3	Ising-Modell	276
7.3.1	Vereinfachtes Ising Modell mit langreichweitiger Wechselwirkung.	278
7.3.2	Molekularfeld-Theorie	285
7.3.3	Statische Suszeptibilität	286
7.3.4	Landau-Entwicklung	288
7.3.5	Wärmekapazität	292
7.3.6	Spin-Spin-Korrelationsfunktion	293
7.4	Landau-Theorie der Phasenübergänge	295
8	Boltzmann-Gleichung und zweiter Hauptsatz	303

1 Zentrale Konzepte

Einführung und Motivation

In dieser Vorlesung werden wir Gesetzmäßigkeiten der makroskopischen Physik kennenlernen, die zwar auf den mikroskopischen Gesetzen der Teilchenphysik beruhen, aber dennoch in qualitativer Hinsicht völlig verschieden sind. Kennzeichnend für thermodynamisch statistische Systeme sind eine große Anzahl N von typischerweise $N \approx 10^{23}$ mikroskopischen Teilchen, und ein im Vergleich zu mikroskopischen Längenskalen λ riesig großes Volumen $V \gg N \lambda^3$. Begriffe der Thermodynamik wie Druck P oder Temperatur T sind für einzelne Teilchen auf der mikroskopischen Skala sinnfrei, aber sind eben sehr sinnvoll zur Charakterisierung einer makroskopisch großen Gesamtheit von Teilchen in einem Volumen V . Das große Ganze ist demnach mehr als die Summe seiner Teile. Der Nobelpreisträger P.W. Anderson hat einmal treffend gesagt: „*more is different*“.

Typische Fragestellungen

- Wie hängt in einem Gas der Druck P von der Temperatur T und dem Volumen V ab?
- Wieviel Energie wird benötigt, um 1 Liter Wasser zu verdampfen?
- Wie ändert sich das Temperaturprofil $T(z)$ in der Troposphäre des Planeten Erde mit zunehmender Höhe z über dem Erdboden?
- Wie wird das Wetter morgen, wie wird es in einem Monat?
- Weshalb haben verschiedene Aggregatzustände der Materie so verschiedene Eigenschaften, z.B. warum hat Eis völlig andere Eigenschaften verglichen mit Wasser oder Dampf?
- Wie hängt die Energieflussdichte der Hohlraumstrahlung von der Temperatur T ab, wie lautet ihre spektrale Verteilung?
- Wie hängt die Wärmekapazität von Molekülgasen wie Wasserstoff H_2 oder Methan CH_4 von der Temperatur ab?

1 Zentrale Konzepte

- Wieso ist ${}^4\text{He}$ flüssig bei tiefen Temperaturen $T < 4.2\text{ K}$, für $T < 2.17\text{ K}$ sogar supraflüssig, und warum ist das Isotop ${}^3\text{He}$ erst bei $T < 2.17 \times 10^{-3}\text{ K}$ supraflüssig?
- Wie erklärt sich die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung in einem Ferromagneten?

Auf einige dieser Fragen kennt man bereits die Antwort, an anderen wird intensiv geforscht und bei einigen ist es sehr unwahrscheinlich, dass sie jemals beantwortet werden.

1.1 Die Dichtematrix

Die statistische Physik beruht auf den mikroskopischen Gesetzmäßigkeiten der

- Mechanik
- Elektrodynamik
- Quantenmechanik

Die statistische Physik macht, ähnlich wie die Quantenmechanik, Aussagen mit Wahrscheinlichkeitscharakter, die auf zeitlichen und räumlichen Mittelungen über schnell fluktuierende Felder in der Materie beruhen. Typische Messgrößen sind der Druck, die Temperatur, die magnetische Suszeptibilität, die Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit, die Schallgeschwindigkeit, oder z.B. die Absorption und Streuung von Licht in einer Flüssigkeit. Immer ist dabei eine immens große Anzahl von sog. Mikrozuständen des betrachteten Systems im Spiel.

Kennzeichnend für die statistische Methode ist nicht die Betrachtung einzelner *Mikrozustände*, sondern die Betrachtung eines *Ensembles* von Mikrozuständen. Bei statistischen Gesamtheiten, die durch Erhaltungsgrößen wie gesamte Teilchenzahl N oder die gesamte Energie E charakterisiert sind, handelt es sich um Gesamtheiten von Mikrozuständen, die alle zum gleichen *Makrozustand* gehören. Ein Makrozustand (E, N, V) eines physikalischen Systems mit $N = 10^{23}$ Teilchen repräsentiert somit eine riesige Zahl (Äquivalenzklasse) von individuell verschiedenen Mikrozuständen in einem Volumen V , die alle die Energie E haben. Zur Bestimmung der Eigenschaften eines Makrozustands werden alle möglichen Mikrozustände betrachtet, die zum gleichen Makrozustand führen. Das Ziel der Statistischen Physik ist eine statistische Beschreibung von solchen makroskopischen Systemen, da eine mikroskopisch exakte Beschreibung schlicht unmöglich ist.

Ein bestimmter Mikrozustand des betrachteten physikalischen Systems sei gegeben durch einen Vielteilchenzustand $|\Psi_n\rangle$, der als Erwartungswert für die Energie E des Systems, oder die Teilchenzahl N , die Werte

$$\begin{aligned}\langle \hat{H} \rangle_{\Psi_n} &= \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_n \rangle = E \\ \langle \hat{N} \rangle_{\Psi_n} &= \langle \Psi_n | \hat{N} | \Psi_n \rangle = N\end{aligned}\quad (1.1)$$

liefert. Wir wissen aber gar nicht, ob der Zustand $|\Psi_n\rangle$ mit Sicherheit vorliegt. Alles was wir wissen ist, dass verschiedene Mikrozustände $|\Psi_n\rangle$ mit einer Wahrscheinlichkeit p_n auftreten:

$$\begin{aligned}p_n &\in [0, 1] \\ \sum_n p_n &= 1.\end{aligned}\quad (1.2)$$

In der Quantenmechanik werden Messgrößen dargestellt durch hermitesche Operatoren, auch *Observablen* genannt. Wir nehmen eine Observable \hat{A} . Der Erwartungswert

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n p_n \langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_n \rangle \quad (1.3)$$

ist gegeben durch eine *doppelte* Mittelwertbildung. Die individuellen Erwartungswerte $\langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_n \rangle$ im jeweiligen Mikrozustand $|\Psi_n\rangle$ sind die quantenmechanischen Mittelwerte, die wiederum gemäß der Verteilung der Wahrscheinlichkeiten p_n statistisch gemittelt werden. Die Zustände $|\Psi_n\rangle$ sind zunächst einfach nur eine beliebige Gesamtheit von Mikrozuständen, die mit n durchnummeriert werden. Wir brauchen dabei nicht anzunehmen, dass verschiedene Zustände $|\Psi_n\rangle$ und $|\Psi_{n'}\rangle$ orthogonal sind, oder dass diese ein vollständiges System bilden sollen. Wir wollen nur annehmen, dass diese Zustände auf Eins normiert sind:

$$\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = 1. \quad (1.4)$$

Wir nehmen nun die Existenz eines vollständigen Orthonormalsystems (VONS) im Hilbertraum des Systems an und bezeichnen es mit $|\phi_j\rangle$. Ein VONS hat folgende Eigenschaften:

$$\begin{aligned}\sum_j |\phi_j\rangle \langle \phi_j| &= \hat{1}, \\ \langle \phi_j | \phi_{j'} \rangle &= \delta_{j,j'}.\end{aligned}\quad (1.5)$$

Der *statistische Operator*, auch ‚Dichtematrix‘ genannt,

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|, \quad (1.6)$$

charakterisiert den Erwartungswert einer Observablen \hat{A} bezogen auf die Zustände im *Ensemble*:

$$\langle \hat{A} \rangle_\rho = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}). \quad (1.7)$$

Dabei ist

$$\text{Tr}(\hat{C}) = \sum_j \langle \phi_j | \hat{C} | \phi_j \rangle \quad (1.8)$$

die ‚Spur‘ (Englisch ‚Trace‘) genannte Summe über alle Diagonalelemente eines Operators \hat{C} .

Die Identität $\hat{1}$, siehe (1.5), kann jederzeit als Faktor zu einem Operator hinzugeführt werden. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_j \sum_n p_n \langle \Psi_n | \hat{A} | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \Psi_n \rangle \\ &= \sum_{j,n} \langle \phi_j | \Psi_n \rangle p_n \langle \Psi_n | \hat{A} | \phi_j \rangle \\ &= \sum_j \langle \phi_j | \underbrace{\left(\sum_n |\Psi_n\rangle p_n \langle \Psi_n| \right)}_{\equiv \hat{\rho}} \hat{A} | \phi_j \rangle \\ &= \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}). \end{aligned} \quad (1.9)$$

Mit dem statistischen Operator wird kein neuer physikalischer Sachverhalt beschrieben. Es ist aber nützlich, dass man den Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle$ einer Observablen unabhängig von der Auswahl einer bestimmten (vollständigen) Basis berechnen kann.

Der statistische Operator ist hermitesch und positiv semidefinit:

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \hat{\rho}^\dagger \\ \langle \chi | \hat{\rho} | \chi \rangle &= \sum_n p_n |\langle \Psi_n | \chi \rangle|^2 \geq 0 \\ \text{Tr}(\hat{\rho}) &= 1, \end{aligned} \quad (1.10)$$

wobei $|\chi\rangle$ ein beliebiger Zustand ist. Da $\hat{\rho}$ hermitesch ist existiert zu jedem statistischen Operator eine (von der ursprünglichen Darstellung verschiedene) sogenannte Spektraldarstellung

$$\hat{\rho} = \sum_m \rho_m |\chi_m\rangle \langle \chi_m|.$$

Hier bezeichnet $|\chi_m\rangle$ eine Orthonormalbasis von Eigenzuständen von $\hat{\rho}$ mit den üblichen Eigenschaften (1.5). Die ρ_m sind die Eigenwerte des statistischen Operators.

$$\begin{aligned} 0 &\leq \rho_m \leq 1 \\ \text{Tr}(\hat{\rho}) &= \sum_m \rho_m = 1. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Zum Abschluss noch eine Definition: Ein *reiner Zustand*, also kein Gemisch von Zuständen, liegt vor, wenn eine der folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= |\chi\rangle\langle\chi| \\ \rho_m &= \begin{cases} 1 & \text{für genau ein Label } m, \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \\ \hat{\rho} &= \hat{\rho}^2 \\ \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) &= 0 \\ \text{Tr}(\hat{\rho}^2) &= 1. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Der Beweis der Äquivalenz dieser Relationen ist elementar.

1.1.1 Beispiel: Ensemble von Neutronen in einem Strahl

Wir betrachten einen Neutronenstrahl, wie er in Kernforschungsinstituten wie zum Beispiel in Grenoble erzeugt wird. Wir konzentrieren uns dabei auf die Spinpolarisation. Der Strahl habe folgende Wahrscheinlichkeiten:

- p_1 in $+z$ -Richtung polarisiert
- p_2 in $+x$ -Richtung polarisiert

Die Dichtematrix ist demnach

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= p_1 | +z \rangle \langle +z | + p_2 | +x \rangle \langle +x | \\ p_1 + p_2 &= 1. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Wie werden nun die Zustände dargestellt? Neutronen haben Spin $1/2$, der Spinoperator $\hat{S}_a = \frac{\hbar}{2} \sigma_a$ wird beschrieben durch die Pauli-Spinmatrizen

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_y &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.14)$$

1 Zentrale Konzepte

Wir nehmen jeweils die Eigenvektoren von σ_x und σ_y zum Eigenwert Eins

$$\begin{aligned} | +z \rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ | +x \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Also

$$\begin{aligned} \sigma_z | +z \rangle &= | +z \rangle \\ \sigma_x | +x \rangle &= | +x \rangle. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Setzt man dies ein, ergibt sich für die Darstellung der Dichtematrix

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= p_1 | +z \rangle \langle +z | + p_2 | +x \rangle \langle +x | \\ &= \begin{pmatrix} p_1 + \frac{p_2}{2} & \frac{p_2}{2} \\ \frac{p_2}{2} & \frac{p_2}{2} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Offensichtlich gilt $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$, wie es auch sein muss. Die Eigenwerte der Matrix $\hat{\rho}$ sind

$$\begin{aligned} \rho_{1,2} &= \frac{1}{2} \left(p_1 + p_2 \pm \sqrt{p_1^2 + p_2^2} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(p_1 + p_2 \pm \sqrt{(p_1 + p_2)^2 - 2p_1p_2} \right) \\ &= \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{p_1p_2}{2}} \end{aligned} \quad (1.18)$$

$$\rho_1 + \rho_2 = \text{Tr}(\hat{\rho}) = 1.$$

1.2 Anwendungen der Wahrscheinlichkeitstheorie

Wir geben einige Beispiele zu Anwendungen der Wahrscheinlichkeitstheorie, wie sie in der Statistischen Physik vorkommen.

1.2.1 Diskrete Wahrscheinlichkeiten

Das Standardbeispiel für eine diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung ist der Würfel. Jede Möglichkeit (1 bis 6 Augen) besitzt dieselbe Wahrscheinlichkeit. Die Wahrscheinlichkeit p eines geforderten Ereignisses berechnet sich über

$$p = \frac{\text{Anzahl günstiger Möglichkeiten}}{\text{Anzahl aller Möglichkeiten}} = \frac{M}{N}. \quad (1.19)$$

m	$W(m)$
1	p
2	$q \cdot p$
3	$q^2 \cdot p$
4	$q^3 \cdot p$

Tabelle 1.1: Die Anzahl der Würfe m aufgetragen gegen die Wahrscheinlichkeit $W(m)$ für 6 im m -ten Wurf.

Beispielsweise beträgt die Wahrscheinlichkeit, mit einem (nicht gezinkten) Würfel eine 6 zu würfeln

$$p(6) = \frac{1}{6}. \quad (1.20)$$

Die Wahrscheinlichkeit, *keine* 6 zu würfeln, wird Gegenwahrscheinlichkeit $q(6)$ zu dem Ereignis genannt und berechnet sich über

$$q(6) = 1 - p(6) = \frac{5}{6}. \quad (1.21)$$

Möchten wir die Wahrscheinlichkeit für eine gerade Anzahl an Augen errechnen, so ist diese

$$p(\text{gerade}) = p(2) + p(4) + p(6) = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}. \quad (1.22)$$

Nach diesen einleitenden Beispielen stellen wir eine andere Frage. Wie oft sollte man würfeln, bis zu erwarten ist, dass eine 6 erscheint? Die Wahrscheinlichkeit, dass die 6 beim ersten Wurf erscheint, beträgt $W(1) = p$. Damit die 6 erst beim zweiten Wurf erscheint, muss notwendig beim ersten Wurf die Gegenwahrscheinlichkeit q eingetreten sein und beim zweiten Wurf die Wahrscheinlichkeit p , also $W(2) = qp$. Damit die 6 erst beim dritten Wurf erscheint, muss notwendig beim ersten und zweiten Wurf die Gegenwahrscheinlichkeit q eingetreten sein und erst beim dritten Wurf die Wahrscheinlichkeit p , also $W(3) = q^2p$. Um uns einen Überblick über die eintretenden Wahrscheinlichkeiten zu verschaffen, stellen wir diese in einer Tabelle 1.1 dar.

Es gilt

$$\begin{aligned}
 p + q &= 1 & (1.23) \\
 \sum_{m'=1}^{\infty} W(m') &= p + qp + q^2p + q^3p + \dots \\
 &= \left(\sum_{m'=0}^{\infty} q^{m'} \right) p = \frac{1}{1-q} p \\
 &= 1.
 \end{aligned}$$

1 Zentrale Konzepte

Bei unendlich vielen Würfeln ist mit Sicherheit zu erwarten, dass die 6 erscheint.

Nun summieren wir über $m \cdot W(m)$, das heißt über die Anzahl der Würfe multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, dass in diesem Wurf die 6 erscheint. Dies ergibt den Erwartungswert $\langle m \rangle_W$ für die Anzahl der Würfe, bis eine 6 erscheint:

$$\begin{aligned}\langle m \rangle_W &= \sum_{m'=1}^{\infty} m' \cdot W(m') && (1.24) \\ &= p + 2pq + 3pq^2 + 4pq^3 + \dots \\ &= p \cdot \frac{d}{dq} (1 + q + q^2 + q^3 + \dots) \\ &= p \cdot \frac{d}{dq} \frac{1}{1-q} = \frac{p}{(1-q)^2} \\ &= \frac{1}{p} = 6.\end{aligned}$$

Wie gut ist diese Prognose? Dazu berechnen wir für die Verteilungsfunktion $W(m)$ das *Schwankungsquadrat*. Diese Funktion, auch Varianz genannt, gibt an, wie stark die Zufallsvariablen um den Mittelwert schwanken (Streuung).

$$[\Delta_W(m)]^2 = \langle m^2 \rangle_W - \langle m \rangle_W^2. \quad (1.25)$$

Man erhält

$$\langle m^2 \rangle_W = \sum_{m'=1}^{\infty} (m')^2 \cdot W(m') = -\frac{1}{p} + \frac{2}{p^2}. \quad (1.26)$$

Somit

$$\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 = \frac{1}{p} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) = 30 \quad (1.27)$$

$$\frac{\Delta_W(m)}{\langle m \rangle_W} = \frac{\sqrt{30}}{6} \simeq 0.91.$$

Es ist also riskant, darauf zu wetten, dass nach bereits $m = 6$ Versuchen eine 6 gewürfelt wird.

1.2.2 Kontinuierliche Wahrscheinlichkeiten

Das Rechnen mit kontinuierlichen Wahrscheinlichkeiten funktioniert nach den selben Prinzipien wie das Rechnen mit diskreten Wahrscheinlichkeiten. Dabei wird die Summe durch ein Integral und die diskrete Wahrscheinlichkeit durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte ersetzt.

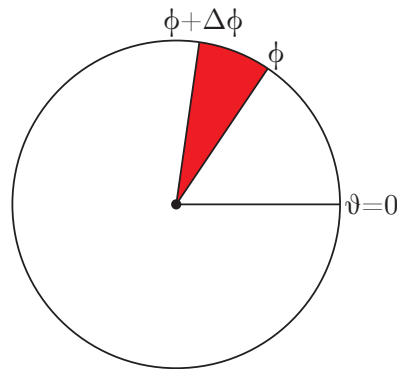


Abbildung 1.1: Glücksrad

Als einführendes Beispiel betrachten wir ein Glücksrad mit Radius r , das vollständig beschrieben ist durch eine Angabe des Winkels $\vartheta \in [0, 2\pi]$ zwischen einem Zeiger und der x -Achse, und fragen, wie groß die Wahrscheinlichkeit p ist, dass der Zeiger zwischen ϕ und $\phi + \Delta\phi$ stehen bleibt, wobei ϕ ein beliebiger Winkel ist.

Die Wahrscheinlichkeit ist für alle Winkel gleich, die Wahrscheinlichkeitsdichte ist also konstant. Damit ist

$$p = \frac{r \int_{\phi}^{\phi + \Delta\phi} d\vartheta}{r \int_0^{2\pi} d\vartheta} = \frac{\Delta\phi}{2\pi}. \quad (1.28)$$

Hier wird die Wahrscheinlichkeit p als ein Verhältnis von zwei Bogenlängen beschrieben.

Als nächstes Beispiel nehmen wir ein Muster paralleler Linien, alle im gleichen Abstand a . Eine Nadel der Länge $L \leq a$ wird geworfen, so dass diese zufällig auf dem Muster liegen bleibt. Wie oft wird die Nadel eine der Linien schneiden, wenn die Nadel bei einer Anzahl N von Versuchen zufällig geworfen wird? Dieses Problem geht auf eine Untersuchung von G. Buffon aus dem Jahr 1730 zurück. Die Lage der Nadel beschreiben wir über die Parameter y und ϕ , wobei y der Abstand des Mittelpunktes der Nadel zur nächsten unteren Gitternetzlinie ist und ϕ der Winkel der Nadellage zu den Gitternetzlinien, vgl. Abb. 1.2. Sämtliche Möglichkeiten, wie die Nadel fällt, so dass sie die Linien nicht schneidet, können dann in einem Konfigurationsdiagramm abgebildet werden (hier für $L = a$). Dabei bezeichnet der gefärbte Bereich die Konfigurationen, bei denen Nadel und Balken keinen Schnittpunkt haben. Die Bedingung für diese Konfigurationen sind leichter zu bestimmen, daher werden wir den Weg über die Gegenwahrscheinlichkeit nehmen. Folgende Bedingungen müssen simultan

1 Zentrale Konzepte

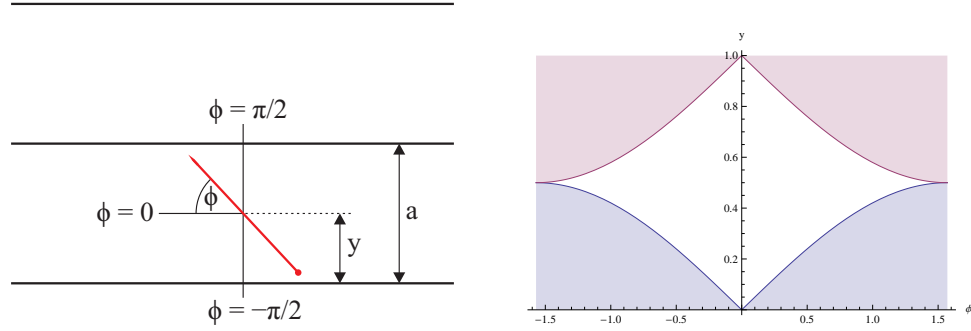


Abbildung 1.2: Nadel (links) und entsprechende Konfiguration (rechts).

erfüllt sein, damit die Nadel keine der Linien schneidet

$$y + \frac{L}{2}|\sin \phi| < a \quad (1.29)$$

$$0 < y - \frac{L}{2}|\sin \phi|.$$

Dann ist die gesuchte Gegenwahrscheinlichkeit

$$q = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\phi \int_{\frac{L}{2}|\sin \phi|}^{a - \frac{L}{2}|\sin \phi|} dy}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\phi \int_0^a dy} \quad (1.30)$$

$$= \frac{1}{a \cdot \pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\phi (a - L|\sin \phi|)$$

$$= 1 - \frac{2L}{\pi a}.$$

Also

$$p = 1 - q = \frac{2L}{\pi a}. \quad (1.31)$$

Setzt man $L = a$ und $p = \frac{M}{N}$, mit $M = \text{Anzahl der Treffer}$, $N = \text{Anzahl der Würfe}$, so ergibt dies eine Methode zur Bestimmung der Zahl π über die Beziehung $\pi \approx \frac{2N}{M}$, wenn auch keine sehr brauchbare.

1.3 Zeitliche Evolution der Dichtematrix

Ein thermodynamisches Ensemble eines makroskopischen Systems wird über den statistischen Operator $\hat{\rho}$ definiert. Um seine Zeitentwicklung zu bestim-

men, müssen wir also die Zeitentwicklung von $\hat{\rho}$ herausfinden. Dafür betrachten wir die Schrödinger-Gleichung und ihre Adjungierte

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_n\rangle &= \frac{-i}{\hbar}\hat{H}|\Psi_n\rangle \\ \frac{\partial}{\partial t}\langle\Psi_n| &= \frac{i}{\hbar}\langle\Psi_n|\hat{H}\end{aligned}\quad (1.32)$$

für die Mikrozustände $|\Psi_n\rangle$ des Ensembles. Betrachten wir nun die Zeitableitung der Dichtematrix

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = \sum_n p_n \frac{\partial}{\partial t}(|\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|) \quad (1.33)$$

und setzen für die Zeitableitungen der Zustände die jeweils passende Schrödingergleichung ein, so ergibt sich die sog. Von-Neumann-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = \frac{-i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}(t)]. \quad (1.34)$$

Die aus der Quantenmechanik bekannte Bewegungsgleichung für Operatoren im Heisenbergbild, mit konservativem, also zeitunabhängigem Hamilton-Operator \hat{H} ,

$$\hat{A}_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \circ \hat{A} \circ e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \quad (1.35)$$

hat das *positive* Vorzeichen:

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_H(t) = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}_H(t)]. \quad (1.36)$$

Mit

$$\hat{\rho}_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \circ \hat{\rho}(t) \circ e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$$

folgt dann

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_H(t) = \frac{\partial}{\partial t}\left(e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \circ \hat{\rho}(t) \circ e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\right) = \hat{0}. \quad (1.37)$$

Der statistische Operator eines konservativen *abgeschlossenen* Systems ist im Heisenbergbild zeitunabhängig!

1.3.1 Stationäre Gesamtheit

Ein Ensemble von Mikrozuständen wird eine stationäre Gesamtheit genannt, wenn die betreffende Dichtematrix $\hat{\rho}_{St}$ zeitlich konstant ist. Daraus folgt

$$[\hat{H}, \hat{\rho}_{St}] = 0. \quad (1.38)$$

1 Zentrale Konzepte

Betrachten wir nun die Energiedarstellung mit dem VONS $|\Phi_n\rangle$

$$\hat{H}|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle \quad (1.39)$$

so können wir folgende Gleichung aufstellen

$$\langle\Phi_m|\hat{H}\hat{\rho}_{St} - \hat{\rho}_{St}\hat{H}|\Phi_n\rangle = (E_m - E_n)\langle\Phi_m|\hat{\rho}_{St}|\Phi_n\rangle = 0. \quad (1.40)$$

Nehmen wir $E_m \neq E_n$ für $n \neq m$ an, es soll also keine Entartung der Energiezustände vorliegen. Dann folgt daraus, dass der statistische Operator $\hat{\rho}_{St}$ eines stationären Ensembles diagonal sein muss

$$\begin{matrix} n \neq m \\ \langle\Phi_m|\hat{\rho}_{St}|\Phi_n\rangle = 0. \end{matrix} \quad (1.41)$$

Demnach ist

$$\hat{\rho}_{St} = \sum_n \rho(E_n) |\Phi_n\rangle\langle\Phi_n|. \quad (1.42)$$

Bei diesem Ansatz ist angenommen worden, dass $\hat{\rho}_{St}$ außerhalb des diskreten Spektrums von \hat{H} verschwindet, da anderenfalls die Spur von $\hat{\rho}_{St}$ nicht endlich sein könnte. Wir beschränken uns daher auf ein endlich großes Volumen. Bei einer aufgrund der Dichte der Zustände wahrscheinlichen Entartung gibt es eine Blockdiagonalisierung.

Bei Problemen der statistischen Physik werden sehr viele Teilchen behandelt, typischerweise beträgt die Teilchenanzahl $N \simeq 10^{23}$. Diese große Zahl entwickelt sich zu einer ‚Monsterzahl‘, wenn man auf die Anzahl verschiedener Konfigurationen der Teilchen schaut, die dann durch $N!$ gegeben ist. Die Methoden der Statistischen Physik haben viel mit dem Bändigen von solchen Monsterzahlen zu tun.

1.4 Korrelationen und Schwankungen

Wir betrachten eine Observable \hat{A} mit einem zugehörigen VONS $|\chi_j\rangle$ von Eigenzuständen mit den üblichen Eigenschaften (1.5), wobei die Wirkung des Operators gegeben ist durch

$$\hat{A}|\chi_j\rangle = a_j|\chi_j\rangle. \quad (1.43)$$

Dazu betrachten wir die Wahrscheinlichkeitsverteilung $W_{\hat{A}}(a)$ dafür, dass die Observable \hat{A} bezogen auf die Dichtematrix $\hat{\rho}$ den Messwert a besitzt:

$$W_{\hat{A}}(a) = \sum_j \langle\chi_j|\hat{\rho}|\chi_j\rangle \delta(a - a_j). \quad (1.44)$$

Hier bezeichnet a_j den zum Eigenvektor $|\chi_j\rangle$ zugehörigen Eigenwert des Operators \hat{A} . Das Integral

$$\begin{aligned} \int_a^{a+\Delta a} da' W_{\hat{A}}(a') &= \int_a^{a+\Delta a} da' \sum_j \langle \chi_j | \hat{\rho} | \chi_j \rangle \delta(a' - a_j) \\ &= \sum_{\substack{j \\ a \leq a_j \leq a+\Delta a}} a_j \langle \chi_j | \hat{\rho} | \chi_j \rangle \end{aligned} \quad (1.45)$$

ergibt dann die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Messwerte der Observablen \hat{A} im Intervall $[a, a + \Delta a]$ liegen.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $W_{\hat{A}}(a)$ können wir auch basisunabhängig schreiben. Dazu betrachten wir ausgehend von der Spektraldarstellung

$$\hat{A} = \sum_j a_j |\chi_j\rangle \langle \chi_j| \quad (1.46)$$

der Observablen \hat{A} die entsprechende Spektraldarstellung der n -ten Potenz $\hat{A}^n = \underbrace{\hat{A} \circ \hat{A} \circ \dots \circ \hat{A}}_{n\text{-mal}}$. Zunächst für $n = 2$

$$\begin{aligned} \hat{A}^2 &= \left(\sum_j a_j |\chi_j\rangle \langle \chi_j| \right) \left(\sum_{j'} a_{j'} |\chi_{j'}\rangle \langle \chi_{j'}| \right) \\ &= \sum_{j,j'} a_j a_{j'} |\chi_j\rangle \langle \chi_j | \chi_{j'}\rangle \langle \chi_{j'}| \\ &= \sum_j a_j^2 |\chi_j\rangle \langle \chi_j|, \end{aligned} \quad (1.47)$$

dabei löst sich die Doppelsumme auf wegen der Orthogonalität der Zustände $|\chi_j\rangle$.

Allgemein für $n \in \mathbb{N}$

$$\hat{A}^n = \sum_j a_j^n |\chi_j\rangle \langle \chi_j|. \quad (1.48)$$

Somit folgt für eine beliebige (formale) Potenzreihe von \hat{A}

$$\begin{aligned} \hat{f}(\hat{A}) &= \sum_n f_n \hat{A}^n = \sum_j \underbrace{\left[\sum_n f_n a_j^n \right]}_{\equiv f(a_j)} |\chi_j\rangle \langle \chi_j| \\ &= \sum_j f(a_j) |\chi_j\rangle \langle \chi_j|. \end{aligned} \quad (1.49)$$

1 Zentrale Konzepte

Insbesondere

$$e^{iq\hat{A}} = \sum_j e^{iq a_j} |\chi_j\rangle\langle\chi_j| \quad (1.50)$$

Mit der Darstellung für die Dirac Delta-Distribution

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{iq a_j} = \delta(a_j) \quad (1.51)$$

folgt

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{iq\hat{A}} &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} \sum_j e^{iq a_j} |\chi_j\rangle\langle\chi_j| \\ &= \sum_j \delta(a_j) |\chi_j\rangle\langle\chi_j| \\ &= \hat{\delta}(\hat{A}). \end{aligned} \quad (1.52)$$

Also erhalten wir die Spektraldarstellung

$$\hat{\delta}(a\hat{1} - \hat{A}) = \sum_j \delta(a - a_j) |\chi_j\rangle\langle\chi_j|. \quad (1.53)$$

Es folgt die gesuchte von der Basis unabhängige Darstellung für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Messwerte einer Observablen \hat{A} :

$$W_{\hat{A}}(a) = \text{Tr} \left[\hat{\rho} \hat{\delta}(a\hat{1} - \hat{A}) \right]. \quad (1.54)$$

Es ergibt sich als Erwartungswert des Operators \hat{A} bezogen auf den statistischen Operator $\hat{\rho}$ der Ausdruck

$$\langle\hat{A}\rangle_{\hat{\rho}} = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) = \int_{-\infty}^{\infty} da W_{\hat{A}}(a) \cdot a. \quad (1.55)$$

Für das Schwankungsquadrat finden wir

$$[\Delta_{\hat{\rho}}(\hat{A})]^2 = \langle\hat{A}^2\rangle_{\hat{\rho}} - \langle\hat{A}\rangle_{\hat{\rho}}^2 \quad (1.56)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} da W_{\hat{A}}(a) \left(a - \langle\hat{A}\rangle_{\hat{\rho}} \right)^2. \quad (1.57)$$

Die Größe $\Delta_{\hat{\rho}}(\hat{A})$ gibt die (halbe) Breite der Verteilung an, ist also ein Maß dafür, wie wahrscheinlich es ist, dass zufällige Einzelmesswerte a vom Erwar-

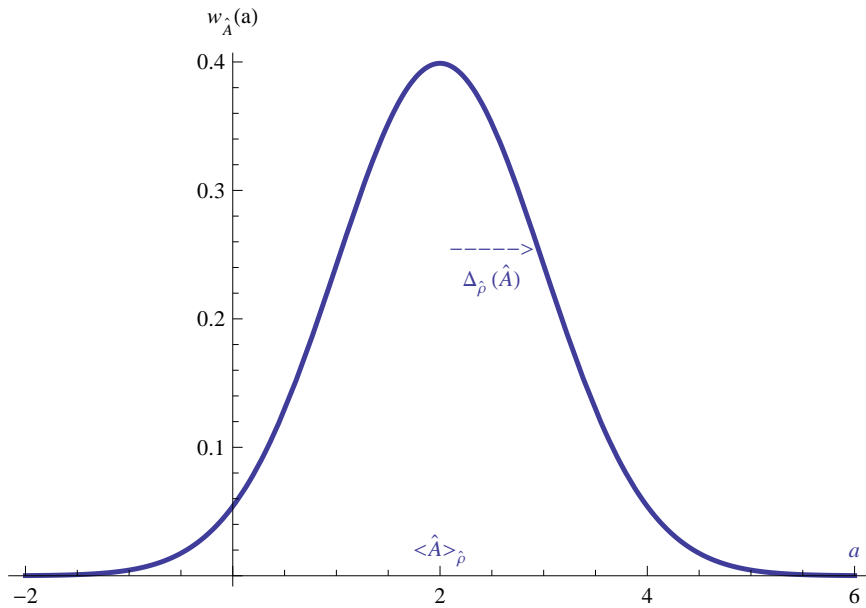


Abbildung 1.3: Gaußkurve

tungswert $\langle \hat{A} \rangle_{\rho}$ stark abweichen können. Ein Beispiel für so eine Wahrscheinlichkeitsverteilung ist die Gaußkurve (Abb 1.3), die gebildet wird über

$$w_A(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi [\Delta_{\rho}(\hat{A})]^2}} \exp \left[-\frac{(a - \langle \hat{A} \rangle_{\rho})^2}{2 [\Delta_{\rho}(\hat{A})]^2} \right]. \quad (1.58)$$

Zwei Observablen \hat{A} und \hat{B} , für die wir die Existenz eines gemeinsamen VONS annehmen wollen,

$$\begin{aligned} \hat{A} |\chi_j\rangle &= a_j |\chi_j\rangle \\ \hat{B} |\chi_j\rangle &= b_j |\chi_j\rangle, \end{aligned} \quad (1.59)$$

können ohne Beachtung der Reihenfolge gemessen werden, d.h. der Kommutator verschwindet

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{0}. \quad (1.60)$$

Für solche Observablen wird die Zahl

$$K_{\hat{\rho}}(\hat{A}, \hat{B}) = \langle \hat{A}\hat{B} \rangle_{\hat{\rho}} - \langle \hat{A} \rangle_{\hat{\rho}} \langle \hat{B} \rangle_{\hat{\rho}} \quad (1.61)$$

der Korrelator von \hat{A} und \hat{B} genannt. Falls $K_{\hat{\rho}}(\hat{A}, \hat{B}) \neq 0$ nennt man die Observablen \hat{A} und \hat{B} korreliert, für $K_{\hat{\rho}}(\hat{A}, \hat{B}) = 0$ unkorreliert. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Korrelation lautet

$$\begin{aligned} W_{\hat{A}, \hat{B}}(a, b) &= \sum_j \langle \chi_j | \hat{\rho} | \chi_j \rangle \delta(a - a_j) \delta(b - b_j) \\ &= \text{Tr} \left[\hat{\rho} \delta(a\hat{1} - \hat{A}) \delta(b\hat{1} - \hat{B}) \right] \\ &= \langle \delta(a\hat{1} - \hat{A}) \delta(b\hat{1} - \hat{B}) \rangle_{\hat{\rho}}. \end{aligned} \quad (1.62)$$

Mit dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung lassen sich natürlich auch die üblichen Eigenschaften bestimmen

$$\begin{aligned} \langle f(\hat{A}, \hat{B}) \rangle_{\hat{\rho}} &= \int_{-\infty}^{\infty} da \int_{-\infty}^{\infty} db W_{\hat{A}, \hat{B}}(a, b) \cdot f(a, b) \\ \langle \hat{A} \cdot \hat{B} \rangle_{\hat{\rho}} &= \int_{-\infty}^{\infty} da \int_{-\infty}^{\infty} db W_{\hat{A}, \hat{B}}(a, b) \cdot ab. \end{aligned} \quad (1.63)$$

Für den Spezialfall

$$W_{\hat{A}, \hat{B}}(a, b) = W_{\hat{A}}(a) \cdot W_{\hat{B}}(b) \quad (1.64)$$

heißen die Observablen \hat{A} und \hat{B} *statistisch unabhängig*. In dem Fall gilt

$$K_{\hat{\rho}}(\hat{A}, \hat{B}) = 0. \quad (1.65)$$

Achtung! Die Rückrichtung gilt nicht notwendigerweise.

1.4.1 Thermodynamischer Limes

Observablen in der statistischen Physik sind oft Summensignale, es wird also über eine große Anzahl von individuellen Signalen aufsummiert beziehungsweise über eine Dichte integriert. Beispielsweise ist die Teilchenzahl N in einem Volumen V das Integral der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$,

$$N = \int_V d^3r n(\mathbf{r}). \quad (1.66)$$

Die Magnetisierung M_a einer Probe (kartesische Komponenten $a \in \{x, y, z\}$) mit Volumen V ist das Integral der Magnetisierungsdichte $m_a(\mathbf{r})$

$$M_a = \int_V d^3r m_a(\mathbf{r}). \quad (1.67)$$

Man nennt Dichten wie $n(\mathbf{r})$ bzw. $m_a(\mathbf{r})$ *intensiv*, die zugehörigen Integrale N bzw. M_a *extensiv*. Damit ist gemeint, dass die betreffenden Dichten nicht von der Größe des Systems abhängen, wohl aber ihre Integrale über das Volumen V (abgesehen von Oberflächeneffekten) proportional zur Größe des Systems anwachsen.

Allgemein stellen wir eine extensive Observable \hat{A} der Quantenmechanik durch ihre intensive Dichte $\hat{a}(\mathbf{r})$ als Integral über das Volumen V des Systems dar

$$\hat{A} = \int_V d^3r \hat{a}(\mathbf{r}). \quad (1.68)$$

Wir drücken nun das Schwankungsquadrat der Observablen \hat{A} durch die Korrelationsfunktion $K_\rho[\hat{a}(\mathbf{r}), \hat{a}(\mathbf{r}')] der Dichteoperatoren $\hat{a}(\mathbf{r})$ und $\hat{a}(\mathbf{r}')$ an verschiedenen Orten \mathbf{r} und \mathbf{r}' im Inneren des Volumen V aus$

$$\begin{aligned} [\Delta_\rho(\hat{A})]^2 &= \langle \hat{A}\hat{A} \rangle_\rho - \langle \hat{A} \rangle_\rho \langle \hat{A} \rangle_\rho \\ &= \int_V d^3r \int_V d^3r' [\langle \hat{a}(\mathbf{r})\hat{a}(\mathbf{r}') \rangle_\rho - \langle \hat{a}(\mathbf{r}) \rangle_\rho \langle \hat{a}(\mathbf{r}') \rangle_\rho] \\ &= \int_V d^3r \int_V d^3r' K_\rho[\hat{a}(\mathbf{r}), \hat{a}(\mathbf{r}')]. \end{aligned} \quad (1.69)$$

Die Korrelation $K_\rho[\hat{a}(\mathbf{r}), \hat{a}(\mathbf{r}')] der Dichteverteilung hängt von der vorhandenen Wechselwirkung zwischen den Teilchen an den Orten \mathbf{r} und \mathbf{r}' über eine charakteristische Funktion ab, die nur eine Funktion des Abstands $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ der wechselwirkenden Teilchen ist:$

$$K_\rho[\hat{a}(\mathbf{r}), \hat{a}(\mathbf{r}')] \propto k(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|). \quad (1.70)$$

Die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen im Inneren eines Volumen hat (in Gegenwart aller übrigen ebenfalls wechselwirkenden Teilchen) in der Regel eine endliche Reichweite ξ , d.h. die Korrelationsfunktion $k(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|)$ nimmt bei wachsender Entfernung $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| \gg \xi$ sehr rasch ab. Im allgemeinen ist die Korrelationslänge kurz, d.h. ξ ist von der Größenordnung der Reichweite der effektiven (abgeschirmten) Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Nur in unmittelbarer Nähe eines (kontinuierlichen) Phasenübergangs könnte ξ stark anwachsen. Solche kritischen Phänomene wollen wir aber vorerst nicht betrachten.

Für ein großes Volumen $|V| \gg N\xi^3$ folgt mit der Substitution

$$\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' - \mathbf{r} \quad (1.71)$$

für festgehaltenes \mathbf{r} somit die Eigenschaft

$$\begin{aligned} [\Delta_{\hat{\rho}}(\hat{A})]^2 &= \int_V d^3r \int_V d^3r' k(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \\ &= \int_V d^3r \int_V d^3r'' k(|\mathbf{r}''|) \\ &= |V| \cdot \int_V d^3r'' k(|\mathbf{r}''|). \end{aligned} \quad (1.72)$$

Aber auch das Summensignal selbst als Erwartungswert einer extensive Observable wächst proportional zur Größe $|V|$ des Volumens,

$$\langle \hat{A} \rangle_{\hat{\rho}} \propto |V|. \quad (1.73)$$

Daraus folgt für die relative Fluktuation pro Erwartungswert

$$\frac{\Delta_{\hat{\rho}}(\hat{A})}{\langle \hat{A} \rangle_{\hat{\rho}}} \propto \frac{\sqrt{|V|}}{|V|} = \frac{1}{\sqrt{|V|}}. \quad (1.74)$$

Der Grenzwert

$$\begin{aligned} N &\rightarrow \infty \\ |V| &\rightarrow \infty \\ \frac{N}{|V|} &= \text{const.} \end{aligned} \quad (1.75)$$

heißt *thermodynamischer Limes*. Im thermodynamischen Limes stimmt demnach der Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle_{\hat{\rho}}$ einer extensiven Observablen \hat{A} der geschilderten Art praktisch immer mit dem Messwert überein.

Allgemein gilt, in großen Systemen spielen die Fluktuationen von Summensignalen statistisch unabhängiger, zufällig verteilter Summanden (mit endlich großem Schwankungsquadrat) keine Rolle. Die zugeordnete Wahrscheinlichkeitsverteilung strebt im thermodynamischen Limes gegen eine Gaußkurve. Dies ist eine Manifestation des zentralen Grenzwertsatzes, den wir im Rahmen der nächsten Vorlesung diskutieren werden.

1.4.2 Beispiel: der isolierte Paramagnet

Ein fundamentale Erkenntnis der Quantenmechanik ist, dass z.B. die z-Komponente des magnetischen Moments \hat{m} eines Atoms mit Blick auf die Eigenzustände des Drehimpulsoperators nur diskrete Werte annehmen kann. Im einfachsten Fall für Spin $S = \frac{\hbar}{2}$ gibt es in Gegenwart eines magnetischen Induktionsfeld

$\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ nur zwei Einstellmöglichkeiten

$$\begin{aligned}\hat{m}_z|\uparrow\rangle &= \mu_B|\uparrow\rangle \\ \hat{m}_z|\downarrow\rangle &= -\mu_B|\downarrow\rangle.\end{aligned}\quad (1.76)$$

Hier ist μ_B das Bohrsche Magneton, sein Zahlenwert beträgt

$$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \left[\frac{\text{J}}{\text{T}} \right]. \quad (1.77)$$

Wir betrachten das Modell eines *Paramagneten*, bestehend aus einer Anzahl N von isolierten, nicht wechselwirkenden magnetischen Momenten $\hat{m}_z(x_j)$ von Atomen, die z.B. entlang einer eindimensionalen Kette auf diskreten Gitterplätzen x_j angeordnet sind. In Gegenwart eines (homogenen und statischen) magnetischen Induktionsfeld $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ ist der Hamilton-Operator des Systems dann gegeben zu

$$\hat{H} = - \sum_{j=1}^N \hat{m}_z(x_j) B. \quad (1.78)$$

Ein Mikrozustand des Paramagneten ist eine individuelle Spineinstellung $|j, \uparrow\rangle$ oder $|j, \downarrow\rangle$ an *jedem* Gitterplatz x_j . Es gibt N Gitterplätze, also 2^N verschiedene Spinkonfigurationen $|1, \sigma_1\rangle \otimes |2, \sigma_2\rangle \otimes \dots \otimes |N, \sigma_N\rangle$ mit $\sigma_l \in \{\uparrow, \downarrow\}$ auf der Kette. Den Operator der Magnetisierung am Gitterplatz x_j schreiben wir

$$\hat{m}_z(x_j) \equiv \underbrace{\hat{\mathbf{1}}^{(1)} \otimes \hat{\mathbf{1}}^{(2)} \dots \otimes \hat{\mathbf{1}}^{(j-1)}}_{j-1 \text{ Faktoren}} \otimes \hat{m}_z^{(j)} \otimes \underbrace{\hat{\mathbf{1}}^{(j+1)} \otimes \dots \otimes \hat{\mathbf{1}}^{(N)}}_{N-j \text{ Faktoren}}. \quad (1.79)$$

Hier bezeichnet $\hat{\mathbf{1}}^{(l)}$ für $l = 1, 2, \dots, N$ jeweils eine 2×2 -Einheitsmatrix im zweidimensionalen Unterraum der Spineinstellungen $|l, \uparrow\rangle$ oder $|l, \downarrow\rangle$ am Gitterplatz x_l . Die Observable $\hat{m}_z^{(j)}$ wirkt auf die Eigenzustände $|j, \uparrow\rangle$ und $|j, \downarrow\rangle$ gemäß (1.76). Der Hamilton-Operator \hat{H} ist demnach eine $2^N \times 2^N$ Matrix, die auf dem 2^N -dimensionalen Raum der Mikrozustände $|1, \sigma_1\rangle \otimes |2, \sigma_2\rangle \otimes \dots \otimes |N, \sigma_N\rangle$ der möglichen Spineinstellungen operiert. Mit dem Operator der Magnetisierung des Systems

$$\hat{M}_z = \sum_{j=1}^N \hat{m}_z(x_j) \quad (1.80)$$

folgt dann

$$\hat{H} = -\hat{M}_z B. \quad (1.81)$$

1 Zentrale Konzepte

Wir nehmen jetzt an, dass nur eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Spineinstellung am Gitterplatz x_j bekannt ist. Dann lautet die Dichtematrix für das betreffende Atom

$$\begin{aligned}\hat{\rho}^{(j)} &= p|j, \uparrow\rangle\langle j, \uparrow| + q|j, \downarrow\rangle\langle j, \downarrow| \\ p + q &= 1.\end{aligned}\quad (1.82)$$

Der statistische Operator des gesamten Systems ist wegen der angenommenen statistischen Unabhängigkeit der magnetischen Momente $\hat{m}_z^{(j)}$ an den einzelnen Gitterplätzen x_j durch das Tensorprodukt der einzelnen statistischen Operatoren gegeben:

$$\hat{\rho} = \bigotimes_{j=1}^N \hat{\rho}^{(j)}.\quad (1.83)$$

Es folgt für den Erwartungswert der Magnetisierung am Platz x_j das Ergebnis

$$\langle \hat{m}_z(x_j) \rangle_{\hat{\rho}} = \text{Tr}[\hat{\rho} \hat{m}_z(x_j)] = \text{Tr}[\hat{\rho}^{(j)} \hat{m}_z^{(j)}] = \mu_B(p - q).\quad (1.84)$$

Für das Schwankungsquadrat entsprechend

$$\begin{aligned}[\Delta_{\hat{\rho}}(\hat{m}_z(x_j))]^2 &= \langle \hat{m}_z(x_j) \hat{m}_z(x_j) \rangle_{\hat{\rho}} - \langle \hat{m}_z(x_j) \rangle_{\hat{\rho}} \langle \hat{m}_z(x_j) \rangle_{\hat{\rho}} \\ &= \text{Tr}[\hat{\rho}^{(j)} \hat{m}_z^{(j)} \hat{m}_z^{(j)}] - \text{Tr}[\hat{\rho}^{(j)} \hat{m}_z^{(j)}] \text{Tr}[\hat{\rho}^{(j)} \hat{m}_z^{(j)}] \\ &= (\mu_B)^2 \underbrace{(p + q)}_{=1} - (\mu_B)^2 (p - q)^2 \\ &= (\mu_B)^2 (p + q)^2 - (\mu_B)^2 (p - q)^2 \\ &= 4\mu_B^2 pq.\end{aligned}\quad (1.85)$$

Die Energie des betrachteten Paramagneten im äußeren B -Feld ist demnach

$$\begin{aligned}E &= \langle \hat{H} \rangle_{\hat{\rho}} = -\langle \hat{M}_z \rangle_{\hat{\rho}} B \\ \langle \hat{M}_z \rangle_{\hat{\rho}} &= \sum_{j=1}^N \langle \hat{m}_z(x_j) \rangle_{\hat{\rho}} = N\mu_B(p - q).\end{aligned}\quad (1.86)$$

Aufgrund der Annahme, dass die magnetischen Momente für verschiedene Gitterplätze statistisch unabhängig verteilt sind, gilt

$$\begin{aligned}x_j &\neq x_l \\ \langle \hat{m}_z(x_j) \hat{m}_z(x_l) \rangle_{\hat{\rho}} &= \langle \hat{m}_z(x_j) \rangle_{\hat{\rho}} \cdot \langle \hat{m}_z(x_l) \rangle_{\hat{\rho}}.\end{aligned}\quad (1.87)$$

Dann erhalten wir das Schwankungsquadrat der gesamten Magnetisierung zu

$$\begin{aligned}
 [\Delta_{\hat{\rho}}(\hat{M}_z)]^2 &= \langle \hat{M}_z \hat{M}_z \rangle_{\hat{\rho}} - \langle \hat{M}_z \rangle_{\hat{\rho}} \langle \hat{M}_z \rangle_{\hat{\rho}} & (1.88) \\
 &= \left\langle \left(\hat{M}_z - \langle \hat{M}_z \rangle_{\hat{\rho}} \hat{1} \right) \left(\hat{M}_z - \langle \hat{M}_z \rangle_{\hat{\rho}} \hat{1} \right) \right\rangle_{\hat{\rho}} \\
 &= \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \left\langle \left(\hat{m}_z(x_j) - \langle \hat{m}_z(x_j) \rangle_{\hat{\rho}} \hat{1} \right) \left(\hat{m}_z(x_l) - \langle \hat{m}_z(x_l) \rangle_{\hat{\rho}} \hat{1} \right) \right\rangle_{\hat{\rho}} \\
 &= \left\{ \begin{array}{l} \sum_{(j=l)}^N \left\langle \left(\hat{m}_z(x_j) - \langle \hat{m}_z(x_j) \rangle_{\hat{\rho}} \hat{1} \right) \left(\hat{m}_z(x_j) - \langle \hat{m}_z(x_j) \rangle_{\hat{\rho}} \hat{1} \right) \right\rangle_{\hat{\rho}} \\ + \sum_{(j \neq l)}^N \left\langle \left(\hat{m}_z(x_j) - \langle \hat{m}_z(x_j) \rangle_{\hat{\rho}} \hat{1} \right) \left(\hat{m}_z(x_l) - \langle \hat{m}_z(x_l) \rangle_{\hat{\rho}} \hat{1} \right) \right\rangle_{\hat{\rho}} \end{array} \right\} \\
 &= \left\{ \begin{array}{l} \sum_{(j=l)}^N \left(\langle \hat{m}_z(x_j) \hat{m}_z(x_j) \rangle_{\hat{\rho}} - \langle \hat{m}_z(x_j) \rangle_{\hat{\rho}} \langle \hat{m}_z(x_j) \rangle_{\hat{\rho}} \right) \\ + \sum_{(j \neq l)}^N \underbrace{\left\langle \left(\hat{m}_z(x_j) - \langle \hat{m}_z(x_j) \rangle_{\hat{\rho}} \hat{1} \right) \right\rangle_{\hat{\rho}}}_{=0} \underbrace{\left\langle \left(\hat{m}_z(x_l) - \langle \hat{m}_z(x_l) \rangle_{\hat{\rho}} \hat{1} \right) \right\rangle_{\hat{\rho}}}_{=0} \end{array} \right\} \\
 &= \sum_{j=1}^N [\Delta_{\hat{\rho}}(\hat{m}_z(x_j))]^2 \\
 &= N \cdot 4\mu_B^2 pq.
 \end{aligned}$$

Von Zeile vier auf Zeile fünf wurde wieder die statistische Unabhängigkeit benutzt. Das relative Schwankungsquadrat der Magnetisierung verschwindet im Grenzfall $N \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned}
 p &\neq \frac{1}{2} & (1.89) \\
 \frac{\Delta_{\hat{\rho}}(\hat{M}_z)}{\langle \hat{M}_z \rangle_{\hat{\rho}}} &= \frac{\sqrt{N \cdot 4\mu_B^2 pq}}{N\mu_B(p-q)} = \frac{2 \cdot \sqrt{pq}}{\sqrt{N}(p-q)} \rightarrow 0 \quad \text{für } N \rightarrow \infty.
 \end{aligned}$$

Im Grundzustand des Systems liegt auf allen N Gitterplätzen der Spinzustand $|\uparrow\rangle$ vor. Die Energie des Systems ist dann

$$E_G = -N\mu_B B. \quad (1.90)$$

Im maximal angeregten Zustand liegt auf sämtlichen N Gitterplätzen der Spinzustand $|\downarrow\rangle$ vor, die entsprechende Energie des maximal angeregten Zustands ist $N\mu_B B$, das ist der negative Wert der Grundzustandsenergie.

1 Zentrale Konzepte

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei einer bestimmten Spinkonfiguration (von den insgesamt 2^N möglichen Spinkonfigurationen) die Atome auf n Gitterplätzen im Spinzustand $|\uparrow\rangle$ und auf $N - n$ Gitterplätzen im Spinzustand $|\downarrow\rangle$ sind, ist zu $p^n q^{N-n}$ gegeben. Die Anzahl der Möglichkeiten, bei insgesamt N Gitterplätzen auf eine Anzahl von n aufwärts zeigenden Spins zu kommen, ist der Binomialkoeffizient

$$\binom{N}{n} = \frac{N(N-1)\cdots(N-n+1)}{n!} = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (1.91)$$

Die Wahrscheinlichkeit $W_\uparrow(n, N)$ dafür, dass auf einer Kette mit N Gitterplätzen sich genau n der Atome im Spinzustand $|\uparrow\rangle$ befinden, ist demnach

$$W_\uparrow(n, N) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n}. \quad (1.92)$$

Summiert man über alle n , so muss die Gesamtwahrscheinlichkeit 1 betragen. Das ist in der Tat der Fall

$$\sum_{n=0}^N W_\uparrow(n, N) = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = \underbrace{(p+q)^N}_{=1} = 1. \quad (1.93)$$

Als nächstes fragen wir nach dem Erwartungswert für n . Wie viele Spins zeigen also bei einer Messung im Durchschnitt den Spin $|\uparrow\rangle$?

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^N W_\uparrow(n, N) n}{\sum_{n=0}^N W_\uparrow(n, N)} = \sum_{n=0}^N W_\uparrow(n, N) n = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} n p^n q^{N-n}. \quad (1.94)$$

Diese Formel schreiben unter Verwendung eines Kunstgriffs um zu

$$\langle n \rangle = \lim_{x \rightarrow 0} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} n (p+x)^n q^{N-n}. \quad (1.95)$$

Es gilt

$$\begin{aligned} \partial_x (p+x)^n &= n(p+x)^{n-1} \\ n \cdot (p+x)^n &= (p+x) \partial_x (p+x)^n. \end{aligned} \quad (1.96)$$

Also dürfen wir das obige Ergebnis umschreiben zu

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \lim_{x \rightarrow 0} \left[(p+x) \partial_x \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} (p+x)^n q^{N-n} \right] \\ &= \lim_{x \rightarrow 0} \left[(p+x) \partial_x (p+x+q)^N \right]. \end{aligned} \quad (1.97)$$

1.4 Korrelationen und Schwankungen

Wir rechnen die Ableitung aus und setzen danach wieder $p + q = 1$ ein. Man erhält das erwartete Ergebnis

$$\langle n \rangle = N \cdot p. \quad (1.98)$$

Für den Erwartungswert des Quadrates ergibt eine ganz ähnliche Betrachtung

$$\begin{aligned} \langle n^2 \rangle &= \sum_{n=0}^N W_{\uparrow}(n, N) n^2 = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} n^2 p^n q^{N-n} \\ &= \lim_{x \rightarrow 0} \left[[(p+x) \partial_x]^2 \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} (p+x)^n q^{N-n} \right] \\ &= \lim_{x \rightarrow 0} [(p+x) \partial_x]^2 (p+x+q)^N \\ &\stackrel{p+q=1}{=} N^2 p^2 + N p q. \end{aligned} \quad (1.99)$$

Damit ist das Schwankungsquadrat zu

$$[\Delta(n)]^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = N p q \quad (1.100)$$

gegeben.

Wir betrachten nun eine leichte Abweichung vom Erwartungswert Np für Atome im Spinzustand $|\uparrow\rangle$, die wir mit ν kennzeichnen wollen:

$$\begin{aligned} n &= Np + \nu \\ N - n &= qN - \nu. \end{aligned} \quad (1.101)$$

Für große Zahlen n ist der Satz von Moivre-Stirling zur Approximation von $n!$ sehr nützlich:

$$\begin{aligned} n &\in \mathbb{N} \\ e^{\frac{1}{12(n+1)}} &\leq \frac{n!}{\left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n}} \leq e^{\frac{1}{12n}}. \end{aligned} \quad (1.102)$$

Die Tabelle 1.2 zeigt die hohe Genauigkeit dieser Approximation schon für kleine Werte von n .

1 Zentrale Konzepte

n	$e^{\frac{1}{12(n+1)}}$	$\frac{n!}{\sqrt{2\pi \cdot n} \cdot \left(\frac{n}{e}\right)^n}$	$e^{\frac{1}{12n}}$
1	1.042546905189991	1.084437551419228	1.086904049521229
10	1.007604526229409	1.008365359132400	1.008368152207447
20	1.003976137913081	1.004175010867765	1.004175359291119
30	1.002691788417230	1.002781536243090	1.002781639377196
40	1.002034587294788	1.002085461494518	1.002085504980048
100	1.000825422982457	1.000833677872012	1.000833680652026
1000	1.000083253548634	1.000083336802874	1.000083336805652

Tabelle 1.2: Genauigkeit der Moivre-Stirling Formel

1.4.3 Beweis der Moivre-Stirling Formel

Zuerst schreiben wir die Fakultät $n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot n$, wie man leicht durch Ausmultiplizieren bestätigt, in der Form

$$\begin{aligned}
 n! &= \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{5}{2}} \cdot \dots \cdot \left(\frac{n-1}{n}\right)^{\frac{2n-1}{2}} \cdot n^{\frac{2n+1}{2}} \quad (1.103) \\
 &= \prod_{j=1}^{n-1} \left(\frac{j}{j+1}\right)^{\frac{2j+1}{2}} \cdot n^{n+\frac{1}{2}} \\
 &= \frac{n^{n+\frac{1}{2}}}{\prod_{j=1}^{n-1} \left(1 + \frac{1}{j}\right)^{j+\frac{1}{2}}}.
 \end{aligned}$$

Jetzt formen wir diesen Ausdruck mit der Exponentialfunktion identisch um zu

$$\begin{aligned}
 n! &= \frac{n^{n+\frac{1}{2}}}{e^{n-1} \prod_{j=1}^{n-1} \left[\left(1 + \frac{1}{j}\right)^{j+\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{e}\right]} \quad (1.104) \\
 &= \frac{n^{n+\frac{1}{2}}}{e^{n-1}} \cdot \frac{\prod_{j=n}^{\infty} \left[\left(1 + \frac{1}{j}\right)^{j+\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{e}\right]}{\prod_{j=1}^{\infty} \left[\left(1 + \frac{1}{j}\right)^{j+\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{e}\right]} \\
 &= \frac{\sqrt{n}}{C_s} \cdot \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot \prod_{j=n}^{\infty} \left[\left(1 + \frac{1}{j}\right)^{j+\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{e}\right].
 \end{aligned}$$

Die Konstante

$$C_s = \frac{1}{e} \prod_{j=1}^{\infty} \left[\left(1 + \frac{1}{j}\right)^{j+\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{e} \right] \quad (1.105)$$

gilt es jetzt auszurechnen. Der Index ,s' kommt von Stirling, der den Wert dieser Konstanten als Erster exakt berechnen konnte. Es ergibt sich für den Wert der Fakultät somit der folgende exakte Ausdruck

$$n! = \frac{\sqrt{n}}{C_s} \cdot \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot \prod_{j=n}^{\infty} \left[\left(1 + \frac{1}{j}\right)^{j+\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{e} \right]. \quad (1.106)$$

Es ist nützlich, das unendliche Produkt durch eine Summe darzustellen

$$a_j > 0 \quad (1.107)$$

$$\prod_{j=n}^{\infty} a_j = \exp \left[\sum_{j=n}^{\infty} \ln(a_j) \right].$$

Demnach

$$\prod_{j=n}^{\infty} \left[\left(1 + \frac{1}{j}\right)^{j+\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{e} \right] = \exp(S_n) \quad (1.108)$$

$$S_n = \sum_{j=n}^{\infty} \left[\left(j + \frac{1}{2}\right) \ln \left(1 + \frac{1}{j}\right) - 1 \right].$$

Wir sehen, dass $\frac{1}{e}$ im Produkt auf der linken Seite unbedingt für die Konvergenz der Reihe im Exponenten auf der rechten Seite erforderlich war! Elementare Umformungen für $n > 1$ führen auf

$$S_n = \sum_{j=n}^{\infty} \left[\left(j + \frac{1}{2}\right) \ln \left(\frac{1 + \frac{1}{2(j+1/2)}}{1 - \frac{1}{2(j+1/2)}} \right) - 1 \right] \quad (1.109)$$

und damit auf die Reihe

$$S_n = \sum_{j=n}^{\infty} \left[\frac{1}{3 \cdot 2^2 (j + \frac{1}{2})^2} + \frac{1}{5 \cdot 2^4 (j + \frac{1}{2})^4} + \frac{1}{7 \cdot 2^6 (j + \frac{1}{2})^6} + \dots \right]. \quad (1.110)$$

Offensichtlich gilt

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_n = 0. \quad (1.111)$$

1 Zentrale Konzepte

Wir werden weiter unten genauer abschätzen, wie schnell S_n mit wachsendem n gegen Null strebt.

Nach dem Gesagten erhalten wir nunmehr für $n!$ den exakten Ausdruck

$$n! = \frac{\sqrt{n}}{C_s} \cdot \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot e^{S_n}. \quad (1.112)$$

Jetzt muss noch die Konstante C_s bestimmt werden. Dazu betrachten wir den Quotienten

$$P_n = \frac{1}{2^{2n}} \binom{2n}{n} = \frac{(2n)!}{2^{2n} \cdot (n!)^2} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdots (2n)}, \quad (1.113)$$

und bilden den folgenden Limes mit dem Quadrat P_n^2 :

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} (2n+1)P_n^2 &= \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{k=1}^n \frac{(2k-1)(2k+1)}{(2k)(2k)} \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{k=1}^n \left[1 - \frac{1}{(2k)^2}\right]. \end{aligned} \quad (1.114)$$

Das unendliche Produkt ist ein Spezialfall der aus der Funktionentheorie bekannten Relation

$$\frac{\sin(\pi z)}{\pi z} = \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{k=1}^n \left(1 - \frac{z^2}{k^2}\right). \quad (1.115)$$

Es folgt

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} (2n+1)P_n^2 &= \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{k=1}^n \left[1 - \frac{1}{(2k)^2}\right] \\ &= \left[\lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{k=1}^n \left(1 - \frac{z^2}{k^2}\right) \right]_{z=\frac{1}{2}} \\ &= \left[\frac{\sin(\pi z)}{\pi z} \right]_{z=\frac{1}{2}} \\ &= \frac{2}{\pi}. \end{aligned} \quad (1.116)$$

Einsetzen der obigen exakten Formel (1.112) für die Fakultät liefert andererseits

den exakten Ausdruck

$$\begin{aligned}
 P_n &= \frac{(2n)!}{2^{2n} \cdot (n!)^2} \\
 &= \frac{\frac{\sqrt{2n}}{C_s} \cdot \left(\frac{2n}{e}\right)^{2n} \cdot e^{S_{2n}}}{2^{2n} \left(\frac{\sqrt{n}}{C_s} \cdot \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot e^{S_n}\right)^2} \\
 &= C_s \cdot \sqrt{\frac{2}{n}} \exp(S_{2n} - 2S_n).
 \end{aligned} \tag{1.117}$$

Wegen $\lim_{n \rightarrow \infty} S_n = 0$:

$$\begin{aligned}
 \frac{2}{\pi} &= \lim_{n \rightarrow \infty} (2n+1)P_n^2 \\
 &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left[(2n+1)C_s^2 \cdot \frac{2}{n} \exp(2S_{2n} - 4S_n) \right] \\
 &= 4C_s^2 \lim_{n \rightarrow \infty} \exp(2S_{2n} - 4S_n) \\
 &= 4C_s^2.
 \end{aligned} \tag{1.118}$$

Somit ist

$$C_s = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}. \tag{1.119}$$

Als Resultat für $n!$ erhalten wir demnach die exakte Darstellung

$$\begin{aligned}
 n! &= \frac{\sqrt{n}}{C_s} \cdot \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot e^{S_n} \\
 &= \sqrt{2\pi n} \cdot \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot e^{S_n}.
 \end{aligned} \tag{1.120}$$

Wir schätzen jetzt noch die Summe S_n ab. Sei

$$f(x) = \frac{1}{3 \cdot 2^2 x^2} + \frac{1}{5 \cdot 2^4 x^4} + \frac{1}{7 \cdot 2^6 x^6} + \dots \tag{1.121}$$

Offensichtlich gilt

$$S_n = \sum_{j=n}^{\infty} f\left(j + \frac{1}{2}\right) = \sum_{j=n}^{\infty} \left[\frac{1}{3 \cdot 2^2 \left(j + \frac{1}{2}\right)^2} + \frac{1}{5 \cdot 2^4 \left(j + \frac{1}{2}\right)^4} + \frac{1}{7 \cdot 2^6 \left(j + \frac{1}{2}\right)^6} + \dots \right]. \tag{1.122}$$

Uns interessiert die Differenz zwischen dem Integral

$$I_n = \int_n^{\infty} dx f(x) \tag{1.123}$$

1 Zentrale Konzepte

und der Summe S_n als Funktion von n . Dazu stellen wir das Integral I_n als Summe von Integralen über unendlich viele Teilintervalle der Länge 1 dar:

$$I_n = \int_n^\infty dx f(x) = \sum_{j=n}^\infty \int_{-1/2}^{1/2} dx f\left(j + \frac{1}{2} + x\right) \quad (1.124)$$

Nun entwickeln wir die Funktion $f\left(j + \frac{1}{2} + x\right)$ um den Mittelpunkt $x = 0$ des j -ten Intervalls in eine Taylor-Reihe

$$\begin{aligned} f\left(j + \frac{1}{2} + x\right) &= f\left(j + \frac{1}{2}\right) + x f^{(1)}\left(j + \frac{1}{2}\right) + \frac{x^2}{2!} f^{(2)}\left(j + \frac{1}{2}\right) \\ &+ \frac{x^3}{3!} f^{(3)}\left(j + \frac{1}{2}\right) + \frac{x^4}{4!} f^{(4)}\left(j + \frac{1}{2}\right) + \dots \end{aligned} \quad (1.125)$$

Bei der Integration über das j -te Teilintervall liefern die ungeraden Potenzen von x keinen Beitrag:

$$\int_{-1/2}^{1/2} dx f\left(j + \frac{1}{2} + x\right) = f\left(j + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{3!2^2} f^{(2)}\left(j + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{5!2^4} f^{(4)}\left(j + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (1.126)$$

Summation über alle Teilintervalle liefert

$$I_n = \int_n^\infty dx f(x) = \sum_{j=n}^\infty f\left(j + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{3!2^2} \sum_{j=n}^\infty f^{(2)}\left(j + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{5!2^4} \sum_{j=n}^\infty f^{(4)}\left(j + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (1.127)$$

Damit können wir den Wert der gesuchte Reihe S_n für vorgegebenes n jetzt abschätzen zu

$$S_n = I_n - \frac{1}{3!2^2} \sum_{j=n}^\infty f^{(2)}\left(j + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{5!2^4} \sum_{j=n}^\infty f^{(4)}\left(j + \frac{1}{2}\right) - \dots \quad (1.128)$$

Die angestellten Betrachtungen für den Unterschied zwischen dem Integral $\int_n^\infty dx f(x)$ und der Summe $S_n = \sum_{j=n}^\infty f\left(j + \frac{1}{2}\right)$ können anstatt mit der Funktion $f(x)$ ebenso mit den Ableitungen der Funktion $f^{(m)}(x)$ durchgeführt werden:

$$\sum_{j=n}^\infty f\left(j + \frac{1}{2}\right) = \int_n^\infty dx f(x) - \frac{1}{3!2^2} \sum_{j=n}^\infty f^{(2)}\left(j + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{5!2^4} \sum_{j=n}^\infty f^{(4)}\left(j + \frac{1}{2}\right) - \dots \quad (1.129)$$

$$\sum_{j=n}^\infty f^{(2)}\left(j + \frac{1}{2}\right) = \int_n^\infty dx f^{(2)}(x) - \frac{1}{3!2^2} \sum_{j=n}^\infty f^{(4)}\left(j + \frac{1}{2}\right) - \dots$$

$$\sum_{j=n}^\infty f^{(4)}\left(j + \frac{1}{2}\right) = \int_n^\infty dx f^{(4)}(x) - \dots$$

Wir sind hier nur an Termen bis einschließlich der Ordnung $\frac{1}{n^5}$ interessiert, weshalb wir Terme, die von höherer Ordnung sind, nicht betrachtet haben. Also

$$\sum_{j=n}^{\infty} f^{(4)}\left(j + \frac{1}{2}\right) = \int_n^{\infty} dx f^{(4)}(x) = -f^{(3)}(n) \quad (1.130)$$

$$\sum_{j=n}^{\infty} f^{(2)}\left(j + \frac{1}{2}\right) = \int_n^{\infty} dx f^{(2)}(x) - \frac{1}{3!2^2} \sum_{j=n}^{\infty} f^{(4)}\left(j + \frac{1}{2}\right) = -f^{(1)}(n) + \frac{1}{3!2^2} f^{(3)}(n).$$

Schließlich finden wir

$$\begin{aligned} S_n &= \sum_{j=n}^{\infty} f\left(j + \frac{1}{2}\right) = \int_n^{\infty} dx f(x) - \frac{1}{3!2^2} \sum_{j=n}^{\infty} f^{(2)}\left(j + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{5!2^4} \sum_{j=n}^{\infty} f^{(4)}\left(j + \frac{1}{2}\right) \\ &= \int_n^{\infty} dx f(x) - \frac{1}{3!2^2} \left[-f^{(1)}(n) + \frac{1}{3!2^2} f^{(3)}(n)\right] - \frac{1}{5!2^4} \left[-f^{(3)}(n)\right] \quad (1.131) \\ &= \int_n^{\infty} dx f(x) + \frac{1}{3!2^2} f^{(1)}(n) + \left(\frac{1}{5!2^4} - \frac{1}{(3!2^2)^2}\right) f^{(3)}(n) \\ &= \frac{1}{12n} - \frac{1}{360n^3} + \frac{1}{1260n^5} + o\left(\frac{1}{n^7}\right). \end{aligned}$$

Das Ergebnis unserer Betrachtungen ergibt für $n!$ die asymptotische Darstellung

$$n! \simeq \sqrt{2\pi n} \cdot \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot \exp\left(\frac{1}{12n} - \frac{1}{360n^3} + \frac{1}{1260n^5}\right). \quad (1.132)$$

Die Qualität dieser Näherung ist bereits für kleine Werte von n vorzüglich. Für $n = 2$ ist der relative Fehler 3.55×10^{-6} , für $n = 7$ ist der relative Fehler 7.02827×10^{-10} .

1.4.4 Wahrscheinlichkeitsverteilung $W_{\uparrow}(n, N)$

Setzen wir nun die Moivre-Stirling Formel in die Wahrscheinlichkeitsverteilung der magnetischen Momente der Atome auf der Kette ein, so ergibt sich als Approximation

$$\begin{aligned} W_{\uparrow}(n, N) &= \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \quad (1.133) \\ &\simeq \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} \left(\frac{pN}{n}\right)^n \left(\frac{qN}{N-n}\right)^{N-n} \\ &= \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} \left(\frac{n}{pN}\right)^{-n} \left(\frac{N-n}{qN}\right)^{-N+n}. \end{aligned}$$

1 Zentrale Konzepte

Mit ν als Maß für die Abweichung vom Mittelwert $\langle n \rangle = pN$ ergibt sich

$$\begin{aligned} n &= pN + \nu \\ N - n &= qN - \nu. \end{aligned} \quad (1.134)$$

Dann folgt

$$W_{\uparrow}(n, N) \simeq \underbrace{\sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} \left(1 + \frac{\nu}{pN}\right)^{-pN-\nu} \left(1 - \frac{\nu}{qN}\right)^{-qN+\nu}}_{\equiv F_N(\nu, N)}. \quad (1.135)$$

Es ist $F_N(0, N) = 1$. Wir entwickeln jetzt die Funktion $W_{\uparrow}(n, N) = W_{\uparrow}(pN + \nu, N)$ um $\nu = 0$. Da diese für $pN \gg 1$ und $qN \gg 1$ sehr schnell variiert, entwickeln wir den Logarithmus

$$\begin{aligned} \ln F_N(\nu, N) &= (-pN - \nu) \ln \left(1 + \frac{\nu}{pN}\right) + (-qN + \nu) \ln \left(1 - \frac{\nu}{qN}\right) \\ &= \left\{ \begin{aligned} &(-pN - \nu) \left(\frac{\nu}{pN} - \frac{\nu^2}{2p^2N^2} + \frac{\nu^3}{3p^3N^3} - \dots \right) \\ &+ (-qN + \nu) \left(-\frac{\nu}{qN} - \frac{\nu^2}{2q^2N^2} - \frac{\nu^3}{3q^3N^3} - \dots \right) \end{aligned} \right\} \\ &= -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right) \frac{\nu^2}{N} + \frac{1}{6} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{q^2} \right) \frac{\nu^3}{N^2} + \dots (\dots) \frac{\nu^k}{N^{k-1}} \\ &= -\frac{1}{2pq} \frac{\nu^2}{N} + \frac{1}{6} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{q^2} \right) \frac{\nu^3}{N^2} + \dots (\dots) \frac{\nu^k}{N^{k-1}}. \end{aligned} \quad (1.136)$$

Ein nicht trivialer Limes ergibt sich, wenn wir die Abweichung ν vom Mittelwert pN von der Teilchenanzahl N abhängig machen und annehmen

$$\nu \propto \sqrt{N}. \quad (1.137)$$

Dann ist der Term mit $\frac{\nu^2}{N}$ konstant, während die weiteren Terme mit zunehmender Teilchenanzahl N vernachlässigbar klein werden. Wir finden demnach

$$F_N(\nu, N) = \exp \left(-\frac{1}{2pq} \frac{\nu^2}{N} + \dots \right). \quad (1.138)$$

Für den Vorfaktor der Verteilungsfunktion $W_{\uparrow}(n, N)$ ergibt sich entsprechend

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} &= \sqrt{\frac{N}{2(pN + \nu)(qN - \nu)}} \\ &= \sqrt{\frac{N}{2N^2(p + \frac{\nu}{N})(q - \frac{\nu}{N})}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi pqN}} + o\left(\frac{\nu}{N}\right). \end{aligned} \quad (1.139)$$

Als Resultat folgt für $N \gg 1$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\begin{aligned} W_{\uparrow}(n, N) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi pqN}} \exp\left[-\frac{\nu^2}{2pqN}\right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi pqN}} \exp\left[-\frac{(n - Np)^2}{2pqN}\right]. \end{aligned} \quad (1.140)$$

Diese entspricht einer Gauß-Verteilung

$$W_{\uparrow}(n, N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(n - \langle n \rangle)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (1.141)$$

um den Erwartungswert $\langle n \rangle = Np$ mit einer Varianz σ ,

$$\sigma^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = pqN. \quad (1.142)$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $W_{\uparrow}(n, N)$ ist demnach für $qN \gg 1$ und $pN \gg 1$ als Gauß-Verteilung durch nur zwei Parameter, nämlich Erwartungswert $\langle n \rangle$ und Varianz σ , vollständig festgelegt.

1.4.5 Zentraler Grenzwertsatz

Wir zeigen nun ganz allgemein, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung eines Signals, welches aus statistisch unabhängigen Größen additiv zusammengesetzt wird, (fast) immer zu einer Gaußkurve führt. Dazu betrachten wir (eine fast) beliebige Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(a)$ einer Observablen \hat{A} dafür, als Messgröße für den Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle_{\hat{\rho}}$ den Wert a zu liefern:

$$w(a) = \text{Tr}\left[\hat{\rho} \delta(a\hat{1} - \hat{A})\right]. \quad (1.143)$$

Dieser Verteilung ordnen wir eine sogenannte charakteristische Funktion zu, die als Fouriertransformierte von $w(a)$ gebildet wird

$$\chi(q) = \int_{-\infty}^{\infty} da e^{iqa} w(a). \quad (1.144)$$

1 Zentrale Konzepte

Da die Wahrscheinlichkeitsverteilung auf 1 normiert ist, gilt

$$\lim_{q \rightarrow 0} \chi(q) = 1. \quad (1.145)$$

Mit der inversen Fouriertransformation folgt die Darstellung der Wahrscheinlichkeitsverteilung durch ihre charakteristische Funktion

$$w(a) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{-iqa} \chi(q). \quad (1.146)$$

Die charakteristische Funktion erlaubt es, die Momente der Verteilung

$$\langle a^n \rangle_w = \int_{-\infty}^{\infty} da w(a) a^n \quad (1.147)$$

durch entsprechende Ableitungen der charakteristischen Funktion darzustellen:

$$\langle a^n \rangle_w = (-i)^n \left[\frac{d^n}{dq^n} \chi(q) \right]_{q=0}. \quad (1.148)$$

Dieses ist leicht einzusehen, denn einerseits gilt nach Taylor

$$\chi(q) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{q^n}{n!} \left[\frac{d^n}{dq^n} \chi(q) \right]_{q=0}. \quad (1.149)$$

Andererseits ergibt eine Reihenentwicklung der Exponentialfunktion

$$\begin{aligned} \chi(q) &= \int_{-\infty}^{\infty} da w(a) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(iq)^n}{n!} a^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(iq)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} da w(a) a^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{q^n}{n!} i^n \langle a^n \rangle_w. \end{aligned} \quad (1.150)$$

Über die Reihenentwicklung des Logarithmus der charakteristischen Funktion $\chi(q)$ werden die sog. Kumulanten C_m der Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(a)$ definiert

$$\ln \chi(q) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{q^m}{m!} i^m C_m. \quad (1.151)$$

Wir geben hier die ersten vier Kumulanten der Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(a)$ an

$$\begin{aligned}
 C_1 &= \langle a \rangle_w & (1.152) \\
 C_2 &= \langle a^2 \rangle_w - \langle a \rangle_w^2 = \sigma_w^2 \\
 C_3 &= \langle a^3 \rangle_w - 3 \langle a^2 \rangle_w \langle a \rangle_w + 2 \langle a \rangle_w^3 \\
 C_4 &= \langle a^4 \rangle_w - 4 \langle a^3 \rangle_w \langle a \rangle_w - 3 \langle a^2 \rangle_w^2 + 12 \langle a^2 \rangle_w \langle a \rangle_w^2 - 6 \langle a \rangle_w^4.
 \end{aligned}$$

Es ist offensichtlich, dass durch einen Koordinatenwechsel

$$a \rightarrow a - \langle a \rangle_w \quad (1.153)$$

der Erwartungswert der Verteilung $w(a)$ immer auf den Wert Null gesetzt werden kann, d.h. $C_1 = 0$.

Wir betrachten jetzt zufällig verteilte Größen a_1, \dots, a_n mit Wahrscheinlichkeiten $w(a_j)$. Von Interesse ist die charakteristische Funktion des (speziell normierten) Summensignals

$$y = \frac{a_1 + \dots + a_N}{\sqrt{N}}. \quad (1.154)$$

Das arithmetische Mittel der Größen a_j ist dann

$$S = \frac{y}{\sqrt{N}} = \frac{a_1 + \dots + a_N}{N}. \quad (1.155)$$

Wie sieht die Wahrscheinlichkeitsverteilung $w_s(y)$ für so ein speziell normiertes Summensignal aus?

$$w_s(y) = \int_{-\infty}^{\infty} da_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} da_N \delta\left(y - \frac{a_1 + \dots + a_N}{\sqrt{N}}\right) w(a_1) \dots w(a_N).$$

Diese Verteilung ist auf Eins normiert, da die Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(a)$ für das Einzelsignal bereits auf Eins normiert ist:

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} dy w_s(y) &= \int_{-\infty}^{\infty} da_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} da_N \int_{-\infty}^{\infty} dy \delta\left(y - \frac{a_1 + \dots + a_N}{\sqrt{N}}\right) w(a_1) \dots w(a_N) \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} da_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} da_N w(a_1) \dots w(a_N) & (1.156) \\
 &= \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} da_1 w(a_1)}_{=1} \dots \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} da_N w(a_N)}_{=1} \\
 &= 1.
 \end{aligned}$$

1 Zentrale Konzepte

Wir berechnen nun die charakteristische Funktion der Verteilungsfunktion $w_s(y)$ des betrachteten Summensignals

$$\begin{aligned}
 \chi_s(q) &= \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{iqy} w_s(y) & (1.157) \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{iqy} \int_{-\infty}^{\infty} da_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} da_N \delta\left(y - \frac{a_1 + \dots + a_N}{\sqrt{N}}\right) w(a_1) \dots w(a_N) \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} da_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} da_N e^{iq \frac{a_1 + \dots + a_N}{\sqrt{N}}} w(a_1) \dots w(a_N) \\
 &= \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} da_1 e^{i \frac{q}{\sqrt{N}} a_1} w(a_1)}_{=\chi_A\left(\frac{q}{\sqrt{N}}\right)} \dots \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} da_N e^{i \frac{q}{\sqrt{N}} a_N} w(a_N)}_{=\chi_A\left(\frac{q}{\sqrt{N}}\right)} \\
 &= \left[\chi\left(\frac{q}{\sqrt{N}}\right) \right]^N.
 \end{aligned}$$

Bilden wir den Logarithmus, so erhalten wir die Kumulantenentwicklung der charakteristischen Funktion $\chi_s(q)$, die der Verteilung $w_s(y)$ des Summensignals zugeordnet ist, nun ausgedrückt durch die Kumulantenentwicklung der charakteristischen Funktion $\chi(q)$, die der Verteilung $w(a)$ des Einzelsignals zugeordnet ist:

$$\begin{aligned}
 \ln \chi_s(q) &= N \ln \left[\chi\left(\frac{q}{\sqrt{N}}\right) \right] & (1.158) \\
 &= N \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{q}{\sqrt{N}}\right)^m i^m \frac{C_m}{m!}.
 \end{aligned}$$

Setzen wir $C_1 = 0$ (was aufgrund der obigen Bemerkung über einen Koordinatenwechsel, siehe (1.153), immer erlaubt ist), so beginnt die Reihe mit $m = 2$:

$$\ln \chi_s(q) = \sum_{m=2}^{\infty} \frac{q^m}{m!} N^{1-\frac{m}{2}} i^m C_m. \quad (1.159)$$

Der erste Term der Reihe, $m = 2$, ist demnach unabhängig von der Anzahl N der Summanden, die restlichen Terme $m = 3, 4, \dots$ werden bei großem N vernachlässigbar klein. Damit folgt für $N \gg 1$

$$\ln \chi_s(q) = -\frac{q^2}{2} C_2 - i \frac{q^3}{6\sqrt{N}} C_3 + \dots \quad (1.160)$$

Im Limes $N \rightarrow \infty$ mit $C_2 = \langle a^2 \rangle_w - \langle a \rangle_w^2 = \sigma_w^2$ ergibt sich jetzt die gesuchte Verteilungsfunktion $w_s(y)$ des Summensignals $y_N = \frac{x_1 + \dots + x_N}{\sqrt{N}}$ als die inverse Fouriertransformation der charakteristischen Funktion $\chi_s(q)$:

$$\begin{aligned}
 w_s(y) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{-iqy} \chi_s(q) & (1.161) \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{-iqy} e^{-\frac{q^2}{2}\sigma_w^2} \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{-\left(\frac{q\sigma}{\sqrt{2}} + \frac{iy}{\sqrt{2}\sigma_w}\right)^2 - \frac{y^2}{2\sigma_w^2}} \\
 &= e^{-\frac{y^2}{2\sigma_w^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{-\left(\frac{q\sigma}{\sqrt{2}} + \frac{iy}{\sqrt{2}\sigma_w}\right)^2} \\
 &= e^{-\frac{y^2}{2\sigma_w^2}} \frac{1}{2\pi} \underbrace{\sqrt{2}}_{=\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-k^2} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_w^2}} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_w^2}\right).
 \end{aligned}$$

Die Verteilungsfunktion $w_s(y)$ des Summensignals y_N ist demnach eine Gaußverteilung, obgleich die Verteilungsfunktion $w(a)$ der einzelnen Messwerte a_j der Observablen \hat{A} nicht näher als eine besondere Verteilung spezifiziert ist. Vorausgesetzt wurde lediglich, daß das erste und das zweite Moment der Verteilung $w(a)$ existieren sollen.

Abschließend geben wir noch eine für die Praxis nützliche Formulierung des zentralen Grenzwertsatzes, und betrachten dazu anstelle von y die Variable

$$S - S_N = \frac{y}{\sqrt{N}} \quad (1.162)$$

zur Beschreibung der Abweichung vom Erwartungswert des arithmetischen Mittels

$$\begin{aligned}
 S_N &= \left\langle \frac{a_1 + \dots + a_N}{N} \right\rangle_w & (1.163) \\
 S &= \frac{a_1 + \dots + a_N}{N}
 \end{aligned}$$

der statistisch unabhängigen Zufallsvariablen (mögliche Messwerte) a_j . Die zugeordnete Verteilungsfunktion

$$W(S) = \sqrt{\frac{N}{2\pi\sigma_w^2}} \exp\left[-\frac{N(S - S_N)^2}{2\sigma_w^2}\right] \quad (1.164)$$

1 Zentrale Konzepte

ergibt sich aus der Gleichheit der Wahrscheinlichkeiten für die betreffenden Teilintervalle der Länge dy bzw. dS :

$$W(S)dS = w_s(y)dy. \quad (1.165)$$

Dann gilt (für $N \gg 1$ mit exponentiell kleinem Fehler) *gleichmäßig* in jedem Intervall $[u, v] \subset \mathbb{R}$ für die Wahrscheinlichkeit P , dass das Summensignal (arithmetischer Mittelwert) S vom Erwartungswert S_N abweicht, die Darstellung

$$P = P(u \leq S - S_N \leq v) = \int_u^v dz W(z). \quad (1.166)$$

Der (arithmetische) Mittelwert S einer großen Anzahl N von statistisch unabhängigen Messwerten a_j einer Observablen \hat{A} sind demnach universell gemäß einer Gaußkurve verteilt

$$W(S) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_N^2}} \exp\left[-\frac{(S - S_N)^2}{2\sigma_N^2}\right], \quad (1.167)$$

mit dem Zentrum der Verteilung beim Erwartungswert $\langle S \rangle_W = S_N$ und einer Varianz (Halbwertsbreite)

$$\sigma_N = \frac{\sigma_w}{\sqrt{N}}, \quad (1.168)$$

die im Vergleich zur Varianz σ_w der Verteilung $w(a)$ einer Einzelmessung für eine große Anzahl von Summanden $N \gg 1$ um den Faktor $\frac{1}{\sqrt{N}}$ deutlich verkleinert ist.

1.4.6 Gesetz der großen Zahlen.

Wir betrachten die Varianz σ_w einer Verteilungsfunktion $w(a)$ und schreiben

$$\begin{aligned} \sigma_w^2 &= \langle a^2 \rangle_w - \langle a \rangle_w^2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} da w(a) (a - \langle a \rangle_w)^2. \end{aligned} \quad (1.169)$$

Ein Intervall der Breite $2L > 0$ um den Mittelwert wird jetzt bei der Integration ausgespart. Der Integrand ist positiv, daher

$$\sigma_w^2 \geq \int_{-\infty}^{\langle a \rangle_w - L} da w(a) (a - \langle a \rangle_w)^2 + \int_{\langle a \rangle_w + L}^{\infty} da w(a) (a - \langle a \rangle_w)^2. \quad (1.170)$$

Offensichtlich gilt für beide Integrationsgebiete

$$(a - \langle a \rangle_w)^2 \geq L^2. \quad (1.171)$$

Somit schätzen wir ab

$$\sigma_w^2 \geq L^2 \left[\int_{-\infty}^{\langle a \rangle_w - L} da w(a) + \int_{\langle a \rangle_w + L}^{\infty} da w(a) \right]. \quad (1.172)$$

Die Integrale in der Klammer geben die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass $|a - \langle a \rangle_w|$ um mehr als L vom Erwartungswert $\langle a \rangle_w$ abweicht. Diese Wahrscheinlichkeit bezeichnen wir mit $P_w(|a - \langle a \rangle_w| > L)$. Nach dem Gesagten gilt

$$P_w(|a - \langle a \rangle_w| > L) \leq \frac{\sigma_w^2}{L^2}. \quad (1.173)$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass $|a - \langle a \rangle_w| > L$ wird, nimmt also mit wachsendem Abstand L proportional zu $\frac{1}{L^2}$ ab.

Betrachte jetzt das Summensignal $S = \frac{a_1 + \dots + a_N}{N}$ wobei die Zufallsvariable a_j das j -te Messergebnis für den Erwartungswert $\langle a \rangle_w$ einer Observablen \hat{A} sein soll. Dann gilt, da ja aufgrund des zentralen Grenzwertsatzes die Verteilung $W(S)$ eines Summensignals S für $N \gg 1$ eine Gaußkurve mit Varianz σ_N^2 ist, aufgrund der eben vorgetragenen Argumentation die Abschätzung

$$P_W(|S - S_N| > L) \leq \frac{\sigma_N^2}{L^2}. \quad (1.174)$$

Aber nach dem zentralen Grenzwertsatz ist $\sigma_N = \frac{\sigma_w}{\sqrt{N}}$, also folgt

$$P_W(|S - S_N| > L) \leq \frac{\sigma_w^2}{NL^2}. \quad (1.175)$$

Für $N \gg 1$ und $\sigma_w < \infty$ wird die obere Schranke beliebig klein

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P_W(|S - S_N| > L) = 0. \quad (1.176)$$

Der Mittelwert vieler unabhängiger Zufallsereignisse nähert sich mit wachsender Anzahl N von Zufallsereignissen seinem Erwartungswert immer weiter an. Diese statistische Gesetzmäßigkeit nennt sich „Das Gesetz der großen Zahlen“.

Beispiel: Beim Wurf einer Münze existieren die Zufallsereignisse „Kopf“ oder „Zahl“. Die Wahrscheinlichkeit z.B. für das Ereignis „Zahl“ liegt dann bei 50%. Je öfter die Münze geworfen wird, desto eher tritt bei 50% aller Würfe tatsächlich das Ereignis „Zahl“ ein. Wird die Münze beispielsweise 10^5 -mal geworfen, so ist eine Abweichung von 50% nur noch bei den hinteren Dezimalstellen nach dem Komma festzustellen.

2 Mikrokkanonisches Ensemble

2.1 Vorbetrachtung

Wir betrachten ein Vielteilchensystem mit Energie E bestehend aus einer Anzahl N von identischen Atomen in einem Volumen V . Für die Eigenzustände $|\Psi_n\rangle$ des Hamilton-Operators \hat{H} des Systems gilt

$$\begin{aligned}\hat{H}|\Psi_n\rangle &= E_n|\Psi_n\rangle \\ \langle\Psi_n|\Psi_{n'}\rangle &= \delta_{n,n'} \\ \sum_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n| &= \hat{1}.\end{aligned}\tag{2.1}$$

Der statistische Operator $\hat{\rho}_{MK}$ des mikrokkanonischen Ensemble umfasst eine Teilmenge aller Zustände $|\Psi_n\rangle$ aus dem Hilbertraum mit der Eigenschaft, dass die den $|\Psi_n\rangle$ zugeordneten Eigenwerte E_n von \hat{H} in einem kleinen Intervall um den vorgegebenen(!) makroskopischen Energiewert E liegen sollen:

$$E - \Delta < E_n < E.\tag{2.2}$$

Dabei ist die Breite der betrachteten Energieschale Δ einerseits groß im Vergleich zur mittleren Energie eines Atoms,

$$\varepsilon_A = \frac{E}{N},\tag{2.3}$$

aber andererseits sehr klein gegenüber der gesamten Energie E des Systems:

$$\varepsilon_A \ll \Delta \ll E.\tag{2.4}$$

Im mikrokkanonischen Ensemble herrscht nun gewissermaßen *Demokratie* unter den Zuständen in der betrachteten Energieschale, denn jeder solche Zustand wird gleich gewichtet

$$\hat{\rho}_{MK} = \hat{\rho}_{MK}(E, N, V) = \frac{1}{Z_{MK}(E, N, V)} \sum_{E-\Delta < E_n < E} |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|.\tag{2.5}$$

2 Mikrokanonisches Ensemble

Der Normierungsfaktor Z_{MK} wird aus der Forderung $\text{Tr}(\hat{\rho}_{MK}) = 1$ bestimmt zu

$$Z_{MK}(E, N, V) = \sum_{E-\Delta < E_n < E} 1, \quad (2.6)$$

d.h. Z_{MK} zählt die Anzahl der Zustände $|\Psi_n\rangle$ mit Eigenwert E_n in der Energieschale

$$E - \Delta < E_n < E. \quad (2.7)$$

Für die Rechnungen ist es vorteilhaft, zunächst *alle* Zustände zu zählen, deren Eigenwerte E_n kleiner sind als E . Mit der Heaviside Distribution

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{für } x > 0, \\ \frac{1}{2} & \text{für } x = 0, \\ 0 & \text{für } x < 0 \end{cases} \quad (2.8)$$

definieren wir die Zählfunktion

$$\Omega_{MK}(E, N, V) = \sum_{E_n} \Theta(E - E_n), \quad (2.9)$$

welche die Anzahl aller Eigenzustände $|\Psi_n\rangle$ mit Energie-Eigenwert $E_n \leq E$ zählt. Dann folgt sofort

$$Z_{MK}(E, N, V) = \Omega_{MK}(E, N, V) - \Omega_{MK}(E - \Delta, N, V). \quad (2.10)$$

Wir schreiben jetzt

$$\begin{aligned} \sum_{E-\Delta < E_n < E} |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n| &= \sum_{E_n} [\Theta(E - E_n) - \Theta(E - \Delta - E_n)] |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n| \quad (2.11) \\ &= [\hat{\Theta}(E \cdot \hat{1} - \hat{H}) - \hat{\Theta}((E - \Delta) \cdot \hat{1} - \hat{H})] \underbrace{\sum_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|}_{=\hat{1}} \\ &= \hat{\Theta}(E \cdot \hat{1} - \hat{H}) - \hat{\Theta}((E - \Delta) \cdot \hat{1} - \hat{H}). \end{aligned}$$

Es folgt eine von der ursprünglichen Basis der Zustände $|\Psi_n\rangle$ unabhängige Darstellung des statistischen Operators für das mikrokanonische Ensemble

$$\hat{\rho}_{MK}(E, N, V) = \frac{1}{Z_{MK}(E, N, V)} [\hat{\Theta}(E \cdot \hat{1} - \hat{H}) - \hat{\Theta}((E - \Delta) \cdot \hat{1} - \hat{H})] \quad (2.12)$$

$$Z_{MK}(E, N, V) = \text{Tr} [\hat{\Theta}(E \cdot \hat{1} - \hat{H}) - \hat{\Theta}((E - \Delta) \cdot \hat{1} - \hat{H})].$$

Formal kann man wegen $\Delta \ll E$ die Differenz der Stufenfunktionen (unter einem Integral und angewendet auf eine Testfunktion) mit Hilfe der Dirac Delta-Distribution

$$\frac{d}{dx} \Theta(x) = \delta(x) \quad (2.13)$$

auch äquivalent umschreiben zu

$$\hat{\Theta}(E \cdot \hat{1} - \hat{H}) - \hat{\Theta}((E - \Delta) \cdot \hat{1} - \hat{H}) = \Delta \cdot \hat{\delta}(E \cdot \hat{1} - \hat{H}) + o(\Delta^2). \quad (2.14)$$

Damit folgt für $\Delta \ll E$ eine für die Durchführung von Rechnungen besser geeignete Darstellung für den statistischen Operator des mikrokanonischen Ensembles zu

$$\hat{\rho}_{MK}(E, N, V) = \frac{\hat{\delta}(E \cdot \hat{1} - \hat{H})}{\text{Tr}[\hat{\delta}(E \cdot \hat{1} - \hat{H})]}. \quad (2.15)$$

Die Berechnung der Zustandsdichte

$$\omega_{MK}(E, N, V) = \text{Tr}[\hat{\delta}(E \cdot \hat{1} - \hat{H})] = \frac{d}{dE} \text{Tr}[\hat{\Theta}(E \cdot \hat{1} - \hat{H})] \quad (2.16)$$

ist ein zentrales Problem der statistischen Physik, wie wir noch an einer Reihe verschiedener Beispiele sehen werden.

2.2 Ununterscheidbare Teilchen im Kasten

Bevor wir uns mit der Berechnung der mikrokanonischen Zustandsdichte für wechselwirkende Systemen befassen, untersuchen wir zuerst ein einfaches System *ohne* Wechselwirkung, nämlich das einatomige ideale Gas in einem Volumen V , bestehend aus N *ununterscheidbaren* Atomen der Masse m_A mit Spin $\hbar s$. Der Hamilton-Operator eines einatomigen idealen Gases im äußeren magnetischen Induktionsfeld besteht dann aus der kinetischen Energie und dem Zeeman-Term

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{2m_A} \sum_{a \in \{x,y,z\}} \hat{p}_a^{(j)} \hat{p}_a^{(j)} \hat{1}_S^{(j)} + g\mu_B \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}^{(j)} \right] \quad (2.17)$$

$$\hat{p}_a^{(j)} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r_a^{(j)}}. \quad (2.18)$$

Wir wollen der Einfachheit halber voraussetzen, dass sich das Gas in einem Kasten (Würfel) mit Kantenlänge L befindet, also $|V| = L^3$. Die Eigenzustände zum Hamilton-Operator \hat{H} sind N -Teilchen-Wellenfunktionen

$$\Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}), \quad (2.19)$$

2 Mikrokanonisches Ensemble

die aus den Eigenfunktionen $\phi_{\mathbf{m},s_z}(\mathbf{r})$ des Hamilton-Operators zum Eigenwert $\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}$ für ein Teilchen ($N = 1$) im Kasten zusammengesetzt sind:

$$\left(\frac{1}{2m_A} \sum_{a \in \{x,y,z\}} \hat{p}_a \hat{p}_a \hat{1}_S + g\mu_B \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} \right) \phi_{\mathbf{m},s_z}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{m},s_z} \phi_{\mathbf{m},s_z}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

$$\left[\hat{S}_a, \hat{S}_b \right]_- = \varepsilon_{abc} \hat{S}_c$$

$$\hat{1}_S \equiv \text{Einheitsmatrix zum Spin } S.$$

Dirichlet-Randbedingungen zu erfüllen bedeutet, dass $\phi_{\mathbf{m},s_z}(\mathbf{r})$ auf der Oberfläche ∂V des Volumens V den Wert Null annimmt. Im Fall unseres Kastens mit Kantenlänge L ist das gleichbedeutend mit der Forderung

$$a \in \{x, y, z\} \quad (2.21)$$

$$\left[\phi_{\mathbf{m},s_z}(\mathbf{r}) \right]_{r_a=0} = 0 = \left[\phi_{\mathbf{m},s_z}(\mathbf{r}) \right]_{r_a=L}.$$

Die möglichen Eigenfunktionen $\phi_{\mathbf{m},s_z}(\mathbf{r})$ und Eigenwerte $\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}$ des Schrödinger-Eigenwertproblems (2.20), die zugleich die Randbedingungen (2.21) erfüllen, lauten dann für ein konstantes magnetisches Induktionsfeld $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$:

$$0 \leq r_a \leq L \quad (2.22)$$

$$\phi_{\mathbf{m},s_z}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} m_x r_x\right) \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} m_y r_y\right) \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} m_z r_z\right) \cdot |s, s_z\rangle$$

$$\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} = \frac{\hbar^2}{2m_A} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) + g\mu_B B \hbar s_z$$

$$m_a \in \mathbb{N} \equiv \{1, 2, 3, \dots\} \text{ für } a \in \{x, y, z\}$$

$$\left(\sum_{a \in \{x,y,z\}} \hat{S}_a \hat{S}_a \right) |s, s_z\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, s_z\rangle \text{ mit } s \in \mathbb{N}_0/2$$

$$\hat{S}_z |s, s_z\rangle = \hbar s_z |s, s_z\rangle \text{ mit } s_z \in \{-s, -s+1, \dots, s-1, s\}.$$

Durch die Theorie der Fourier-Reihen ist gesichert, dass die Gesamtheit der Eigenfunktionen $\phi_{\mathbf{m},s_z}(\mathbf{r})$ zu allen möglichen Wellenzahlvektoren $\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(m_x, m_y, m_z)$ ein VONS bilden

$$\int_V d^3r \phi_{\mathbf{m},s_z}^\dagger(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{m}',s'_z}(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{m},\mathbf{m}'} \delta_{s_z,s'_z} \quad (2.23)$$

$$\sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m}} \phi_{\mathbf{m},s_z}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{m},s_z}^\dagger(\mathbf{r}') = \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \hat{1}_S.$$

Ein Eigenzustand des N -Teilchenproblems zum Eigenwert E_n kann als (Tensor-) Produkt-Wellenfunktion dargestellt werden

$$\Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}) = \phi_{\mathbf{n}^{(1)}}(\mathbf{r}^{(1)}) \cdot \phi_{\mathbf{n}^{(2)}}(\mathbf{r}^{(2)}) \cdots \phi_{\mathbf{n}^{(N)}}(\mathbf{r}^{(N)}). \quad (2.24)$$

Hier ist $\{n\}$ ein Multi-Index der Länge $(3 + 1)N$

$$\begin{aligned} \{n\} &= \{\mathbf{n}^{(1)}, \mathbf{n}^{(2)}, \dots, \mathbf{n}^{(N)}\} \\ j &= 1, 2, \dots, N. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Die Einteilchen-Quantenzahlen $\mathbf{n}^{(j)}$ für das j -te Teilchen sind zusammengesetzt aus den Modenindizes $m_a^{(j)}$ zum Abzählen der Wellenzahlen des Teilchens und seiner Spin-Quantenzahl $s_z^{(j)}$, also

$$\begin{aligned} \mathbf{n}^{(j)} &= \left(m_x^{(j)}, m_y^{(j)}, m_z^{(j)}, s_z^{(j)} \right) \\ m_a^{(j)} &\in \mathbb{N} \text{ für } a \in \{x, y, z\} \\ s_z^{(j)} &\in \{-s, -s + 1, \dots, s - 1, s\}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Jeder möglichen Folge $\{n\}$ entspricht ein Vielteilchen-Eigenzustand $\Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})$, siehe (2.24). Der diesem Eigenzustand $\Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})$ zugeordnete Eigenwert $E_{\{n\}}$ ist die Summe der Einteilchen-Eigenwerte $\varepsilon_{\mathbf{n}^{(j)}}$

$$\begin{aligned} \hat{H} \Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}) &= E_{\{n\}} \Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}) \\ E_{\{n\}} &= \varepsilon_{\mathbf{n}^{(1)}} + \varepsilon_{\mathbf{n}^{(2)}} + \dots + \varepsilon_{\mathbf{n}^{(N)}}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Die Eigenzustände (2.24) zum Hamilton-Operator \hat{H} sind in der angegebenen Form leider unphysikalisch, da sie nicht dem Axiom des Pauli-Prinzips genügen.

2.3 Pauli-Prinzip

Das *Pauli-Prinzip* ist ein fundamentales Axiom der Quantenphysik zur Beschreibung von Vielteilchensystemen. Es besagt, dass jede Lösung der Schrödingergleichung für $N > 1$ identische (ununterscheidbare) Teilchen mit *ganzzahligem* Spin $\hbar s$ mit $s = 0, 1, 2, \dots$ notwendig *symmetrisch* unter Austausch der Positionen $\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}$ der Teilchen ist. Jede Lösung der Schrödingergleichung für $N > 1$ identische Teilchen mit *halbzahligem* Spin $\hbar s$ mit $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ ist notwendig *antisymmetrisch* unter Austausch der Positionen $\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}$ der Teilchen.

Man spricht im Fall einer symmetrischen Vielteilchenwellenfunktion von *Bosonen*, im Fall einer antisymmetrischen Wellenfunktion von *Fermionen*. Das *Pauli-Prinzip* ist nach dem Nobelpreisträger Wolfgang Pauli benannt, der für seinen Scharfsinn auf allen Gebieten der Physik berühmt war.

Der Nobelpreisträger Richard Feynman bemerkt dazu in seinen „**Lectures of Physics**“, Band III: „*An explanation has been worked out by Wolfgang Pauli from complicated arguments from quantum field theory and relativity. He has shown that the two must necessarily go together, but we have not been able to find a way to reproduce his arguments on an elementary level. It appears to be one of the few places in physics where there is a rule which can be stated very simply, but for which no one has found a simple and easy explanation. This probably means that we do not have a complete understanding of the fundamental principle involved. For the moment, you will just have to take it as one of the rules of the world.*“

Unsere (mathematisch korrekten) Eigenfunktionen $\Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})$ zum Hamilton-Operator \hat{H} für N ununterscheidbare Atome mit Masse m_A und Spin $\hbar s$ müssen demnach noch symmetrisiert bzw. antisymmetrisiert werden, je nachdem ob die Teilchen Bosonen oder Fermionen sind. Dazu ist es erforderlich, alle möglichen Vertauschungen (Permutationen) der Teilchenpositionen $\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}$ zu betrachten.

Sei S_N die sog. symmetrische Gruppe, die aus allen Permutationen P_l einer Menge von N Elementen besteht, z.B. $\{1, 2, 3, \dots, N\}$. Die Gruppenmultiplikation ist die Hintereinanderausführung von Permutationen. Die Gruppe S_N enthält insgesamt $N!$ verschiedene Permutationen P_l . Zum Beispiel für $N = 3$ gibt es $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 = 6$ Permutationen der Objektmenge $\{1, 2, 3\}$:

$$\begin{aligned} P_1 &= \begin{pmatrix} 1, 2, 3 \\ 1, 2, 3 \end{pmatrix}, & P_2 &= \begin{pmatrix} 1, 2, 3 \\ 1, 3, 2 \end{pmatrix}, & P_3 &= \begin{pmatrix} 1, 2, 3 \\ 2, 1, 3 \end{pmatrix}, \\ P_4 &= \begin{pmatrix} 1, 2, 3 \\ 2, 3, 1 \end{pmatrix}, & P_5 &= \begin{pmatrix} 1, 2, 3 \\ 3, 1, 2 \end{pmatrix}, & P_6 &= \begin{pmatrix} 1, 2, 3 \\ 3, 2, 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Man schreibt auch

$$\begin{aligned} P_l &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ P_l(1) & P_l(2) & P_l(3) \end{pmatrix} \\ l &\in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Im Beispiel ist die Permutation P_1 die Identität, also das Einselement der Gruppe S_3 . Die Anzahl der Elemente der Gruppe S_N ist durch die Zahl $N!$ gegeben, wächst demnach extrem stark an. Erwähnt sei noch, dass jede der $N!$ Permutationen $P_l \in S_N$ als Produkt von aufeinander folgenden Transpositionen (das sind Zweier-Vertauschungen) darstellbar ist.

Die Vielteilchenwellenfunktion

$$\Phi_{\{n\}}^{(B)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P_l \in S_N} \Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{[P_l(1)]}, \mathbf{r}^{[P_l(2)]}, \dots, \mathbf{r}^{[P_l(N)]}) \quad (2.30)$$

ist offensichtlich *symmetrisch* unter Austausch zweier Teilchenpositionen $\mathbf{r}^{(j)}$ und $\mathbf{r}^{(j')}$ und genügt somit der Symmetrieforderung des Pauli Prinzips für *Bosonen*. Hier bezeichnet $\Phi_{\{n\}}$ das in (2.24) definierte Produkt von Einteilchen-Wellenfunktionen.

Jede Permutation $P_l \in S_N$ kann als Produkt von *Zweierzyklen* dargestellt werden. Ein Zweierzyklus ist eine Permutation, die genau zwei Elemente vertauscht, während die übrigen $N - 2$ Elemente unverändert bleiben. Eine Permutation P_l heißt *gerade*, wenn sie aus einer geraden Anzahl von Zweierzyklen zusammengesetzt ist. Sie heißt *ungerade*, wenn sie aus einer ungeraden Anzahl von Zweierzyklen besteht. Man definiert als Signatur einer Permutation die Zahl

$$\text{sgn}(P_l) = \begin{cases} 1 & \text{für } P_l \text{ gerade,} \\ -1 & \text{für } P_l \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (2.31)$$

Man überzeugt sich leicht, dass gilt

$$\begin{aligned} \text{sgn}(P_l) &= \text{sgn}(P_l^{-1}) \\ \text{sgn}(P_l)\text{sgn}(Q_l) &= \text{sgn}(P_l \circ Q_l) \\ P_l, Q_l &\in S_N. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Nach dem Gesagten ist die Vielteilchenwellenfunktion

$$\Phi_{\{n\}}^{(F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P_l \in S_N} \text{sgn}(P_l) \Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{[P_l(1)]}, \mathbf{r}^{[P_l(2)]}, \dots, \mathbf{r}^{[P_l(N)]}) \quad (2.33)$$

antisymmetrisch unter Austausch zweier Teilchenpositionen $\mathbf{r}^{(j)}$ und $\mathbf{r}^{(j')}$ und genügt somit der Symmetrieforderung des Pauli Prinzips für *Fermionen*.

Zur Vereinheitlichung der Schreibweise für Bosonen und Fermionen schreiben wir

$$\begin{aligned} \delta_{P_l}^{(B)} &= 1 \\ \delta_{P_l}^{(F)} &= \text{sgn}(P_l). \end{aligned} \quad (2.34)$$

Somit

$$\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P_l \in S_N} \delta_{P_l}^{(B,F)} \Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{[P_l(1)]}, \mathbf{r}^{[P_l(2)]}, \dots, \mathbf{r}^{[P_l(N)]}). \quad (2.35)$$

2 Mikrokanonisches Ensemble

Da der Hamilton-Operator \hat{H} in (2.17) invariant unter Vertauschen der Reihenfolge der Teilchenlabel $j \in \{1, 2, \dots, N\}$ ist, gilt natürlich

$$\begin{aligned}
 & \hat{H} \Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{[P_1(1)]}, \mathbf{r}^{[P_1(2)]}, \dots, \mathbf{r}^{[P_1(N)]}) \\
 &= \hat{H} \phi_{\mathbf{n}^{(1)}}(\mathbf{r}^{[P_1(1)]}) \cdot \phi_{\mathbf{n}^{(2)}}(\mathbf{r}^{[P_1(2)]}) \dots \phi_{\mathbf{n}^{(N)}}(\mathbf{r}^{[P_1(N)]}) \\
 &= (\varepsilon_{\mathbf{n}^{[P_1(1)]}} + \varepsilon_{\mathbf{n}^{[P_1(2)]}} + \dots + \varepsilon_{\mathbf{n}^{[P_1(N)]}}) \phi_{\mathbf{n}^{(1)}}(\mathbf{r}^{[P_1(1)]}) \cdot \phi_{\mathbf{n}^{(2)}}(\mathbf{r}^{[P_1(2)]}) \dots \phi_{\mathbf{n}^{(N)}}(\mathbf{r}^{[P_1(N)]}) \\
 &= (\varepsilon_{\mathbf{n}^{[P_1(1)]}} + \varepsilon_{\mathbf{n}^{[P_1(2)]}} + \dots + \varepsilon_{\mathbf{n}^{[P_1(N)]}}) \Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{[P_1(1)]}, \mathbf{r}^{[P_1(2)]}, \dots, \mathbf{r}^{[P_1(N)]}).
 \end{aligned} \tag{2.36}$$

Eine Summe ist invariant unter einer Permutation der Summanden, also

$$\varepsilon_{\mathbf{n}^{[P_1(1)]}} + \varepsilon_{\mathbf{n}^{[P_1(2)]}} + \dots + \varepsilon_{\mathbf{n}^{[P_1(N)]}} = \varepsilon_{\mathbf{n}^{(1)}} + \varepsilon_{\mathbf{n}^{(2)}} + \dots + \varepsilon_{\mathbf{n}^{(N)}} = E_{\{n\}}. \tag{2.37}$$

Somit

$$\begin{aligned}
 & \hat{H} \Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P_1 \in \mathcal{S}_N} \delta_{P_1}^{(B,F)} \hat{H} \Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{[P_1(1)]}, \mathbf{r}^{[P_1(2)]}, \dots, \mathbf{r}^{[P_1(N)]}) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P_1 \in \mathcal{S}_N} \delta_{P_1}^{(B,F)} E_{\{n\}} \Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{[P_1(1)]}, \mathbf{r}^{[P_1(2)]}, \dots, \mathbf{r}^{[P_1(N)]}) \\
 &= E_{\{n\}} \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P_1 \in \mathcal{S}_N} \delta_{P_1}^{(B,F)} \Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{[P_1(1)]}, \mathbf{r}^{[P_1(2)]}, \dots, \mathbf{r}^{[P_1(N)]}) \\
 &= E_{\{n\}} \Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}).
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

Jetzt gilt es, eine vollständige orthogonale Basis für den Unterraum der *symmetrischen* bzw. *antisymmetrischen* N -Teilchen-Wellenfunktionen mittels des vollständigen Orthonormalsystems für die Einteilchen-Wellenfunktionen $\phi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ anzugeben. Alle möglichen *verschiedenen* Konfigurationen von Quantenzahlen für N -Teilchen mit Wellenfunktion $\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})$ werden systematisch und *vollständig* abgezählt, wenn wir verabreden, z.B. die Quantenzahlen $n_x^{(j)} \equiv (m_x^{(j)}, s_z^{(j)})$ für die einzelnen Teilchen $j = 1, 2, \dots, N$ der folgenden Simplex-Restriktion zu unterwerfen:

$$\text{Bosonen: } m_x^{(1)} \leq m_x^{(2)} \leq \dots \leq m_x^{(N)} \tag{2.39}$$

$$\text{Fermionen: } m_x^{(1)} < m_x^{(2)} < \dots < m_x^{(N)}. \tag{2.40}$$

Für *Bosonen* kann in der Simplex-Restriktion das Gleichheitszeichen angenommen werden, für *Fermionen* natürlich nicht.

Einsetzen der Produktdarstellung (2.24) für $\Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{[P_1(1)]}, \mathbf{r}^{[P_1(2)]}, \dots, \mathbf{r}^{[P_1(N)]})$ liefert für $\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})$ jetzt die Darstellung:

$$\begin{aligned} & \Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P_l \in S_N} \delta_{P_l}^{(B,F)} \Phi_{\{n\}}(\mathbf{r}^{[P_l(1)]}, \mathbf{r}^{[P_l(2)]}, \dots, \mathbf{r}^{[P_l(N)]}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P_l \in S_N} \delta_{P_l}^{(B,F)} \phi_{\mathbf{n}^{(1)}}(\mathbf{r}^{[P_l(1)]}) \cdot \phi_{\mathbf{n}^{(2)}}(\mathbf{r}^{[P_l(2)]}) \cdots \phi_{\mathbf{n}^{(N)}}(\mathbf{r}^{[P_l(N)]}). \end{aligned} \quad (2.41)$$

Man kann anstelle über alle Permutationen $P_l \in S_N$ zu summieren ebenso gut über alle inversen Permutationen $P_l^{-1} \in S_N$ mit $P_l \circ P_l^{-1} = 1_N$ summieren, d.h. es gilt mit $Q_l = P_l^{-1}$

$$\begin{aligned} & \Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{Q_l \in S_N} \delta_{Q_l}^{(B,F)} \phi_{\mathbf{n}^{[Q_l(1)]}}(\mathbf{r}^{(1)}) \cdot \phi_{\mathbf{n}^{[Q_l(2)]}}(\mathbf{r}^{(2)}) \cdots \phi_{\mathbf{n}^{[Q_l(N)]}}(\mathbf{r}^{(N)}). \end{aligned} \quad (2.42)$$

Eine derart aus Produkten von Einteilchen-Wellenfunktionen aufgebaute Wellenfunktion $\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}$ ist demnach bei fest gehaltenen Positionen $\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}$ der Atome offensichtlich symmetrisch bzw. antisymmetrisch bezüglich einer Vertauschung der Einteilchen-Quantenzahlen $\mathbf{n}^{(1)}, \mathbf{n}^{(2)}, \dots, \mathbf{n}^{(N)}$ in der durch $\{n\}$ vorgegebenen Folge. Für eine zweite Folge $\{\tilde{n}\}$ geben wir den Satz der Quantenzahlen zu $\tilde{\mathbf{n}}^{(1)}, \tilde{\mathbf{n}}^{(2)}, \dots, \tilde{\mathbf{n}}^{(N)}$ an. Dann schreiben wir

$$\begin{aligned} & \Phi_{\{\tilde{n}\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{Q_{l'} \in S_N} \delta_{Q_{l'}}^{(B,F)} \phi_{\tilde{\mathbf{n}}^{[Q_{l'}(1)]}}(\mathbf{r}^{(1)}) \cdot \phi_{\tilde{\mathbf{n}}^{[Q_{l'}(2)]}}(\mathbf{r}^{(2)}) \cdots \phi_{\tilde{\mathbf{n}}^{[Q_{l'}(N)]}}(\mathbf{r}^{(N)}) \end{aligned} \quad (2.43)$$

und erhalten für das Skalarprodukt im Hilbertraum der symmetrischen Funktionen

$$\begin{aligned} & \left\langle \Phi_{\{n\}}^{(B,F)}, \Phi_{\{\tilde{n}\}}^{(B,F)} \right\rangle \\ &= \int_V d^3 r^{(1)} \int_V d^3 r^{(2)} \cdots \int_V d^3 r^{(N)} \left[\Phi_{\{n\}}^{(S)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}) \right]^\dagger \Phi_{\{\tilde{n}\}}^{(S)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}) \\ &= \sum_{Q_l \in S_N} \sum_{Q_{l'} \in S_N} \frac{\delta_{Q_l}^{(B,F)} \delta_{Q_{l'}}^{(B,F)}}{N!} \int_V d^3 r^{(1)} \int_V d^3 r^{(2)} \cdots \int_V d^3 r^{(N)} \\ & \quad \times \left[\phi_{\mathbf{n}^{[Q_l(1)]}}^\dagger(\mathbf{r}^{(1)}) \phi_{\mathbf{n}^{[Q_l(2)]}}^\dagger(\mathbf{r}^{(2)}) \cdots \phi_{\mathbf{n}^{[Q_l(N)]}}^\dagger(\mathbf{r}^{(N)}) \right] \\ & \quad \times \left[\phi_{\tilde{\mathbf{n}}^{[Q_{l'}(1)]}}(\mathbf{r}^{(1)}) \phi_{\tilde{\mathbf{n}}^{[Q_{l'}(2)]}}(\mathbf{r}^{(2)}) \cdots \phi_{\tilde{\mathbf{n}}^{[Q_{l'}(N)]}}(\mathbf{r}^{(N)}) \right] \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{N!} \sum_{Q_I \in \mathcal{S}_N} \sum_{Q_{I'} \in \mathcal{S}_N} \delta_{Q_I \circ Q_{I'}}^{(B,F)} \left[\int_V d^3 r^{(1)} \phi_{\mathbf{n}^{[Q_I(1)]}}^\dagger(\mathbf{r}^{(1)}) \phi_{\tilde{\mathbf{n}}^{[Q_{I'}(1)]}}(\mathbf{r}^{(1)}) \right] \\
&\quad \times \left[\int_V d^3 r^{(2)} \phi_{\mathbf{n}^{[Q_I(2)]}}^\dagger(\mathbf{r}^{(2)}) \phi_{\tilde{\mathbf{n}}^{[Q_{I'}(2)]}}(\mathbf{r}^{(2)}) \right] \times \dots \times \left[\int_V d^3 r^{(N)} \phi_{\mathbf{n}^{[Q_I(N)]}}^\dagger(\mathbf{r}^{(N)}) \phi_{\tilde{\mathbf{n}}^{[Q_{I'}(N)]}}(\mathbf{r}^{(N)}) \right] \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{Q_I \in \mathcal{S}_N} \sum_{Q_{I'} \in \mathcal{S}_N} \delta_{Q_I \circ Q_{I'}}^{(B,F)} \delta_{\mathbf{n}^{[Q_I(1)], \tilde{\mathbf{n}}^{[Q_{I'}(1)]}} \times \delta_{\mathbf{n}^{[Q_I(2)], \tilde{\mathbf{n}}^{[Q_{I'}(2)]}} \times \dots \times \delta_{\mathbf{n}^{[Q_I(N)], \tilde{\mathbf{n}}^{[Q_{I'}(N)]}} \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{Q_I \in \mathcal{S}_N} \sum_{Q_{I'} \in \mathcal{S}_N} \delta_{Q_I \circ Q_{I'}}^{(B,F)} \\
&\quad \times \delta_{\mathbf{n}^{[Q_I \circ Q_{I'}^{-1} \circ Q_{I'}(1)], \tilde{\mathbf{n}}^{[Q_{I'}(1)]}} \times \delta_{\mathbf{n}^{[Q_I \circ Q_{I'}^{-1} \circ Q_{I'}(2)], \tilde{\mathbf{n}}^{[Q_{I'}(2)]}} \times \dots \times \delta_{\mathbf{n}^{[Q_I \circ Q_{I'}^{-1} \circ Q_{I'}(N)], \tilde{\mathbf{n}}^{[Q_{I'}(N)]}}.
\end{aligned}$$

Jeder der insgesamt $N!$ Terme in der Summe $\sum_{Q_{I'} \in \mathcal{S}_N}$ liefert den gleichen Anteil, also mit $P_I = Q_I \circ Q_{I'}^{-1}$

$$\begin{aligned}
\{n\} &\neq \{\tilde{n}\} & (2.45) \\
\left\langle \Phi_{\{n\}}^{(B,F)}, \Phi_{\{\tilde{n}\}}^{(B,F)} \right\rangle &= \sum_{P_I \in \mathcal{S}_N} \delta_{P_I}^{(B,F)} \delta_{\mathbf{n}^{[P_I(1)], \tilde{\mathbf{n}}^{(1)}} \times \delta_{\mathbf{n}^{[P_I(2)], \tilde{\mathbf{n}}^{(2)}} \times \dots \times \delta_{\mathbf{n}^{[P_I(N)], \tilde{\mathbf{n}}^{(N)}}.
\end{aligned}$$

Für $\{n\} \neq \{\tilde{n}\}$ ist mindestens eines der Kronecker-Deltas $\delta_{\mathbf{m}^{[P_I(j)], \tilde{\mathbf{m}}^{(j)}}$ gleich Null, d.h. zwei symmetrische Basisfunktionen $\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})$ und $\Phi_{\{\tilde{n}\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})$ mit *verschiedener* Folge von Quantenzahlen $\{n\}$ und $\{\tilde{n}\}$ sind orthogonal:

$$\begin{aligned}
n &\neq \tilde{n} & (2.46) \\
\left\langle \Phi_{\{n\}}^{(B,F)}, \Phi_{\{\tilde{n}\}}^{(B,F)} \right\rangle &= 0.
\end{aligned}$$

Für $\{n\} = \{\tilde{n}\}$ folgt dagegen

$$\left\langle \Phi_{\{n\}}^{(B,F)}, \Phi_{\{n\}}^{(B,F)} \right\rangle = \sum_{P_I \in \mathcal{S}_N} \delta_{P_I}^{(B,F)} \delta_{\mathbf{n}^{[P_I(1)], \mathbf{n}^{(1)}} \times \delta_{\mathbf{n}^{[P_I(2)], \mathbf{n}^{(2)}} \times \dots \times \delta_{\mathbf{n}^{[P_I(N)], \mathbf{n}^{(N)}}. \quad (2.47)$$

Bei Bosonen kann der Fall eintreten, dass eine oder mehrere der Moden $\mathbf{n}^{(j)}$ in der durch $\{n\}$ repräsentierten Folge von Quantenzahlen *mehrfach* vorkommen, sagen wir mit einer von der gegebenen Folge $\{n\}$ abhängigen Vielfachheit $\nu_{\mathbf{n}^{(j)}} \in \{0, 1, 2, \dots, N\}$ für den betreffenden Einteilchenzustand $\phi_{\mathbf{n}^{(j)}}(\mathbf{r})$, wobei natürlich gelten muss

$$\sum_{\substack{j=1 \\ \mathbf{n}^{(j)} \in \{n\}}}^N \nu_{\mathbf{n}^{(j)}} = N. \quad (2.48)$$

Bei Fermionen liegt der Fall einfacher, da die mehrfache Besetzung eines Einteilchenzustands $\phi_{\mathbf{n}^{(j)}}(\mathbf{r})$ ausgeschlossen ist, also $\nu_{\mathbf{n}^{(j)}} \in \{0, 1\}$.

Somit folgt für das Quadrat der Norm einer *symmetrischen* Wellenfunktion

$$\nu_{\{n\}} \equiv \left\langle \Phi_{\{n\}}^{(B)}, \Phi_{\{n\}}^{(B)} \right\rangle = \prod_{j=1}^N [\nu_{\mathbf{n}^{(j)}}]!. \quad (2.49)$$

Da unsere Eigenzustände $\left| \Phi_{\{n\}}^{(B)} \right\rangle$ zwar orthogonal sind, aber offensichtlich nicht auf 1 normiert sind, ist demnach jeder Zustand $\left| \Phi_{\{n\}}^{(B)} \right\rangle$ noch durch $\sqrt{\nu_{\{n\}}}$ zu teilen, um einen orthonormalen Basiszustand zu konstruieren. Bei Fermionen ist $\nu_{\{n\}} = 1$.

Die N -Teilchen-Wellenfunktionen $\Phi_{\{n\}}^{(B)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})$ sind, wie wir gezeigt haben, symmetrisch bzgl. einer Vertauschung der Einteilchen-Quantenzahlen $\mathbf{n}^{(1)}, \dots, \mathbf{n}^{(N)}$ in der Folge n bei fest gehaltenen Positionen $\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}$.

Sei

$$w_{\{n\}} = \begin{cases} 1 & \text{falls die Folge } \{n\} \text{ der Simplex-Restriktion (2.39) genügt,} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Eine Summe $\sum_{\{n\}} w_{\{n\}} F_{\{n\}}$ über alle Folgen von Quantenzahlen $\{n\}$, die der Simplex-Restriktion (2.39) unterliegen, ist demnach für jede Funktion $F_{\{n\}}$, die bzgl. einer Permutation der Einteilchen-Quantenzahlen $\mathbf{n}^{(1)}, \dots, \mathbf{n}^{(N)}$ in der Folge $\{n\}$ invariant (!) ist, um den Faktor $N!$ kleiner als die entsprechende Summe $\sum_{\mathbf{n}^{(1)}, \mathbf{n}^{(2)}, \dots, \mathbf{n}^{(N)}} F_{\{n\}}$ ohne jede Restriktion:

$$\sum_{\{n\}} w_{\{n\}} F_{\{n\}} = \frac{\nu_{\{n\}}}{N!} \sum_{\mathbf{n}^{(1)}, \mathbf{n}^{(2)}, \dots, \mathbf{n}^{(N)}} F_{\{n\}}. \quad (2.50)$$

Ohne jede Restriktion bedeutet hier, dass für $j = 1, 2, \dots, N$ der Wertebereich, über den die Indizes $\mathbf{n}^{(j)} = (m_x^{(j)}, m_y^{(j)}, m_z^{(j)}, s_z^{(j)})$ summiert werden, gegeben ist zu $m_a^{(j)} \in \mathbb{N}$ für $a \in \{x, y, z\}$, während der Wertebereich der Spin-Quantenzahlen gegeben ist zu $s_z^{(j)} \in \{-s, -s+1, \dots, s-1, s\}$. Der Faktor $\nu_{\{n\}}$ dient dazu, identischen Konfigurationen, die aufgrund der Vielfachheit einer Quantenzahl $\mathbf{n}^{(j)}$ in der Folge $\{n\}$ auftreten können, bei der Summation das richtige Gewicht zu geben.

Die Beziehung (2.50) erleichtert viele Rechnungen erheblich, insbesondere auch die Prüfung der Vollständigkeitsrelation:

$$\sum_{\{n\}} w_{\{n\}} \frac{\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})}{\sqrt{\nu_{\{n\}}}} \left[\frac{\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}'^{(1)}, \mathbf{r}'^{(2)}, \dots, \mathbf{r}'^{(N)})}{\sqrt{\nu_{\{n\}}}} \right]^\dagger \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{\{n\}} w_{\{n\}} \frac{1}{\mathcal{V}_{\{n\}}} \Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}) \left[\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}'^{(1)}, \mathbf{r}'^{(2)}, \dots, \mathbf{r}'^{(N)}) \right]^\dagger \\
 &\stackrel{(2.50)}{=} \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{n}^{(1)}, \mathbf{n}^{(2)}, \dots, \mathbf{n}^{(N)}} \Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}) \left[\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}'^{(1)}, \mathbf{r}'^{(2)}, \dots, \mathbf{r}'^{(N)}) \right]^\dagger \\
 &= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{n}^{(1)}, \mathbf{n}^{(2)}, \dots, \mathbf{n}^{(N)}} \left[\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{Q_l \in \mathcal{S}_N} \delta_{Q_l}^{(B,F)} \phi_{\mathbf{n}^{[Q_l(1)]}}(\mathbf{r}^{(1)}) \cdot \phi_{\mathbf{n}^{[Q_l(2)]}}(\mathbf{r}^{(2)}) \cdots \phi_{\mathbf{n}^{[Q_l(N)]}}(\mathbf{r}^{(N)}) \right] \\
 &\quad \times \left[\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{Q_m \in \mathcal{S}_N} \delta_{Q_m}^{(B,F)} \phi_{\mathbf{n}^{[Q_m(1)]}}(\mathbf{r}'^{(1)}) \cdot \phi_{\mathbf{n}^{[Q_m(2)]}}(\mathbf{r}'^{(2)}) \cdots \phi_{\mathbf{n}^{[Q_m(N)]}}(\mathbf{r}'^{(N)}) \right]^\dagger \\
 &= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{n}^{(1)}, \mathbf{n}^{(2)}, \dots, \mathbf{n}^{(N)}} \left[\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P_l \in \mathcal{S}_N} \delta_{P_l}^{(B,F)} \phi_{\mathbf{n}^{(1)}}(\mathbf{r}^{[P_l(1)]}) \cdot \phi_{\mathbf{n}^{(2)}}(\mathbf{r}^{[P_l(2)]}) \cdots \phi_{\mathbf{n}^{(N)}}(\mathbf{r}^{[P_l(N)]}) \right] \\
 &\quad \times \left[\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P_m \in \mathcal{S}_N} \delta_{P_m}^{(B,F)} \phi_{\mathbf{n}^{(1)}}(\mathbf{r}'^{[P_m(1)]}) \cdot \phi_{\mathbf{n}^{(2)}}(\mathbf{r}'^{[P_m(2)]}) \cdots \phi_{\mathbf{n}^{(N)}}(\mathbf{r}'^{[P_m(N)]}) \right]^\dagger \\
 &= \frac{1}{N!N!} \sum_{P_l \in \mathcal{S}_N} \sum_{P_m \in \mathcal{S}_N} \delta_{P_l}^{(B,F)} \delta_{P_m}^{(B,F)} \left(\sum_{\mathbf{n}^{(1)}} \phi_{\mathbf{n}^{(1)}}(\mathbf{r}^{[P_l(1)]}) \left[\phi_{\mathbf{n}^{(1)}}(\mathbf{r}'^{[P_m(1)]}) \right]^\dagger \right) \\
 &\quad \times \left(\sum_{\mathbf{n}^{(2)}} \phi_{\mathbf{n}^{(2)}}(\mathbf{r}^{[P_l(2)]}) \left[\phi_{\mathbf{n}^{(2)}}(\mathbf{r}'^{[P_m(2)]}) \right]^\dagger \right) \times \dots \times \left(\sum_{\mathbf{n}^{(N)}} \phi_{\mathbf{n}^{(N)}}(\mathbf{r}^{[P_l(N)]}) \left[\phi_{\mathbf{n}^{(N)}}(\mathbf{r}'^{[P_m(N)]}) \right]^\dagger \right) \\
 &= \frac{1}{N!N!} \sum_{P_l \in \mathcal{S}_N} \sum_{P_m \in \mathcal{S}_N} \delta_{P_l \circ P_m^{-1}}^{(B,F)} \delta^{(3)}(\mathbf{r}^{[P_l(1)]} - \mathbf{r}'^{[P_m(1)]}) \\
 &\quad \times \delta^{(3)}(\mathbf{r}^{[P_l(2)]} - \mathbf{r}'^{[P_m(2)]}) \times \dots \times \delta^{(3)}(\mathbf{r}^{[P_l(N)]} - \mathbf{r}'^{[P_m(N)]}) \\
 &\stackrel{P_n = P_l \circ P_m^{-1}}{=} \frac{1}{N!} \sum_{P_l \in \mathcal{S}_N} 1 \\
 &\quad \times \frac{1}{N!} \sum_{P_n \in \mathcal{S}_N} \delta_{P_n}^{(B,F)} \delta^{(3)}(\mathbf{r}^{[P_n(1)]} - \mathbf{r}'^{(1)}) \delta^{(3)}(\mathbf{r}^{[P_n(2)]} - \mathbf{r}'^{(2)}) \times \dots \times \delta^{(3)}(\mathbf{r}^{[P_n(N)]} - \mathbf{r}'^{(N)}) \\
 &= \frac{1}{N!} \sum_{P_n \in \mathcal{S}_N} \delta_{P_n}^{(B,F)} \delta^{(3)}(\mathbf{r}^{[P_n(1)]} - \mathbf{r}'^{(1)}) \delta^{(3)}(\mathbf{r}^{[P_n(2)]} - \mathbf{r}'^{(2)}) \times \dots \times \delta^{(3)}(\mathbf{r}^{[P_n(N)]} - \mathbf{r}'^{(N)}).
 \end{aligned}$$

Die Summe in der letzten Zeile stellt offensichtlich im Unterraum der symmetrischen bzw. antisymmetrischen N -Teilchen Funktionen den Einheitsoperator

$\hat{\mathbf{I}}^{(B,F)}$ in der Ortsdarstellung dar:

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)} | \hat{\mathbf{I}}^{(B,F)} | \mathbf{r}'^{(1)}, \mathbf{r}'^{(2)}, \dots, \mathbf{r}'^{(N)} \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{P_n \in S_N} \delta_{P_n}^{(B,F)} \delta^{(3)}(\mathbf{r}^{[P_n(1)]} - \mathbf{r}'^{(1)}) \delta^{(3)}(\mathbf{r}^{[P_n(2)]} - \mathbf{r}'^{(2)}) \times \dots \times \delta^{(3)}(\mathbf{r}^{[P_n(N)]} - \mathbf{r}'^{(N)}). \end{aligned} \quad (2.52)$$

Eine beliebige symmetrische bzw. antisymmetrische Funktion $\Psi^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})$ ist nach dem Superpositionsprinzip stets als Linearkombination der vollständigen orthonormalen Basisfunktionen $\frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}_{\{n\}}}} |\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}\rangle$ darstellbar

$$\Psi^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}) = \sum_{\{n\}} w_{\{n\}} C_{\{n\}}^{(B,F)} \frac{\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})}{\sqrt{\mathcal{V}_{\{n\}}}}. \quad (2.53)$$

Wir bestätigen dann durch direktes Einsetzen die Identität:

$$\begin{aligned} & \int_V d^3 r'^{(1)} \int_V d^3 r'^{(2)} \dots \int_V d^3 r'^{(N)} \\ & \times \langle \mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)} | \hat{\mathbf{I}}^{(B,F)} | \mathbf{r}'^{(1)}, \mathbf{r}'^{(2)}, \dots, \mathbf{r}'^{(N)} \rangle \Psi^{(B,F)}(\mathbf{r}'^{(1)}, \mathbf{r}'^{(2)}, \dots, \mathbf{r}'^{(N)}) \\ &= \sum_{\{n\}} w_{\{n\}} \frac{1}{N!} \sum_{P_n \in S_N} \int_V d^3 r'^{(1)} \int_V d^3 r'^{(2)} \dots \int_V d^3 r'^{(N)} \frac{\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}'^{(1)}, \mathbf{r}'^{(2)}, \dots, \mathbf{r}'^{(N)})}{\sqrt{\mathcal{V}_{\{n\}}}} \\ & \times \delta_{P_n}^{(B,F)} \delta^{(3)}(\mathbf{r}^{[P_n(1)]} - \mathbf{r}'^{(1)}) \delta^{(3)}(\mathbf{r}^{[P_n(2)]} - \mathbf{r}'^{(2)}) \times \dots \times \delta^{(3)}(\mathbf{r}^{[P_n(N)]} - \mathbf{r}'^{(N)}) \\ &= \sum_{\{n\}} w_{\{n\}} C_{\{n\}}^{(B,F)} \frac{1}{N!} \sum_{P_n \in S_N} \delta_{P_n}^{(B,F)} \frac{\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{[P_n(1)]}, \mathbf{r}^{[P_n(2)]}, \dots, \mathbf{r}^{[P_n(N)]})}{\sqrt{\mathcal{V}_{\{n\}}}} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{P_n \in S_N} \left(\sum_{\{n\}} w_{\{n\}} C_{\{n\}}^{(B,F)} \frac{\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})}{\sqrt{\mathcal{V}_{\{n\}}}} \right) \\ & \stackrel{=1}{=} \Psi^{(B,F)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}). \end{aligned} \quad (2.54)$$

Die symmetrisierten Vielteilchenzustände $\frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}_{\{n\}}}} |\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}\rangle$, die bzgl. der Folge der Quantenzahlen $\{n\}$ der in (2.39) bzw. in (2.40) vereinbarten Simplex-Restriktion unterliegen, bilden demnach ein VONS im Unterraum der symmetrischen bzw. der antisymmetrischen Funktionen.

Es folgt nach dem Gesagten für den Ensemble-Erwartungswert einer Observablen \hat{A} für ein System von Teilchen die folgende Summe von diagonalen Matrixelementen, gebildet mit dem VONS der symmetrisierten und auf Eins normierten Vielteilchenzustände $\frac{1}{\sqrt{V_{\{n\}}}} |\Phi_{\{n\}}^{(B,F)}\rangle$:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{A} \rangle_{\hat{\rho}} &= \text{Tr}(\hat{\rho} \circ \hat{A}) & (2.55) \\
 &= \sum_{\{n\}} w_{\{n\}} \frac{\langle \Phi_{\{n\}}^{(B,F)}, (\hat{\rho} \circ \hat{A}) \Phi_{\{n\}}^{(B,F)} \rangle}{\sqrt{V_{\{n\}}} \sqrt{V_{\{n\}}}} \\
 &= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{n}^{(1)}, \mathbf{n}^{(2)}, \dots, \mathbf{n}^{(N)}} \langle \Phi_{\{n\}}^{(B,F)}, (\hat{\rho} \circ \hat{A}) \Phi_{\{n\}}^{(B,F)} \rangle.
 \end{aligned}$$

Beim Übergang von der zweiten zur dritten Zeile kommt wieder die Relation (2.50) zum Einsatz.

Die gegebene Darstellung eines statistischen Erwartungswertes $\langle \hat{A} \rangle_{\hat{\rho}}$ mit symmetrisierten bzw. antisymmetrisierten Wellenfunktionen als Summe ohne jede Restriktion (2.39) an die Quantenzahlen $\mathbf{n}^{(1)}, \mathbf{n}^{(2)}, \dots, \mathbf{n}^{(N)}$ stellt eine bedeutende Vereinfachung dar. Der Faktor $\frac{1}{N!}$ vor der Summe ist dem Umstand geschuldet, dass wir es mit *identischen* Teilchen zu tun haben, die dem Pauli-Prinzip genügen. Dieser Faktor ist für die Begründung der Thermodynamik des Gleichgewichts mit den Prinzipien der statistischen Physik von fundamentaler Wichtigkeit, wie wir noch sehen werden. Er wurde bereits vor der Entdeckung der Quantenphysik von dem amerikanischen Physiker Josiah Willard Gibbs (1839-1903) im Jahr 1874 postuliert, um das sog. Gibbssche Paradox bei der Mischung von Gasen zu vermeiden. Die Ideen von Gibbs wurden in Europa erst bekannt, als er im Jahr 1902 sein Lehrbuch „*Statistical Mechanics*“ veröffentlichte.

2.4 Mikrokanonische Zustandsdichte des idealen einatomigen klassischen Gases

Wir betrachten ein Gas von N identischen nicht wechselwirkenden Atomen mit Spin $S = 0$ (Bosonen) in einem Kasten mit Kantenlänge L und Volumeninhalt $|V| = L^3$, beschrieben durch den Hamilton-Operator (2.17). Die in diesem Abschnitt erzielten Resultate für die Zustandsdichte eines idealen Gases in einer speziellen Kastengeometrie dürfen aber größere Allgemeinheit beanspruchen und gelten genauso für Quader, Zylinder, Kugeln, und andere Körper gleichen Volumeninhalts, in die eine makroskopische Vollkugel eingebettet werden kann.

2.4 Mikrokanonische Zustandsdichte des idealen einatomigen klassischen Gases

Die mittlere kinetische Energie $\varepsilon_A = \frac{E}{N}$ eines Atoms in der Gaswolke betrachten wir als Parameter des Problems. Ein typisches Atom des Ensembles ist dann ein quantenmechanisches Wellenpaket mit Ausdehnung λ_A und de Broglie Impuls $\frac{h}{\lambda_A}$. Da sich das Atom im Inneren des Kastens in $D = 3$ räumlichen Dimensionen frei bewegt, gilt

$$\varepsilon_A = \frac{E}{N} = \frac{h^2}{2m_A \lambda_A^2} \times 3 \quad (2.56)$$

$$\lambda_A = \sqrt{\frac{3h^2}{2m_A \varepsilon_A}}.$$

Wir berechnen jetzt die Zustandsdichte (2.16) des Systems im mikrokanonischen Ensemble unter der Annahme

$$\lambda_A \ll L. \quad (2.57)$$

Mit Hilfe der Identität (2.55) folgt dann

$$\begin{aligned} \omega_{MK}(E, N, V) &= \text{Tr} \left[\hat{\delta}(E \cdot \hat{1} - \hat{H}) \right] \quad (2.58) \\ &= \sum_{\{n\}} w_{\{n\}} \frac{\langle \Phi_{\{n\}}^{(B)}, \hat{\delta}(E \cdot \hat{1} - \hat{H}) \Phi_{\{n\}}^{(B)} \rangle}{\sqrt{V_{\{n\}}} \sqrt{V_{\{n\}}}} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}, \dots, \mathbf{m}^{(N)}} \langle \Phi_{\{n\}}^{(B)}, \hat{\delta}(E \cdot \hat{1} - \hat{H}) \Phi_{\{n\}}^{(B)} \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}, \dots, \mathbf{m}^{(N)}} \delta(E - E_{\{n\}}) \langle \Phi_{\{n\}}^{(B)}, \Phi_{\{n\}}^{(B)} \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \frac{d}{dE} \sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}, \dots, \mathbf{m}^{(N)}} \Theta(E - E_{\{n\}}) \langle \Phi_{\{n\}}^{(B)}, \Phi_{\{n\}}^{(B)} \rangle. \end{aligned}$$

Hier ist $E_{\{n\}}$ Vielteilcheneigenwert des Hamilton-Operators \hat{H} zum (nicht auf 1 normierten!) Eigenzustand $|\Phi_{\{n\}}^{(B)}\rangle$:

$$\begin{aligned} \hat{H} |\Phi_{\{n\}}^{(B)}\rangle &= E_{\{n\}} |\Phi_{\{n\}}^{(B)}\rangle \quad (2.59) \\ E_{\{n\}} &= \sum_{j=1}^N \varepsilon_{\mathbf{m}^{(j)}} \\ \varepsilon_{\mathbf{m}^{(j)}} &= \frac{\hbar^2}{2m_A} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \left(m_x^{(j)} m_x^{(j)} + m_y^{(j)} m_y^{(j)} + m_z^{(j)} m_z^{(j)} \right) \\ m_a^{(j)} &\in \mathbb{N}. \end{aligned}$$

2 Mikrokanonisches Ensemble

Es ergibt sich aus der früheren Berechnung (2.49) für das Skalarprodukt

$$\left\langle \Phi_{\{n\}}^{(B)}, \Phi_{\{n\}}^{(B)} \right\rangle = \sum_{P_l \in S_N} \delta_{\mathbf{m}[P_l(1)], \mathbf{m}^{(1)}} \times \delta_{\mathbf{m}[P_l(2)], \mathbf{m}^{(2)}} \times \dots \times \delta_{\mathbf{m}[P_l(N)], \mathbf{m}^{(N)}}. \quad (2.60)$$

Wir betrachten jetzt zur Illustration ein „Gas“ mit nur $N = 3$ identischen Atomen im Kasten. Einsetzen der in (2.28) angegebenen Liste von Permutationen $P_l \in S_3$ ergibt

$$\begin{aligned} \left\langle \Phi_{\{n\}}^{(B)}, \Phi_{\{n\}}^{(B)} \right\rangle &= \sum_{P_l \in S_3} \delta_{\mathbf{m}[P_l(1)], \mathbf{m}^{(1)}} \times \delta_{\mathbf{m}[P_l(2)], \mathbf{m}^{(2)}} \times \delta_{\mathbf{m}[P_l(3)], \mathbf{m}^{(3)}} \quad (2.61) \\ &= \begin{bmatrix} \delta_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(1)}} \times \delta_{\mathbf{m}^{(2)}, \mathbf{m}^{(2)}} \times \delta_{\mathbf{m}^{(3)}, \mathbf{m}^{(3)}} \\ + \delta_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(1)}} \times \delta_{\mathbf{m}^{(3)}, \mathbf{m}^{(2)}} \times \delta_{\mathbf{m}^{(2)}, \mathbf{m}^{(3)}} \\ + \delta_{\mathbf{m}^{(2)}, \mathbf{m}^{(1)}} \times \delta_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}} \times \delta_{\mathbf{m}^{(3)}, \mathbf{m}^{(3)}} \\ + \delta_{\mathbf{m}^{(2)}, \mathbf{m}^{(1)}} \times \delta_{\mathbf{m}^{(3)}, \mathbf{m}^{(2)}} \times \delta_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(3)}} \\ + \delta_{\mathbf{m}^{(3)}, \mathbf{m}^{(1)}} \times \delta_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}} \times \delta_{\mathbf{m}^{(2)}, \mathbf{m}^{(3)}} \\ + \delta_{\mathbf{m}^{(3)}, \mathbf{m}^{(1)}} \times \delta_{\mathbf{m}^{(2)}, \mathbf{m}^{(2)}} \times \delta_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(3)}} \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

Dann folgt für die mikrokanonische Zustandsdichte der Ausdruck

$$\begin{aligned} \omega_{MK}(E, 3, V) &= \frac{1}{3!} \sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}, \mathbf{m}^{(3)}} \delta[E - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(2)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(3)}}] \left\langle \Phi_{\{n\}}^{(B)}, \Phi_{\{n\}}^{(B)} \right\rangle \quad (2.62) \\ &= \frac{1}{3!} \begin{bmatrix} \sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}, \mathbf{m}^{(3)}} \delta[E - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(2)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(3)}}] \\ + \sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}} \delta[E - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}} - 2\varepsilon_{\mathbf{m}^{(2)}}] \\ + \sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(3)}} \delta[E - 2\varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(3)}}] \\ + \sum_{\mathbf{m}^{(1)}} \delta[E - 3\varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}}] \\ + \sum_{\mathbf{m}^{(1)}} \delta[E - 3\varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}}] \\ + \sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}} \delta[E - 2\varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(2)}}] \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{3!} \begin{bmatrix} \sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}, \mathbf{m}^{(3)}} \delta[E - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(2)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(3)}}] \\ + 3 \sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}} \delta[E - 2\varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(2)}}] \\ + 2 \sum_{\mathbf{m}^{(1)}} \delta[E - 3\varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}}] \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

Wir schätzen nun die einzelnen Beiträge ab.

2.4 Mikrokanonische Zustandsdichte des idealen einatomigen klassischen Gases

Dazu berechnen wir zuerst für den allgemeinen Fall einer beliebigen Anzahl N von Teilchen die spezielle Zählfunktion

$$\begin{aligned}\Phi(E, N, V) &= \sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}, \dots, \mathbf{m}^{(N)}} \Theta \left(E - \sum_{j=1}^N \varepsilon_{\mathbf{m}^{(j)}} \right) \\ &= \prod_{j=1}^N \prod_{a \in \{x, y, z\}} \sum_{m_a^{(j)}=1}^{\infty} \Theta \left[E - \frac{\hbar^2}{2m_A} \frac{\pi^2}{L^2} \sum_{j=1}^N \sum_{a=1}^3 \left(m_a^{(j)} \right)^2 \right].\end{aligned}\quad (2.63)$$

Diese zählt die Anzahl aller Eigenwerte $E_{\{n\}} \leq E$ von \hat{H} , wobei Teilchen Nr. 1 die Energie $\varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}}$ hat, Teilchen Nr. 2 die Energie $\varepsilon_{\mathbf{m}^{(2)}}, \dots$, und schließlich Teilchen Nr. N die Energie $\varepsilon_{\mathbf{m}^{(N)}}$, ganz so wie bei einem klassischen System von *unterscheidbaren* Teilchen! Für $\frac{\hbar^2}{2m_A} \frac{\pi^2}{L^2} \ll E$ ersetzen wir dann mit einem verschwindend kleinen Fehler die Summation über diskrete Modenindizes $m_a^{(j)}$ durch ein Integral

$$\begin{aligned}\Phi(E, N, V) &\simeq \prod_{j=1}^N \prod_{a \in \{x, y, z\}} \frac{L}{\pi \hbar} \int_0^{\infty} dp_a^{(j)} \Theta \left[E - \frac{1}{2m_A} \sum_{j=1}^N \sum_{a=1}^3 \left(p_a^{(j)} \right)^2 \right] \\ &= \prod_{j=1}^N \prod_{a \in \{x, y, z\}} \frac{L}{2\pi \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp_a^{(j)} \Theta \left[E - \frac{1}{2m_A} \sum_{j=1}^N \sum_{a=1}^3 \left(p_a^{(j)} \right)^2 \right] \\ &= \left(\frac{L}{2\pi \hbar} \right)^{3N} \prod_{j=1}^N \prod_{a \in \{x, y, z\}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_a^{(j)} \Theta \left[E - \frac{1}{2m_A} \sum_{j=1}^N \sum_{a=1}^3 \left(p_a^{(j)} \right)^2 \right].\end{aligned}\quad (2.64)$$

In (verallgemeinerten) Kugelkoordinaten folgt dann mit dem (vollen) Raumwinkel Ω_{3N} in $D = 3N$ Dimensionen für das $3N$ -dimensionale Integral $\Phi(E, N, V)$ nur noch ein einziges Integral über die radiale Variable p :

$$\begin{aligned}\Phi(E, N, V) &= \left(\frac{L}{2\pi \hbar} \right)^{3N} \Omega_{3N} \int_0^{\infty} dp p^{3N-1} \Theta \left(E - \frac{p^2}{2m_A} \right) \\ &= \left(\frac{L}{2\pi \hbar} \right)^{3N} \Omega_{3N} \int_0^{\sqrt{2m_A E}} dp p^{3N-1} \\ &= \left(\frac{L}{2\pi \hbar} \right)^{3N} \frac{\Omega_{3N}}{3N} (2m_A E)^{\frac{3N}{2}}.\end{aligned}\quad (2.65)$$

Den Raumwinkel Ω_{3N} bestimmen wir, indem wir das Integral über eine geeig-

2 Mikrokanonisches Ensemble

nete isotrope Funktion in $D = 3N$ Dimensionen auf zwei Arten darstellen:

$$\begin{aligned}
 I_{3N} &= \prod_{j=1}^N \prod_{a=1}^3 \int_{-\infty}^{\infty} dz_a^{(j)} \exp \left[- \sum_{j=1}^N \sum_{a=1}^3 \left(z_a^{(j)} \right)^2 \right] \\
 &= \prod_{j=1}^N \prod_{a=1}^3 \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dz_a^{(j)} \exp \left[- \left(z_a^{(j)} \right)^2 \right]}_{=\sqrt{\pi} \text{ (Gauß-Integral)}} \\
 &= \pi^{\frac{3N}{2}}.
 \end{aligned} \tag{2.66}$$

Andererseits folgt in Kugelkoordinaten mit dem (vollen) Raumwinkel Ω_{3N} in $D = 3N$ Dimensionen

$$I_{3N} = \Omega_{3N} \int_0^{\infty} dp p^{3N-1} e^{-p^2} = \frac{\Omega_{3N}}{2} \int_0^{\infty} ds s^{\frac{3N-2}{2}} e^{-s}.$$

Der gesuchte Raumwinkel ist demnach

$$\Omega_{3N} = 2 \cdot \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\int_0^{\infty} ds s^{\left(\frac{3N}{2}-1\right)} e^{-s}}. \tag{2.67}$$

Das Integral im Nenner kann mittels der *Gammafunktion* explizit berechnet werden. In der Tat dürfen wir für $x > 0$ schreiben

$$\frac{1}{x} = \int_0^{\infty} ds e^{-xs}. \tag{2.68}$$

Es folgt durch n -maliges Ableiten nach der Variablen x

$$\frac{n!}{x^{n+1}} = \int_0^{\infty} ds s^n e^{-xs}. \tag{2.69}$$

Also für $x \rightarrow 1$

$$n! = \int_0^{\infty} ds s^n e^{-s}. \tag{2.70}$$

Diese Formel lässt sich in die komplexe Ebene analytisch fortsetzen gemäß $n \rightarrow z \in \mathbb{C} \setminus \{-1, -2, -3, \dots\}$. Es entsteht die komplexe Gammafunktion

$$z! = \Gamma(z + 1), \tag{2.71}$$

die für $\text{Re}z > 0$ und $|z| \gg 1$ ebenfalls sehr gut mit der Moivre-Stirling-Formel approximierbar ist. Nach dem Gesagten folgt

$$\Omega_{3N} = 2 \cdot \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!}. \tag{2.72}$$

2.4 Mikrokanonische Zustandsdichte des idealen einatomigen klassischen Gases

Die gesuchte Zählfunktion ist demnach gegeben zu

$$\begin{aligned}\Phi(E, N, V) &= \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^{3N} \frac{2}{3N} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} (2m_A E)^{\frac{3N}{2}} \\ &= \left(\frac{L}{h}\right)^{3N} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2m_A E)^{\frac{3N}{2}}.\end{aligned}\quad (2.73)$$

Diese Funktion wächst als Funktion der Energie E für eine große Teilchenzahl N *extrem* rasch an.

Wir erhalten somit für unser Beispiel mit $N = 3$ identischen Bose-Atomen die folgenden Ergebnisse:

$$\begin{aligned}&\sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}, \mathbf{m}^{(3)}} \delta(E - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(2)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(3)}}) \\ &= \frac{d}{dE} \sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}, \mathbf{m}^{(3)}} \Theta(E - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(2)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(3)}}) \\ &= \frac{d}{dE} \Phi(E, 3, V),\end{aligned}\quad (2.74)$$

$$\begin{aligned}&\sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}} \delta(E - 2\varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(2)}}) \\ &= \frac{d}{dE} \sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}} \Theta(E - 2\varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(2)}}) \\ &= \frac{d}{dE} \prod_{j=1}^2 \prod_{a=1}^3 \sum_{m_a^{(j)}=1}^{\infty} \Theta\left[E - \frac{\hbar^2}{2m_A} \frac{\pi^2}{L^2} \sum_{a=1}^3 \left[2\left(m_a^{(1)}\right)^2 + \left(m_a^{(2)}\right)^2\right]\right] \\ &= \frac{d}{dE} \prod_{j=1}^2 \prod_{a=1}^3 \frac{L}{\pi\hbar} \int_0^{\infty} dp_a^{(j)} \Theta\left[E - \frac{1}{2m_A} \sum_{a=1}^3 \left[\left(\sqrt{2}p_a^{(1)}\right)^2 + \left(p_a^{(2)}\right)^2\right]\right].\end{aligned}\quad (2.75)$$

Für $\frac{\hbar^2}{2m_A} \frac{\pi^2}{L^2} \ll E$ wurde mit einem verschwindend kleinen Fehler wieder die Summation über diskrete Quantenzahlen $m_a^{(j)}$ durch ein Integral ersetzt. Mit der Substitution

$$p_a^{(1)} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} p_a^{(1)} \quad (2.76)$$

folgt somit

$$\sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}} \delta(E - 2\varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}} - \varepsilon_{\mathbf{m}^{(2)}}) = \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \frac{d}{dE} \Phi(E, 2, V). \quad (2.77)$$

Ähnlich liefert die Substitution

$$p_a^{(1)} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{3}} p_a^{(1)} \quad (2.78)$$

das Ergebnis

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{m}^{(1)}} \delta(E - 3\varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}}) \\ &= \frac{d}{dE} \sum_{\mathbf{m}^{(1)}} \Theta(E - 3\varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}}) \\ &= \frac{1}{3^{\frac{3}{2}}} \frac{d}{dE} \Phi(E, 1, V). \end{aligned} \quad (2.79)$$

Insgesamt folgt

$$\begin{aligned} \omega_{MK}(E, 3, V) &= \frac{1}{3!} \frac{d}{dE} \left(\Phi(E, 3, V) + \frac{3}{2^{\frac{3}{2}}} \Phi(E, 2, V) + \frac{2}{3^{\frac{3}{2}}} \Phi(E, 1, V) \right) \\ &= \frac{1}{3!} \frac{d}{dE} \left[\Phi(E, 3, V) \times \left(1 + \frac{3}{2^{\frac{3}{2}}} \frac{\Phi(E, 2, V)}{\Phi(E, 3, V)} + \frac{2}{3^{\frac{3}{2}}} \frac{\Phi(E, 1, V)}{\Phi(E, 3, V)} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Für $N = 3$ ist $\varepsilon_A = \frac{E}{3}$. Mit der mittleren Ausdehnung λ_A eines atomaren Wellenpaketes (2.56) folgt somit nach elementarer Rechnung

$$\frac{\Phi(E, 2, V)}{\Phi(E, 3, V)} = \frac{35}{192} \frac{1}{\pi} \frac{\lambda_A^3}{L^3} \quad (2.81)$$

$$\frac{\Phi(E, 1, V)}{\Phi(E, 3, V)} = \frac{35}{648} \frac{1}{\pi^3} \frac{\lambda_A^6}{L^6}.$$

Aufgrund unserer Annahme $\lambda_A \ll L$ spielt der Beitrag dieser Terme offensichtlich keine Rolle und kann komplett vernachlässigt werden, d.h.

$$\begin{aligned} \frac{\lambda_A^3}{L^3} &\ll 1 \\ \omega_{MK}(E, 3, V) &= \frac{1}{3!} \frac{d}{dE} \Phi(E, 3, V). \end{aligned} \quad (2.82)$$

Die für $N = 3$ angestellten Überlegungen gelten entsprechend auch für große Teilchenzahl $N \gg 1$ und liefern für ein *ideales, verdünntes* (hinreichend *heißes*) Gas von N ununterscheidbaren Atomen mit Spin $S = 0$ das Resultat, dass die

2.4 Mikrokanonische Zustandsdichte des idealen einatomigen klassischen Gases

mikrokanonische Zustandsdichte in führender Ordnung unter Vernachlässigung von Korrekturen proportional zu $\frac{\lambda_A^3}{L^3}$ als Ableitung einer klassischen Zählfunktion $\Phi(E, N, V)$ darstellbar ist:

$$\frac{\lambda_A^3}{L^3} \ll 1 \quad (2.83)$$

$$\omega_{MK}(E, N, V) = \frac{1}{N!} \frac{d}{dE} \Phi(E, N, V) = \frac{1}{N!} \frac{(\pi)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{L}{h} \sqrt{2m_A E}\right)^{3N}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)! E}.$$

Der Hauptbeitrag zur Zustandsdichte $\omega_{MK}(E, N, V)$ des mikrokanonischen Ensembles gemäß der exakten Relation (2.59) rührt im diskutierten Grenzfall $\lambda_A \ll L$ von der *identischen* Permutation her, d.h. $\langle \Phi_{\{n\}}^{(B)}, \Phi_{\{n\}}^{(B)} \rangle \simeq 1 + o\left(\frac{\lambda_A^3}{L^3}\right)$, was dann so aussieht, als wären die Teilchen unterscheidbar. Allerdings ist der Faktor $\frac{1}{N!}$ auf Basis der klassischen Mechanik nicht zu erklären.

Wir zeigen jetzt noch, dass für $\varepsilon_A \ll \Delta \ll E$ fast alle Zustände des mikrokanonischen Ensembles innerhalb der dünnen Energieschale $E - \Delta \leq E_{\{n\}} \leq E$ mit Breite Δ liegen:

$$\varepsilon_A \ll \Delta \ll E \quad (2.84)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Phi(E - \Delta, N, V)}{\Phi(E, N, V)} &= \left(1 - \frac{\Delta}{E}\right)^{\frac{3N}{2}} \\ &= e^{\frac{3N}{2} \ln\left(1 - \frac{\Delta}{E}\right)} \\ &\leq e^{-\frac{3N}{2} \frac{\Delta}{E}} \\ &= e^{-\frac{3}{2} \frac{\Delta}{\varepsilon_A}}. \end{aligned}$$

Aufgrund unserer Annahme $\varepsilon_A \ll \Delta$ ist die obere Schranke in der Tat winzig klein. Somit

$$\begin{aligned} \Phi(E, N, V) - \Phi(E - \Delta, N, V) &= \Phi(E, N, V) \left[1 - \frac{\Phi(E - \Delta, N, V)}{\Phi(E, N, V)}\right] \quad (2.85) \\ &= \Phi(E, N, V) \left(1 - e^{-\frac{3}{2} \frac{\Delta}{\varepsilon_A}}\right) \\ &\simeq \Phi(E, N, V), \end{aligned}$$

was zu zeigen war.

2.5 Die Maxwell'sche Verteilungsfunktion

Die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen eines symmetrisierten (auf Eins) normierten Vielteilchen-Eigenzustands $\frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}_{\{n\}}}} \left| \Phi_{\{n\}}^{(B)} \right\rangle$ zum Eigenwert $E_{\{n\}} = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{\mathbf{m}^{(j)}}$ eines idealen Gases von N ununterscheidbaren Atomen mit Spin $S = 0$ ist im mikrokanonischen Ensemble (E, N, V) gegeben zu

$$\begin{aligned} p(E_{\{n\}}) &= \frac{\delta(E - E_{\{n\}})}{\text{Tr} \left[\hat{\delta}(E \cdot \hat{1} - \hat{H}) \right]} \\ &= \frac{1}{\omega_{MK}(E, N, V)} \delta(E - E_{\{n\}}). \end{aligned} \quad (2.86)$$

Dann gilt unter Beachtung der Identität (2.50)

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_{\{n\}} w_{\{n\}} p(E_{\{n\}}) \\ &= \frac{1}{\omega_{MK}(E, N, V)} \sum_{\{n\}} w_{\{n\}} \delta(E - E_{\{n\}}) \times \underbrace{\frac{\langle \Phi_{\{n\}}^{(B)}, \Phi_{\{n\}}^{(B)} \rangle}{\sqrt{\mathcal{V}_{\{n\}}} \sqrt{\mathcal{V}_{\{n\}}}}}_{\equiv 1 \text{ für (2.39)}} \\ &\stackrel{(2.50)}{=} \frac{1}{\omega_{MK}(E, N, V)} \frac{1}{N!} \sum_{\{n\}} \delta(E - E_{\{n\}}) \langle \Phi_{\{n\}}^{(B)}, \Phi_{\{n\}}^{(B)} \rangle. \end{aligned} \quad (2.87)$$

Wie im vorherigen Abschnitt ausgeführt wurde, gilt unter der Voraussetzung $\frac{\lambda_A^3}{L^3} \ll 1$ dann $\langle \Phi_{\{n\}}^{(B)}, \Phi_{\{n\}}^{(B)} \rangle \simeq 1$ und $\omega_{MK}(E, N, V) \simeq \frac{1}{N!} \frac{d}{dE} \Phi(E, N, V)$. Also erhalten wir nach Kürzen des Faktors $N!$ für ein genügend verdünntes heißes System

$$\begin{aligned} \sum_{\{n\}} w_{\{n\}} p(E_{\{n\}}) &= \frac{1}{\frac{d}{dE} \Phi(E, N, V)} \sum_{\{n\}} \delta(E - E_{\{n\}}) \\ &= \frac{1}{\frac{d}{dE} \Phi(E, N, V)} \times \sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}, \dots, \mathbf{m}^{(N)}} \delta \left(E - \sum_{j=1}^N \varepsilon_{\mathbf{m}^{(j)}} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}, \dots, \mathbf{m}^{(N)}} \rho(\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}, \dots, \mathbf{m}^{(N)}) \\ &= 1. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Es kann demnach die Verteilungsfunktion

$$\rho(\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}, \dots, \mathbf{m}^{(N)}) = \frac{1}{\frac{d}{dE}\Phi(E, N, V)} \delta \left[E - \sum_{j=1}^N \varepsilon_{\mathbf{m}^{(j)}} \right] \quad (2.89)$$

$$\varepsilon_{\mathbf{m}} = \frac{\hbar^2}{2m_A} \left(\frac{\pi}{L} \right) (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2)$$

$$m_a \in \mathbb{N} \text{ für } a \in \{x, y, z\}$$

bei einer Summation ohne Restriktion (2.39) an die Folge der Quantenzahlen $\{n\}$ als eine Wahrscheinlichkeitsverteilung dafür angesehen werden, eine Konfiguration von N Teilchen mit Gesamtenergie E anzutreffen, so dass Teilchen Nr. 1 die Energie $\varepsilon_{\mathbf{m}^{(1)}}$, Teilchen Nr. 2 die Energie $\varepsilon_{\mathbf{m}^{(2)}}$, ..., und Teilchen Nr. N die Energie $\varepsilon_{\mathbf{m}^{(N)}}$ besitzt. Der quantenmechanischen Verteilungsfunktion $\rho(\mathbf{m}^{(1)}, \mathbf{m}^{(2)}, \dots, \mathbf{m}^{(N)})$ für ein ideales, verdünntes (heißes) Gas mit Spin $S = 0$ entspricht eine klassische Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion $\rho(\mathbf{x}; \mathbf{p})$ im 6^N -dimensionalen Phasenraum der analytischen Mechanik.

Die Wahrscheinlichkeit $W(\mathbf{x}; \mathbf{p})$ dafür, in einem Volumenelement $d^{3N}p d^{3N}x$ des Phasenraums für $j = 1, 2, \dots, N$ Teilchen Nr. j am Ort $\mathbf{x}^{(j)}$ mit Impuls $\mathbf{p}^{(j)} = \hbar \mathbf{k}^{(j)} = \hbar \frac{\pi}{L} \mathbf{m}^{(j)}$ anzutreffen, ist dann gegeben zu:

$$W(\mathbf{x}^{(1)}, \dots, \mathbf{x}^{(N)}; \mathbf{p}^{(1)}, \dots, \mathbf{p}^{(N)}) = \frac{1}{\frac{d}{dE}\Phi(E, N, V)} \delta \left(E - \sum_{\substack{j=1 \\ a \in \{x, y, z\}}}^N \frac{(p_a^{(j)})^2}{2m_A} \right) \frac{d^{3N}p d^{3N}x}{h^{3N}}. \quad (2.90)$$

Folglich ist die Wahrscheinlichkeit $w(\mathbf{p}^{(1)}) \frac{d^3p^{(1)}}{h^3}$, z.B. Teilchen Nr. 1 im Inneren des Volumens V mit einem Impuls $\mathbf{p}^{(1)}$ anzutreffen, bei beliebiger Verteilung der übrigen $N - 1$ Teilchen im selben Volumen, gegeben zu

$$w(\mathbf{p}^{(1)}) \frac{d^3p^{(1)}}{h^3} \quad (2.91)$$

$$= \frac{d^3p^{(1)}}{h^3} \frac{1}{\frac{d}{dE}\Phi(E, N, V)} \int d^3x^{(1)} \prod_{j=2}^N \int d^3x^{(j)} \int \frac{d^3p^{(j)}}{h^3} \delta \left(E - \sum_{\substack{j=1 \\ a \in \{x, y, z\}}}^N \frac{(p_a^{(j)})^2}{2m_A} \right)$$

$$= \frac{d^3p^{(1)}}{h^3} \frac{L^{3N}}{\frac{d}{dE}\Phi(E, N, V)} \prod_{j=2}^N \int \frac{d^3p^{(j)}}{h^3} \delta \left(E - \sum_{a \in \{x, y, z\}} \frac{(p_a^{(1)})^2}{2m_A} - \sum_{\substack{j=2 \\ a \in \{x, y, z\}}}^N \frac{(p_a^{(j)})^2}{2m_A} \right).$$

2 Mikrokanonisches Ensemble

Das Integral über die Impulse können wir als Ableitung einer Zählfunktion $\Phi(E', N', V)$ wie in (2.64) darstellen, mit undefinierten Argumenten

$$\begin{aligned} E' &= E - \sum_{a \in \{x, y, z\}} \frac{(p_a^{(1)})^2}{2m_A} \\ N' &= N - 1. \end{aligned} \quad (2.92)$$

Wir schreiben jetzt $\mathbf{p}^{(1)} = \mathbf{p}$ und erhalten für die Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(\mathbf{p})$ des Impulses \mathbf{p} eines Atoms in einem idealen, verdünnten (heißen) Gas das Ergebnis

$$\begin{aligned} w(\mathbf{p}) \frac{d^3 p}{h^3} &= \frac{d^3 p}{h^3} L^3 \cdot \frac{\frac{d}{dE} \Phi(E - \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_A}, N - 1, V)}{\frac{d}{dE} \Phi(E, N, V)} \\ &= \frac{d^3 p}{h^3} L^3 \cdot \left[\frac{\frac{(\pi)^{\frac{3(N-1)}{2}} (\frac{L}{h} \sqrt{2m_A E'})^{3(N-1)}}{(\frac{3(N-1)}{2} - 1)!} \frac{1}{E'}}{\frac{(\pi)^{\frac{3N}{2}} (\frac{L}{h} \sqrt{2m_A E})^{3N}}{(\frac{3N}{2} - 1)!} \frac{1}{E}} \right]_{E' = E - \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_A}} \\ &= d^3 p \cdot \frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}} (2m_A E)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{(\frac{3N}{2} - 1)!}{(\frac{3(N-1)}{2} - 1)!} \left(\frac{E - \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_A}}{E} \right)^{\frac{3N}{2} - \frac{5}{2}}. \end{aligned} \quad (2.93)$$

Mit Hilfe der Moivre-Stirling Formel schreiben wir für $N \gg 1$

$$\frac{(\frac{3N}{2} - 1)!}{(\frac{3(N-1)}{2} - 1)!} \simeq \left(\frac{3N}{2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (2.94)$$

also

$$w(\mathbf{p}) \frac{d^3 p}{h^3} = d^3 p \cdot \left(\frac{3N}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_A E} \right)^{\frac{3N}{2} - \frac{5}{2}}. \quad (2.95)$$

Mit der Definition des Parameters β über die Relation

$$\frac{E}{N} = \varepsilon_A = \frac{3}{2\beta} \quad (2.96)$$

erhält man für große Teilchenzahl N eine Gauß-Verteilung

$$\begin{aligned}
 N &\gg 1 & (2.97) \\
 \left(1 - \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_A E}\right)^{\frac{3N}{2} - \frac{5}{2}} &= \left(1 - \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_A \varepsilon_A} \frac{1}{N}\right)^{\frac{3N}{2} - \frac{5}{2}} \\
 &\rightarrow \exp\left[\left(\frac{3N}{2} - \frac{5}{2}\right) \ln\left(1 - \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_A \varepsilon_A} \frac{1}{N}\right)\right] \\
 &= \exp\left[-\frac{3}{2} \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_A \varepsilon_A}\right] \\
 &= \exp\left[-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_A}\right].
 \end{aligned}$$

Das Ergebnis für die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{p})$ des Impulses $\mathbf{p} = m_A \mathbf{v}$ eines Atoms mit Masse m_A und Geschwindigkeit \mathbf{v} ist die *Maxwell'sche Verteilungsfunktion*

$$\begin{aligned}
 \frac{w(\mathbf{p})}{h^3} &= f(\mathbf{p}) = \left(\frac{\beta}{2\pi m_A}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_A}\right) & (2.98) \\
 \frac{1}{\beta} &= \frac{2}{3} \varepsilon_A = \frac{2}{3} \frac{E}{N}.
 \end{aligned}$$

Diese ist tatsächlich auf Eins normiert

$$\int d^3 p f(\mathbf{p}) = 1. \quad (2.99)$$

Wir berechnen die mittlere kinetische Energie eines Atoms mit Impuls \mathbf{p} für ein verdünntes ideales Gas im mikrokanonischen Ensemble (E, N, V) bzgl. der Maxwell'schen Verteilungsfunktion zu

$$\begin{aligned}
 \left\langle \frac{\mathbf{p}^2}{2m_A} \right\rangle_f &= \left\langle \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_A} \right\rangle_f & (2.100) \\
 &= \int d^3 p f(\mathbf{p}) \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_A} \\
 &= \left(\frac{\beta}{2\pi m_A}\right)^{\frac{3}{2}} \int d^3 p \exp\left(-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_A}\right) \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_A} \\
 &= \left(\frac{\beta}{2\pi m_A}\right)^{\frac{3}{2}} \left(-\frac{d}{d\beta}\right) \int d^3 p \exp\left(-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_A}\right)
 \end{aligned}$$

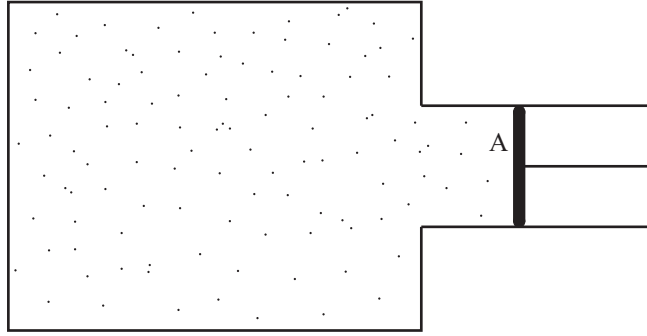


Abbildung 2.1: Gasdruck auf einen Stempel

$$\begin{aligned}
 &= \left(\frac{\beta}{2\pi m_A} \right)^{\frac{3}{2}} \left(-\frac{d}{d\beta} \right) \left(\frac{\beta}{2\pi m_A} \right)^{-\frac{3}{2}} \\
 &= \frac{3}{2\beta} = \varepsilon_A = \frac{E}{N}.
 \end{aligned}$$

Entsprechend finden wir (für ein isotropes Gas)

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m_A} \right\rangle_f = \left\langle \frac{p_y^2}{2m_A} \right\rangle_f = \left\langle \frac{p_z^2}{2m_A} \right\rangle_f = \frac{1}{3} \left\langle \frac{\mathbf{p}^2}{2m_A} \right\rangle_f = \frac{1}{2\beta} = \frac{\varepsilon_A}{3}. \quad (2.101)$$

2.6 Zustandsgleichung des idealen klassischen Gases

Wir betrachten die Situation von Bild (2.1). Ein ideales verdünntes (genügend heißes) Gas von N Atomen der Mass m_A befindet sich in einem Behälter mit Volumeninhalt $|V|$, mit fest vorgegebener Gesamtenergie E . Der Gasdruck im Behälter erzeugt pro Einheitsfläche der Oberfläche ∂V des Volumens V eine konstante Kraft. Der Druck P wird dann als diejenige Kraft gemessen, die auf den Stempel ausgeübt werden muss, um diesen in Ruhe zu halten.

Nach den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie entsteht diese Kraft durch den Impulsübertrag der (elastisch) stoßenden Atome, die pro Zeitintervall Δt auf die Oberfläche A des ruhenden Stempels auftreffen. Wir betrachten zunächst nur Atome mit Geschwindigkeitskomponente $v_x = \frac{p_x}{m_A} > 0$ innerhalb einer kleinen Säule mit Volumen $F \cdot v_x \Delta t$ direkt über der Fläche $|A|$ des Stempels. Innerhalb der Zeit Δt wird dann eine Anzahl $dN(p_x) = n(p_x) \cdot A \cdot v_x \Delta t$ von Atomen auf den Stempel auftreffen, wobei sich die Impulskomponente $p_x > 0$ der auf die Oberfläche des Stempels auftreffenden Atome umkehrt, während die

beiden tangentialen Komponenten p_y, p_z des Impulses unverändert bleiben:

$$\begin{aligned} p_x &\rightarrow -p_x \\ p_y &\rightarrow p_y \\ p_z &\rightarrow p_z. \end{aligned} \quad (2.102)$$

Die Impulsdichte $n(p_x)$ ist dabei als Integral der Maxwell Verteilungsfunktion über *alle* tangentialen Impulskomponenten zu berechnen

$$\begin{aligned} n(p_x) &= \frac{N}{|V|} \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z f(\mathbf{p}) \\ &= \frac{N}{|V|} \left(\frac{\beta}{2\pi m_A} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\beta \frac{p_x^2}{2m_A}\right). \end{aligned} \quad (2.103)$$

Offensichtlich gilt

$$n(-p_x) = n(p_x). \quad (2.104)$$

Nach dem Gesagten ist während der Zeit Δt der Impulsübertrag $\Delta p_x = \Delta p_x(p_x)$ aller derjenigen Atome, die mit einer bestimmten Geschwindigkeitskomponente $v_x > 0$ unterwegs sind, gleich dem Impulsübertrag $(p_x - (-p_x)) = 2p_x$ eines Atoms multipliziert mit der Anzahl $dN(p_x)$ der betreffenden Atome:

$$\begin{aligned} \Delta p_x(p_x) &= (p_x - (-p_x)) \cdot dN(p_x) = 2p_x \cdot n(p_x) \cdot |A| \cdot v_x \Delta t \\ \Delta p_y(p_x) &= 0 = \Delta p_z(p_x). \end{aligned} \quad (2.105)$$

Der totale Impulsübertrag während der Zeit Δt ist dann das Integral über alle möglichen (einlaufenden) Impulse $p_x > 0$:

$$\Delta \mathfrak{P}_x = \int_0^{\infty} dp_x \Delta p_x(p_x). \quad (2.106)$$

Nach Newton ist die resultierende Kraft \mathbb{F} auf den Stempel gleich der zeitlichen Änderung des Gesamtimpulses

$$\mathbb{F}_x = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathfrak{P}_x}{\Delta t}. \quad (2.107)$$

Den Druck P auf den Stempel (im Gleichgewicht) erhält man dann als den Quotienten von Kraft pro Fläche zu

$$\begin{aligned} P &= \frac{\mathbb{F}_x}{|A|} \\ &= \frac{1}{|A|} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int_0^{\infty} dp_x \frac{2p_x \cdot n(p_x) \cdot |A| \cdot \frac{p_x}{m_A} \Delta t}{\Delta t} \\ &= 4 \int_0^{\infty} dp_x n(p_x) \frac{p_x^2}{2m_A}. \end{aligned} \quad (2.108)$$

2 Mikrokanonisches Ensemble

Unter Beachtung der Symmetrie (2.104) folgt dann ein einfacher Ausdruck für den Druck

$$\begin{aligned}
 P &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} dp_x n(p_x) \frac{p_x^2}{2m_A} \\
 &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \frac{N}{|V|} \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z f(\mathbf{p}) \frac{p_x^2}{2m_A} \\
 &= 2 \frac{N}{|V|} \left\langle \frac{p_x^2}{2m_A} \right\rangle_f = \frac{N}{|V|} \frac{1}{\beta} \\
 &= \frac{N}{|V|} \frac{2}{3} \frac{E}{N}.
 \end{aligned} \tag{2.109}$$

Es folgt die Zustandsgleichung

$$P \cdot |V| = N \cdot \frac{1}{\beta} = \frac{2}{3} E. \tag{2.110}$$

Diese beschreibt, wie sich in einem idealen (eiatomigen, verdünnten) Gas im Gleichgewicht die Zustandsgrößen Druck P , Volumeninhalt $|V|$, Teilchenzahl N bei festgehaltener *kinetischer Energie* pro Teilchen $\varepsilon_A = \frac{E}{N}$ ändern.

Es ist empirisch sehr gut bestätigt (Boyle 1662 und Mariotte 1676), dass die Zustandsvariablen Druck P , Volumeninhalt $|V|$ und Temperatur T eines verdünnten idealen Gases im Gleichgewicht über die sog. *thermische Zustandsgleichung* verknüpft sind:

$$P \cdot |V| = N \cdot k_B T, \tag{2.111}$$

wobei

$$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right] \tag{2.112}$$

die sog. Boltzmann-Konstante ist. Letztere dient dem Zweck, Temperaturen T (gemessen in Grad Kelvin K) in äquivalente Energiewerte (gemessen in Joule $\text{J} = \text{kg} \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$) umzurechnen. Demnach kann der Parameter β als inverse Temperatur eines idealen Gases gedeutet werden:

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \tag{2.113}$$

Dementsprechend ist die Temperatur eines idealen Gases direkt proportional zum Erwartungswert der kinetischen Energie E der Atome:

$$\varepsilon_A = \frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_B T = \left\langle \frac{\mathbf{p}^2}{2m_A} \right\rangle_f. \tag{2.114}$$

2.6 Zustandsgleichung des idealen klassischen Gases

Der Temperaturbegriff der Thermodynamik ist somit nichts anderes als ein Maß für die kinetische Energie von Atomen.

Die *innere Energie* des einatomigen idealen Gases ist dann

$$E = N \cdot \frac{3}{2} k_B T. \quad (2.115)$$

Bei gleicher Temperatur T und gleichem Druck P enthalten gleiche Volumina $|V|$ *verschiedener* (idealer, verdünnter, hinreichend heißer) Gase die gleiche Anzahl N an Atomen (Lorenzo Avogadro 1811):

$$\frac{P_1 |V_1|}{N_1} = \frac{P_2 |V_2|}{N_2} = k_B T. \quad (2.116)$$

In der Chemie ist es üblich die Masse einer Substanz in der Einheit [Mol] anzugeben, wobei 1 [Mol] äquivalent der Masse von 12×10^{-3} [kg] des Elements Kohlenstoff ^{12}C ist. Die in 1 [Mol] einer Stoffmenge enthaltene Teilchenzahl N_A ist die Avogadro Zahl

$$N_A = 6.02214129 \times 10^{23}. \quad (2.117)$$

Die enorme Größe dieser Zahl besagt, dass Atome und Moleküle extrem klein sind. Die Anzahl der Sandkörner an allen Stränden der Erde zusammen genommen ist deutlich kleiner, „nur“ etwa 10^{18} . In einer Galaxie wie der Milchstrasse befinden sich vielleicht 10^{11} Sterne. Aber in einer einzigen Tasse Kaffee befinden sich mehr als 10^{23} Moleküle H_2O .

Die Konstante

$$R = N_A k_B = 8.3166 \left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{Mol}} \right] \quad (2.118)$$

ist die sog. universelle Gaskonstante. Die Boltzmann Konstante k_B ist also deshalb so klein, weil die Anzahl N_A der Atome in 1 [Mol] einer Stoffmenge so groß ist. Die Gaskonstante R als Produkt einer sehr großen Zahl N_A mit einer sehr kleinen Zahl k_B (in den Einheiten des SI-Systems) ist besser geeignet, die typischen makroskopischen Skalen (in *SI*- Einheiten) im Alltag der menschlichen Erfahrung für Temperatur und Energie äquivalent umzuformen, so dass in etwa auf beiden Seiten der Gleichung vergleichbare Größenordnungen stehen. So ist die typische Temperatur in einem Zimmer ca. 300 [K], während die Energie eines vom Baum fallenden Apfels einige [J] beträgt.

Ist die Teilchenzahl N in einem Gas bekannt, so ist die Anzahl n_M der Mole des Gases (seine Masse) gegeben zu $n_M = \frac{N}{N_A}$. Die thermische Zustandsgleichung des Gases lautet dann

$$P \cdot |V| = n_M R \cdot T. \quad (2.119)$$

Oft wird in den Anwendungen, z.B. in der Meteorologie, der Astrophysik, der chemischen Verfahrenstechnik, der Festkörperphysik anstatt eines globalen

Gleichgewichts nur lokales Gleichgewicht angenommen. Der Druck $P(\mathbf{r})$, die Teilchendichte $n(\mathbf{r})$, die Temperatur $T(\mathbf{r})$ sind dann ortsveränderliche Größen. Für verschwindend kleinen Gradienten auf der Skala mikroskopischer Stoßprozesse schreibt man dann die thermische Zustandsgleichung (eines realen Gases) auf einer Zeitskala, die natürlich als sehr kurz gegenüber der Zeitskala von Ausgleichsvorgängen anzusehen ist, auch in der Form

$$P(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})k_B T(\mathbf{r}). \quad (2.120)$$

2.7 Virialsatz und Zustandsgleichung wechselwirkender Gase im stationären Ensemble

Sei \hat{A} eine beliebige Observable. Ist $|\Psi_n\rangle$ Eigenzustand des Hamilton-Operators \hat{H} zum Eigenwert E_n ,

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Psi_n\rangle &= E_n|\Psi_n\rangle \\ \langle\Psi_n|\hat{H} &= \langle\Psi_n|E_n, \end{aligned} \quad (2.121)$$

so verschwindet immer das Matrixelement des Kommutators von \hat{A} mit \hat{H} im Zustand $|\Psi_n\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle\Psi_n|[\hat{A}, \hat{H}]_-|\Psi_n\rangle &= \langle\Psi_n|(\hat{A} \circ \hat{H} - \hat{H} \circ \hat{A})|\Psi_n\rangle \\ &= \langle\Psi_n|(\hat{A} E_n - E_n \hat{A})|\Psi_n\rangle \\ &= E_n \cdot \langle\Psi_n|(\hat{A} - \hat{A})|\Psi_n\rangle \\ &= 0. \end{aligned} \quad (2.122)$$

Diese Eigenschaft überträgt sich auf jeden statistischen Operator

$$\hat{\rho}_{St} = \sum \rho_n |\Psi_n\rangle \langle\Psi_n|$$

eines stationären Ensembles:

$$\begin{aligned} \langle[\hat{A}, \hat{H}]_- \rangle_{\hat{\rho}_{St}} &= \text{Tr}(\hat{\rho}_{St} \circ [\hat{A}, \hat{H}]_-) \\ &= \sum_n \rho_n \langle\Psi_n|[\hat{A}, \hat{H}]_-|\Psi_n\rangle \\ &= 0. \end{aligned} \quad (2.123)$$

Insbesondere ist diese Aussage dann auch für das kanonische oder das mikrokanonische Ensemble richtig.

2.7 Virialsatz und Zustandsgleichung wechselwirkender Gase im stationären Ensemble

Sei nun \hat{A} speziell gegeben zu

$$\hat{A} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{a \in \{x,y,z\}} \left(\hat{r}_a^{(j)} \hat{p}_a^{(j)} + \hat{p}_a^{(j)} \hat{r}_a^{(j)} \right). \quad (2.124)$$

In der Himmelsmechanik (Astronomie) nennt man so ein Produkt von Impuls und Ort das „Virial“. In der Quantenmechanik genügen die Observablen für Impuls und Ort den kanonischen Kommutator-Regeln

$$\left[\hat{p}_a^{(j)}, \hat{r}_{a'}^{(j')} \right]_- = \frac{\hbar}{i} \delta_{j,j'} \delta_{a,a'} \hat{1}. \quad (2.125)$$

Wir betrachten einen Hamilton-Operator \hat{H} , wie er für wechselwirkende atomare Gase typisch ist, die in einem Volumen V eingeschlossen sind:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_{kin} + \hat{V}_{ext} + \hat{H}_{int} & (2.126) \\ \hat{H}_{kin} &= \sum_{j=1}^N \sum_{a \in \{x,y,z\}} \frac{\hat{p}_a^{(j)} \hat{p}_a^{(j)}}{2m_A} \\ \hat{V}_{ext} &= \sum_{j=1}^N V_{ext}(\hat{\mathbf{r}}^{(j)}) \\ \hat{H}_{int} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{j',j''=1 \\ j' \neq j''}}^N U(\hat{\mathbf{r}}^{(j')} - \hat{\mathbf{r}}^{(j'')}). \end{aligned}$$

Es bezeichnet dabei N die Anzahl der Teilchen, \hat{H}_{kin} die kinetische Energie, \hat{V}_{ext} das Potential der äußeren Kräfte, z.B. solche, die von den Wänden eines Behälters mit Volumen $|V|$ auf die Teilchen ausgeübt werden, und \hat{H}_{int} ein (allgemeines) Paarpotential, das die Wechselwirkungskräfte zwischen je zwei Atomen im Inneren des Behälters beschreibt.

Wir berechnen den Kommutator zu

$$\begin{aligned}
 & \left[\hat{A}, \hat{H}_{int} \right]_- \tag{2.127} \\
 &= \left[\left(\sum_{j=1}^N \sum_{a \in \{x,y,z\}} \frac{\hat{r}_a^{(j)} \hat{p}_a^{(j)} + \hat{p}_a^{(j)} \hat{r}_a^{(j)}}{2} \right), \left(\frac{1}{2} \sum_{\substack{j',j''=1 \\ j' \neq j''}}^N U(\hat{\mathbf{r}}^{(j')} - \hat{\mathbf{r}}^{(j'')}) \right) \right]_- \\
 &= \frac{\hbar}{i} \frac{1}{2} \sum_{\substack{j',j''=1 \\ j' \neq j''}}^N \sum_{j=1}^N \sum_{a \in \{x,y,z\}} \hat{r}_a^{(j)} \circ \left(\delta_{j,j'} \frac{\partial}{\partial r_a^{(j')}} U(\hat{\mathbf{r}}^{(j')} - \hat{\mathbf{r}}^{(j'')}) + \delta_{j,j''} \frac{\partial}{\partial r_a^{(j'')}} U(\hat{\mathbf{r}}^{(j')} - \hat{\mathbf{r}}^{(j'')}) \right) \\
 &= \frac{\hbar}{i} \frac{1}{2} \sum_{\substack{j',j''=1 \\ j' \neq j''}}^N \sum_{a \in \{x,y,z\}} \left(\hat{r}_a^{(j')} - \hat{r}_a^{(j'')} \right) \frac{\partial}{\partial r_a^{(j')}} U(\hat{\mathbf{r}}^{(j')} - \hat{\mathbf{r}}^{(j'')}).
 \end{aligned}$$

Die letzte Zeile beinhaltet das Reaktionsprinzip von Newton („actio“ gleich „reactio“). Die Wechselwirkungskraft zwischen zwei Teilchen, nummerieren wir sie j' und j'' , ist gleich groß und entgegen gerichtet der Wechselwirkungskraft zwischen Teilchen j'' und Teilchen j' .

Für den Kommutator von \hat{A} mit dem äußeren Potential \hat{V}_{ext} der Wand folgt entsprechend

$$\begin{aligned}
 & \left[\hat{A}, \hat{V}_{ext} \right]_- \tag{2.128} \\
 &= \left[\left(\sum_{j=1}^N \sum_{a \in \{x,y,z\}} \frac{\hat{r}_a^{(j)} \hat{p}_a^{(j)} + \hat{p}_a^{(j)} \hat{r}_a^{(j)}}{2} \right), \left(\sum_{j'=1}^N V_{ext}(\hat{\mathbf{r}}^{(j')}) \right) \right]_- \\
 &= \frac{\hbar}{i} \sum_{j'=1}^N \sum_{a \in \{x,y,z\}} \hat{r}_a^{(j')} \frac{\partial}{\partial r_a^{(j')}} V_{ext}(\hat{\mathbf{r}}^{(j')}).
 \end{aligned}$$

Die Wände des Kastens üben auf ein Atom am Ort \mathbf{r} eine Kraft

$$\begin{aligned}
 \mathbb{F}_a(\mathbf{r}) &= -\frac{\partial}{\partial r_a} V_{ext}(\mathbf{r}) \tag{2.129} \\
 a &\in \{x, y, z\}
 \end{aligned}$$

aus. Mit der Kraftdichte

$$\hat{f}_a(\mathbf{r}) = \sum_{j'=1}^N \mathbb{F}_a(\mathbf{r}^{(j')}) \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{(j')}) \tag{2.130}$$

2.7 Virialsatz und Zustandsgleichung wechselwirkender Gase im stationären Ensemble

folgt dann

$$[\hat{A}, \hat{V}_{ext}]_- = -\frac{\hbar}{i} \sum_{a \in \{x,y,z\}} \int_V d^3 r' r'_a \hat{f}_a(\mathbf{r}'). \quad (2.131)$$

Schließlich berechnen wir noch den Kommutator von \hat{A} mit der kinetischen Energie \hat{H}_{kin} :

$$\left[\left(\sum_{j=1}^N \sum_{a \in \{x,y,z\}} \frac{\hat{r}_a^{(j)} \hat{p}_a^{(j)} + \hat{p}_a^{(j)} \hat{r}_a^{(j)}}{2} \right), \left(\sum_{j'=1}^N \sum_{a' \in \{x,y,z\}} \frac{\hat{p}_{a'}^{(j')} \hat{p}_{a'}^{(j')}}{2m_A} \right) \right]_- = -\frac{\hbar}{i} \cdot 2\hat{H}_{kin}. \quad (2.132)$$

Es folgt aus dem Gesagten somit für die entsprechenden Erwartungswerte bzgl. jedes *stationären* Ensemble der sog. *Virialsatz*

$$\begin{aligned} 0 &= \langle [\hat{A}, \hat{H}]_- \rangle_{\hat{\rho}_{St}} \quad (2.133) \\ &= \langle [\hat{A}, \hat{H}_{kin}]_- \rangle_{\hat{\rho}_{St}} + \langle [\hat{A}, \hat{V}_{ext}]_- \rangle_{\hat{\rho}_{St}} + \langle [\hat{A}, \hat{H}_{int}]_- \rangle_{\hat{\rho}_{St}} \\ &\Leftrightarrow \\ 0 &= -2 \langle \hat{H}_{kin} \rangle_{\hat{\rho}_{St}} - \int_V d^3 r' \left\langle \sum_{a \in \{x,y,z\}} r'_a f_a(\mathbf{r}') \right\rangle_{\hat{\rho}_{St}} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j', j''=1 \\ j' \neq j''}}^N \left\langle \sum_{a \in \{x,y,z\}} \left(\hat{r}_a^{(j')} - \hat{r}_a^{(j'')} \right) \frac{\partial}{\partial r_a^{(j')}} U(\hat{\mathbf{r}}^{(j')} - \hat{\mathbf{r}}^{(j'')}) \right\rangle_{\hat{\rho}_{St}}. \end{aligned}$$

Diese Identität schreiben wir um zu

$$\begin{aligned} & - \sum_{a \in \{x,y,z\}} \int_V d^3 r' \langle r'_a \hat{f}_a(\mathbf{r}') \rangle_{\hat{\rho}_{St}} \quad (2.134) \\ &= 2 \langle \hat{H}_{kin} \rangle_{\hat{\rho}_{St}} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{j', j''=1 \\ j' \neq j''}}^N \left\langle \sum_{a \in \{x,y,z\}} \left(\hat{r}_a^{(j')} - \hat{r}_a^{(j'')} \right) \frac{\partial}{\partial r_a^{(j')}} U(\hat{\mathbf{r}}^{(j')} - \hat{\mathbf{r}}^{(j'')}) \right\rangle_{\hat{\rho}_{St}}. \end{aligned}$$

Den Term auf der linken Seite deuten wir physikalisch. Die Kraft, die die Wand auf die Teilchen ausübt, ist gleich und *entgegengerichtet* der Kraft, die die Teilchen auf die Wand ausüben. Diese Kraft pro Flächeneinheit df n_a der Oberfläche ∂V des Volumens V ist gleich dem Druck P , wobei n_a die kartesischen Komponenten der nach *außen* orientierten Flächennormalen \mathbf{n} der Oberfläche des Volumens V bezeichnet. Demnach ist

$$- \sum_{a \in \{x,y,z\}} \int_V d^3 r' r'_a \langle \hat{f}_a(\hat{\mathbf{r}}) \rangle_{\hat{\rho}_{St}} = \sum_{a \in \{x,y,z\}} \int_{\partial V} df n_a P r_a. \quad (2.135)$$

2 Mikrokanonisches Ensemble

Da der Druck P eine von \mathbf{r} unabhängige Konstante ist, können wir ihn aus dem Integral herausziehen, und es folgt jetzt mit dem Satz von Gauß

$$\begin{aligned}
 \sum_{a \in \{x,y,z\}} \int_{\partial V} df n_a P r_a &= P \int_{\partial V} df \left(\sum_{a \in \{x,y,z\}} n_a r_a \right)_{\mathbf{r} \in \partial V} & (2.136) \\
 &= P \int_V d^3 r' \underbrace{\sum_{a \in \{x,y,z\}} \left(\frac{\partial}{\partial r'_a} r'_a \right)}_{=1+1+1=3} \\
 &= 3P|V|.
 \end{aligned}$$

Hier bezeichnet $|V|$ den Inhalt des Volumen V . Das Ergebnis unserer Betrachtungen ist eine allgemeine Zustandsgleichung für ein wechselwirkendes atomares Gas:

$$P|V| = \frac{2}{3} \langle \hat{H}_{kin} \rangle_{\hat{\rho}_{St}} - \frac{1}{6} \sum_{\substack{j', j''=1 \\ j' \neq j''}}^N \left\langle \sum_{a \in \{x,y,z\}} \left(\hat{r}_a^{(j')} - \hat{r}_a^{(j'')} \right) \frac{\partial}{\partial r_a^{(j')}} U(\hat{\mathbf{r}}^{(j')} - \hat{\mathbf{r}}^{(j'')}) \right\rangle_{\hat{\rho}_{St}}. \quad (2.137)$$

Diese Zustandsgleichung gilt Kraft ihrer Herleitung für jedes stationäre Ensemble, insbesondere auch für das mikrokanonische, kanonische und großkanonische Ensemble.

Wirken zwischen den Teilchen nur abstoßende Kräfte, so nimmt das Potential zu, wenn sich der Abstand $|\hat{\mathbf{r}}^{(j')} - \hat{\mathbf{r}}^{(j'')}|$ verringert. Dieser Sachverhalt wird in (2.2) schematisch dargestellt, wobei die obere Kurve das Potential $U(r)$ und die untere Kurve $r \frac{dU(r)}{dr}$ als Funktion von $r = |r' - r''|$ zeigt. In dem Fall ist $\frac{dU(r)}{dr}$ negativ, und auch $r \frac{dU(r)}{dr}$ ist kleiner gleich Null. Demnach ist bei gleicher kinetischer Energie $\langle \hat{H}_{kin} \rangle_{\hat{\rho}_{St}}$ der Druck in einem Gas mit einer *abstoßenden* Wechselwirkung zwischen den Teilchen größer als in einem idealen Gas (d.h. ohne Wechselwirkung). Für ein verdünntes (genügend heißes) Gas hatten wir für das mikrokanonische Ensemble bereits gezeigt, siehe (2.110):

$$\begin{aligned}
 T &\gg T_0 & (2.138) \\
 \frac{2}{3} \langle \hat{H}_{kin} \rangle_{MK} &= Nk_B T.
 \end{aligned}$$

In dem Fall folgt die klassische Variante der Zustandsgleichung zu

$$P|V| = Nk_B T - \frac{1}{6} \sum_{\substack{j', j''=1 \\ j' \neq j''}}^N \left\langle \sum_{a \in \{x,y,z\}} \left(\hat{r}_a^{(j')} - \hat{r}_a^{(j'')} \right) \frac{\partial}{\partial r_a^{(j')}} U(\hat{\mathbf{r}}^{(j')} - \hat{\mathbf{r}}^{(j'')}) \right\rangle_{MK}. \quad (2.139)$$

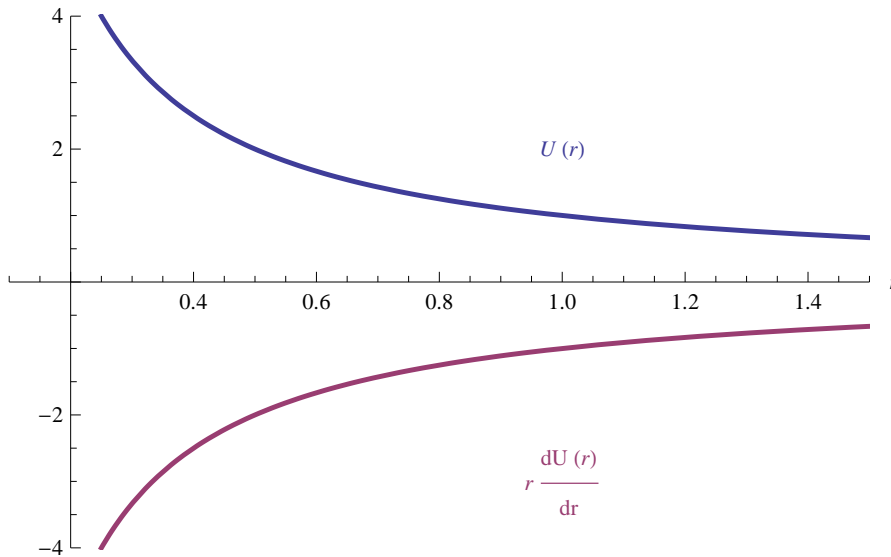


Abbildung 2.2: Potentialverlauf für abstoßende Teilchen-Teilchen Wechselwirkung.

2.8 Entropie und Sackur-Tetrode Gleichung

Wir betrachten jetzt den Ausdruck (2.59) für die Zustandsdichte $\omega_{MK}(E, N, V)$ eines idealen einatomigen Gases im mikrokanonischen Ensemble. Die Zahl der Eigenzustände $\frac{1}{\sqrt{V_{\{n\}}}} \left| \Phi_{\{n\}}^{(B,F)} \right\rangle$ des Hamilton-Operators zum Eigenwert $E_{\{n\}}$ innerhalb der Energieschale $E - \Delta \leq E_{\{n\}} \leq E$ ist dann zu $\omega_{MK}(E, N, V) \cdot \Delta$ gegeben. Wie wir in (2.86) gezeigt hatten, sind für $\varepsilon_A \ll \Delta \ll E$ tatsächlich fast alle Zustände mit Energie $E_{\{n\}} \leq E$ bereits in so einer dünnen Energieschale enthalten. Da $\omega_{MK}(E, N, V) \cdot \Delta$ für große Teilchenzahl N eine extrem rasch veränderliche Funktion der Energie E des Systems ist, ist es vorteilhaft, den Logarithmus dieser (dimensionslosen) Funktion zu betrachten:

$$\omega_{MK}(E, N, V) \cdot \Delta = \exp \left[\frac{1}{k_B} S(E, N, V) \right] \quad (2.140)$$

Wir erhalten ausgehend von (2.83)

$$\begin{aligned} S(E, N, V) &= k_B \ln [\omega_{MK}(E, N, V) \cdot \Delta] \\ &= k_B \ln \left[\frac{1}{N!} \frac{(\pi)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} \frac{\left(\frac{L}{h} \sqrt{2m_A E}\right)^{3N}}{E} \cdot \Delta \right] \end{aligned} \quad (2.141)$$

2 Mikrokanonisches Ensemble

für $N \gg 1$ sofort die aus der Thermodynamik des Gleichgewichts bekannte Relation

$$\frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} = k_B \frac{3N}{2E} = \frac{1}{T}, \quad (2.142)$$

womit klar ist, dass die Funktion $S(E, N, V)$ physikalisch als Entropie zu deuten ist. Für konstante Teilchenzahl N und konstantes Volumen V folgt hieraus

$$dE = T dS, \quad (2.143)$$

wenn man (im reversiblen Prozess) von einem Gleichgewichtszustand mit Energie E zum benachbarten Gleichgewichtszustand mit Energie $E' = E + dE$ übergeht. Demnach ist $T dS$ die *Wärmemenge*, die dem System zugeführt wird.

Die statistische Definition der Entropie proportional zum Logarithmus der Anzahl der Zustände des mikrokanonischen Ensembles (2.141) wurde in dieser Form übrigens zuerst von Max Planck eingeführt, der in dem Zusammenhang vom *Boltzmannschen Prinzip* sprach. Ludwig Boltzmann entwickelte um 1880, unabhängig von James Maxwell und unabhängig von Josiah Gibbs, die kinetische Gastheorie.

Wir schreiben $E = N \varepsilon_A$ und formen den obigen Ausdruck für die Entropie unter Verwendung der Stirling Formel (1.102) identisch um zu

$$\begin{aligned} S(E, N, V) &= k_B \ln \left[\frac{1}{N!} \frac{(\pi)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \frac{3N}{2E} \left(\frac{L}{h} \sqrt{2m_A E} \right)^{3N} \cdot \Delta \right] \\ &= k_B \ln \left[\frac{1}{N!} \frac{N^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \frac{3}{2\varepsilon_A} \left(\frac{L}{h} \sqrt{2\pi m_A \varepsilon_A} \right)^{3N} \cdot \Delta \right] \\ &= k_B \ln \left[\frac{1}{\left(\frac{N}{e}\right)^N} \frac{1}{\left(\frac{3}{2e}\right)^{\frac{3N}{2}}} \left(\frac{L}{h} \sqrt{2\pi m_A \varepsilon_A} \right)^{3N} \cdot \frac{3\Delta}{2\varepsilon_A} \right]. \end{aligned} \quad (2.144)$$

Mit der thermischen de-Broglie Wellenlänge λ_T , gegeben zu

$$\begin{aligned} \varepsilon_A &= \frac{h^2}{2m_A \lambda_A^2} \cdot 3 = \frac{3}{2} k_B T \\ \lambda_T &= \frac{\lambda_A}{\sqrt{2\pi}} = \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{h^2}{2m_A \varepsilon_A} \cdot 3} = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m_A k_B T}} = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{m_A k_B T}} \\ \hbar &= \frac{h}{2\pi}, \end{aligned} \quad (2.145)$$

folgt mit $|V| = L^3$ der Ausdruck

$$\begin{aligned}
 S(E, N, V) &= k_B N \cdot \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{L^3}{N} \frac{1}{\left(\frac{\lambda_A}{\sqrt{2\pi}} \right)^3} \right] + \underbrace{\frac{1}{N} \ln \left(\frac{3\Delta}{2\varepsilon_A} \right)}_{\rightarrow 0 \text{ für } N \gg 1} \right\} \quad (2.146) \\
 &= k_B N \cdot \ln \left(\frac{|V|}{N} \frac{e^{\frac{5}{2}}}{\lambda_T^3} \right).
 \end{aligned}$$

Dies ist die *Sackur-Tetrode* Gleichung für die Entropie des einatomigen idealen Gases mit einer Teilchendichte $\frac{N}{|V|}$. Sofern für die thermische de-Broglie Wellenlänge λ_T der Atome gilt

$$\lambda_T^3 \ll \frac{|V|}{N} e^{\frac{5}{2}} \quad (2.147)$$

ist die gegebene Beschreibung einatomiger Gase korrekt. Dass die Formel für die Entropie von atomaren idealen Gasen das Plancksche Wirkungsquantum h enthält, galt bei ihrer Entdeckung im Jahr 1913 als wissenschaftliche Sensation.

Die Temperatur T_0 , für die gilt $\frac{N}{|V|} \lambda_{T_0}^3 \simeq 1$, ist die sog. Entartungstemperatur:

$$k_B T_0 = \frac{h^2}{2\pi m_A} \left(\frac{N}{|V|} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (2.148)$$

Für $T < T_0$ liegt ein sog. Quantengas vor.

Offensichtlich ändert sich bei einer Skalierung der Systemgröße mit einem Faktor λ gemäß

$$\begin{aligned}
 E &\rightarrow \lambda E & (2.149) \\
 N &\rightarrow \lambda N \\
 |V| &\rightarrow \lambda |V|
 \end{aligned}$$

die Entropie S entsprechend:

$$\begin{aligned}
 S(\lambda E, \lambda N, \lambda V) &= k_B \lambda N \cdot \ln \left(\frac{\lambda |V|}{\lambda N} \frac{e^{\frac{5}{2}}}{\lambda_T^3} \right) & (2.150) \\
 &= \lambda \cdot S(E, N, V).
 \end{aligned}$$

Man sagt $S(E, N, V)$ ist eine homogene Funktion vom Grad $n = 1$. Physikalisch bedeutet das die Entropie S ist für makroskopisch große Systeme eine *extensive* Größe, so wie die Energie E , die Teilchenzahl N und das Volumen V .

3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble

3.1 Kanonisches Ensemble

Die Entropie S eines makroskopischen Systems ist eine *extensive* Größe. Somit gilt für zwei identische (makroskopische) Teilsysteme mit Energie $\frac{E}{2}$, Teilchenzahl $\frac{N}{2} \gg 1$ und Volumeninhalt $\frac{|V|}{2}$ die Relation

$$S\left(\frac{E}{2}, \frac{N}{2}, \frac{V}{2}\right) + S\left(\frac{E}{2}, \frac{N}{2}, \frac{V}{2}\right) = 2S\left(\frac{E}{2}, \frac{N}{2}, \frac{V}{2}\right) = S(E, N, V). \quad (3.1)$$

Die gleiche Überlegung kann man für mehr als zwei Systeme anstellen. Wir betrachten eine Anzahl j von identischen (makroskopischen) Teilsystemen im thermischen Gleichgewicht, alle mit Energie E_0 , Teilchenzahl N_0 , Volumen $|V_0|$. Für das Gesamtsystem gilt dann

$$\begin{aligned} E &= j \cdot E_0 \\ N &= j \cdot N_0 \\ |V| &= j \cdot |V_0|, \end{aligned} \quad (3.2)$$

und damit

$$S(E, N, V) = j \cdot S(E_0, N_0, V_0). \quad (3.3)$$

Dies schreiben wir um zu

$$S(E, N, V) = \frac{N}{N_0} S\left(N_0 \frac{E}{N}, N_0, N_0 \frac{V}{N}\right). \quad (3.4)$$

Die Funktion

$$s_0\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right) = \frac{1}{N_0} S\left(N_0 \frac{E}{N}, N_0, N_0 \frac{V}{N}\right) \quad (3.5)$$

hängt für fest gewählte (makroskopisch große) Teilchenzahl N_0 demnach nur von den intensiven Variablen Energie pro Teilchen $\frac{E}{N}$ und der reziproken Teilchendichte $\frac{|V|}{N}$ ab. Damit erhalten wir eine Darstellung der Entropie des Gesamtsystems als manifest extensive Funktion

$$S(E, N, V) = N \cdot s_0\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right). \quad (3.6)$$



Abbildung 3.1: Aufteilung eines isolierten Systems in zwei Teilsysteme, getrennt durch eine Wand.

Wir betrachten das in Abbildung 3.1 abgebildete System mit Hamilton-Operator \hat{H}_I , Teilchenzahl N_I , Volumen V_I , und ein zweites System mit Hamilton-Operator \hat{H}_{II} , Teilchenzahl N_{II} , Volumen V_{II} . Vom System *II* nehmen wir an, dass es ein ideales Gas bei der Temperatur T sein soll, und dass $|V_{II}| \gg |V_I|$ und $N_{II} \gg N_I \gg 1$ gilt. Man sagt dann, das System *I* befindet sich im Wärmebad des Systems *II*. Beide Systeme sind durch eine Wand völlig getrennt, so dass keine Teilchen zwischen den Systemen ausgetauscht werden können. Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems ist dann

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_I \otimes \hat{1}_{II} + \hat{1}_I \otimes \hat{H}_{II} + \hat{W}. \quad (3.7)$$

Hier sind $\hat{1}_I$ und $\hat{1}_{II}$ die Einheitsoperatoren in den Hilberträumen zum jeweiligen Untersystem *I* bzw. *II*, und \hat{W} ist der Wechselwirkungsoperator mit der Wand, der beide Systeme energetisch koppelt. Der Operator \hat{W} erlaubt also einen Austausch von Energie, aber keinen Austausch von Teilchen. Wir nehmen an, dass die Beeinflussung des Spektrums in beiden Untersystemen durch \hat{W} im thermodynamischen Limes keine Rolle spielt, was gerechtfertigt ist, wenn die Wechselwirkung zwischen den Teilchen und der Wand eine kurze Reichweite hat.

Da die beiden Untersysteme keine Teilchen austauschen, ist ein VONS von Eigenzuständen des Gesamtsystems dann gegeben durch die Gesamtheit aller Zustände

$$|n_I, n_{II}\rangle = |\Psi_{n_I}\rangle \otimes |\Psi_{n_{II}}\rangle, \quad (3.8)$$

wobei

$$\begin{aligned} \hat{H}_I |\Psi_{n_I}\rangle &= E_{n_I} |\Psi_{n_I}\rangle \\ \hat{H}_{II} |\Psi_{n_{II}}\rangle &= E_{n_{II}} |\Psi_{n_{II}}\rangle \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{n_I} | \Psi_{n'_I} \rangle &= \delta_{n_I, n'_I} \\ \langle \Psi_{n_{II}} | \Psi_{n'_{II}} \rangle &= \delta_{n_{II}, n'_{II}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sum_{n_I} |\Psi_{n_I}\rangle \langle \Psi_{n_I}| &= \hat{1}_I \\ \sum_{n_{II}} |\Psi_{n_{II}}\rangle \langle \Psi_{n_{II}}| &= \hat{1}_{II}.\end{aligned}$$

Für den Fall, dass das System II mit dem Hamilton-Operator \hat{H}_{II} ein verdünntes ideales Gas von N_{II} Atomen mit Spin $S = 0$ ist, sind die Eigenzustände zum Hamilton-Operator \hat{H}_{II} gerade die symmetrisierten Eigenfunktionen $\frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}^{(n_{II})}}} |\Phi_{\{n_{II}\}}^{(B)}\rangle$, siehe (2.41). In dem Fall bezeichnet n_{II} eine Folge von Einteilchen-Quantenzahlen $n_{II,a}^{(j_{II})}$ mit $j_{II} = 1, 2, \dots, N_{II}$, die der Simplex-Restriktion $1 \leq n_{II,x}^{(1)} \leq n_{II,x}^{(2)} \leq \dots \leq n_{II,x}^{(N_{II})}$ unterliegen müssen, damit die $|\Psi_{n_{II}}\rangle$ für den Hilbertraum des Systems II ein VONS bilden.

Demnach

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}|n_I, n_{II}\rangle &= (\hat{H}_I \otimes \hat{1}_{II} + \hat{1}_I \otimes \hat{H}_{II})|\Psi_{n_I}\rangle \otimes |\Psi_{n_{II}}\rangle \\ &= (E_{n_I} + E_{n_{II}})|\Psi_{n_I}\rangle \otimes |\Psi_{n_{II}}\rangle \\ &= (E_{n_I} + E_{n_{II}})|n_I, n_{II}\rangle.\end{aligned}\quad (3.10)$$

Das System I ist allgemein und beschreibt z.B. ein wechselwirkendes System von N_I Teilchen (Atome, Moleküle, usw.) im Volumen V_I . Wir wollen lediglich postulieren, dass die Eigenfunktionen $|\Psi_{n_I}\rangle$ zum Hamilton-Operator H_I ein VONS im Hilbertraum des Systems I bilden. Somit dürfen wir annehmen

$$\begin{aligned}\langle n_I, n_{II} | n'_I, n'_{II} \rangle &= \delta_{n, n'_I} \delta_{n_{II}, n'_{II}} \\ \sum_{n_I} \sum_{n_{II}} |n_I, n_{II}\rangle \langle n_I, n_{II}| &= \hat{1}_I \otimes \hat{1}_{II} \\ \langle \Psi_{n'_{II}} | n_I, n_{II} \rangle &= \delta_{n_{II}, n'_{II}} |\Psi_{n_I}\rangle \\ \langle n_I, n_{II} | \Psi_{n'_{II}} \rangle &= \delta_{n_{II}, n'_{II}} \langle \Psi_{n_I} |.\end{aligned}\quad (3.11)$$

Wir betrachten nun das Gesamtsystem als *ein* mikrokanonisches Ensemble (E, N, V) zum Hamilton-Operator

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_I \otimes \hat{1}_{II} + \hat{1}_I \otimes \hat{H}_{II}, \quad (3.12)$$

wobei

$$\begin{aligned}N &= N_I + N_{II} \\ |V| &= |V_I| + |V_{II}|.\end{aligned}\quad (3.13)$$

3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble

Für den statistischen Operator $\hat{\rho}_{MK}(E, N, V)$ des mikrokanonischen Ensembles zum Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}$ des Gesamtsystems erhalten wir dann

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{MK}(E, N, V) &= \frac{\hat{\delta}(E \cdot \hat{1} - \hat{\mathcal{H}})}{\text{Tr}[\hat{\delta}(E \cdot \hat{1} - \hat{\mathcal{H}})]} \\ &= \sum_{n_I} \sum_{n_{II}} \frac{\delta(E - E_{n_I} - E_{n_{II}})}{\omega_{MK}(E, N, V)} |n_I, n_{II}\rangle \langle n_I, n_{II}|.\end{aligned}\quad (3.14)$$

Wir bilden nun einen *reduzierten* statistischen Operator $\hat{\rho}_I$, in dem wir über alle Eigenzustände $|\Psi_{n_{II}}\rangle$ des Hamilton-Operators \hat{H}_{II} summieren, bei fest gehaltenen Zuständen $|\Psi_{n_I}\rangle$ des Hamilton-Operators \hat{H}_I :

$$\hat{\rho}_I = \text{Tr}_{II}[\hat{\rho}_{MK}(E, N, V)] \quad (3.15)$$

Offensichtlich ist $\hat{\rho}_I$ normiert:

$$\begin{aligned}\text{Tr}_I(\hat{\rho}_I) &= \text{Tr}_I\{\text{Tr}_{II}[\hat{\rho}_{MK}(E, N, V)]\} \\ &= \text{Tr}[\hat{\rho}_{MK}(E, N, V)] \\ &= 1.\end{aligned}\quad (3.16)$$

Wir erhalten

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_I &= \sum_{n'_{II}} \langle \Psi_{n'_{II}} | \left(\sum_{n_I} \sum_{n_{II}} \frac{\delta(E - E_{n_I} - E_{n_{II}})}{\omega_{MK}(E, N, V)} |n_I, n_{II}\rangle \langle n_I, n_{II}| \right) | \Psi_{n'_{II}} \rangle \\ &= \sum_{n_I} \sum_{n_{II}} \frac{\delta(E - E_{n_I} - E_{n_{II}})}{\omega_{MK}(E, N, V)} \underbrace{\sum_{n'_{II}} \langle \Psi_{n'_{II}} | n_I, n_{II} \rangle \langle n_I, n_{II} | \Psi_{n'_{II}} \rangle}_{\equiv \delta_{n'_{II}, n_{II}} \cdot |\Psi_{n_I}\rangle \langle \Psi_{n_I}|} \\ &= \sum_{n_I} \left(\frac{1}{\omega_{MK}(E, N, V)} \sum_{n_{II}} \delta(E - E_{n_I} - E_{n_{II}}) \right) |\Psi_{n_I}\rangle \langle \Psi_{n_I}|.\end{aligned}\quad (3.17)$$

Die Summe über die Folgen von Quantenzahlen n_{II} ist nach (2.59) identisch mit der mikrokanonischen Zustandsdichte des Systems II zur Energie $E - E_{n_I}$, also

$$\sum_{n_{II}} \delta(E - E_{n_I} - E_{n_{II}}) = \omega_{MK}(E - E_{n_I}, N_{II}, V_{II}). \quad (3.18)$$

Damit folgt für den reduzierten statistischen Operator der Ausdruck

$$\hat{\rho}_I = \sum_{n_I} \frac{\omega_{MK}(E - E_{n_I}, N_{II}, V_{II}) \cdot \Delta}{\omega_{MK}(E, N, V) \cdot \Delta} |\Psi_{n_I}\rangle \langle \Psi_{n_I}|. \quad (3.19)$$

Mittels der Entropie S_{II} des Systems II schreiben wir

$$\omega_{MK}(E - E_{n_I}, N_{II}, V_{II}) \cdot \Delta = \exp \left[\frac{1}{k_B} S_{II}(E - E_{n_I}, N_{II}, V_{II}) \right]. \quad (3.20)$$

Wir nutzen jetzt aus, dass die Entropie eine extensive Größe ist (3.6), und schreiben

$$S_{II}(E - E_{n_I}, N_{II}, V_{II}) = N_{II} \cdot s_0 \left(\frac{E - E_{n_I}}{N_{II}}, \frac{V_{II}}{N_{II}} \right). \quad (3.21)$$

Halten wir $\frac{E}{N_{II}}$ und $\frac{V_{II}}{N_{II}}$ fest, und betrachten wir $N_{II} \gg N_I \gg 1$, so folgt durch Entwickeln in eine Taylor Reihe bzgl. der kleinen Größe $\frac{E_{n_I}}{N_{II}}$:

$$\begin{aligned} & S_{II}(E - E_{n_I}, N_{II}, V_{II}) \quad (3.22) \\ &= N_{II} \cdot s_0 \left(\frac{E}{N_{II}} - \frac{E_{n_I}}{N_{II}}, \frac{V_{II}}{N_{II}} \right) \\ &= N_{II} \cdot \left\{ s_0 \left(\frac{E}{N_{II}}, \frac{V_{II}}{N_{II}} \right) + \frac{\partial s_0 \left(\frac{E}{N_{II}}, \frac{V_{II}}{N_{II}} \right)}{\partial \left(\frac{E_{n_I}}{N_{II}} \right)} \left(-\frac{E_{n_I}}{N_{II}} \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 s_0 \left(\frac{E}{N_{II}}, \frac{V_{II}}{N_{II}} \right)}{\partial \left(\frac{E_{n_I}}{N_{II}} \right)^2} \left(-\frac{E_{n_I}}{N_{II}} \right)^2 + \dots \right\} \\ &= N_{II} \cdot s_0 \left(\frac{E}{N_{II}}, \frac{V_{II}}{N_{II}} \right) - \frac{\partial s_0 \left(\frac{E}{N_{II}}, \frac{V_{II}}{N_{II}} \right)}{\partial \left(\frac{E_{n_I}}{N_{II}} \right)} E_{n_I} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 s_0 \left(\frac{E}{N_{II}}, \frac{V_{II}}{N_{II}} \right)}{\partial \left(\frac{E_{n_I}}{N_{II}} \right)^2} \frac{E_{n_I}^2}{N_{II}} + \dots \end{aligned}$$

Wegen unserer Annahme einer sehr großen Teilchenzahl N_{II} sind jetzt nur die beiden ersten Terme der Reihenentwicklung relevant:

$$\begin{aligned} S_{II}(E - E_{n_I}, N_{II}, V_{II}) &= S_{II}(E, N_{II}, V_{II}) - \frac{\partial S_{II}(E, N_{II}, V_{II})}{\partial E} E_{n_I} \quad (3.23) \\ &= S_{II}(E, N_{II}, V_{II}) - \frac{E_{n_I}}{T}. \end{aligned}$$

Die letzte Zeile folgt aus der Relation (2.142), da wir das System II als ideales Gas mit Temperatur T angenommen hatten. Somit

$$\begin{aligned} \omega_{MK}(E - E_{n_I}, N_{II}, V_{II}) \cdot \Delta &= \exp \left[\frac{1}{k_B} S_{II}(E - E_{n_I}, N_{II}, V_{II}) \right] \quad (3.24) \\ &= \exp \left[\frac{1}{k_B} S_{II}(E, N_{II}, V_{II}) - \frac{E_{n_I}}{k_B T} \right] \\ &= \exp \left[\frac{1}{k_B} S_{II}(E, N_{II}, V_{II}) \right] \cdot \exp \left[-\frac{E_{n_I}}{k_B T} \right] \\ &= \omega_{MK}(E, N_{II}, V_{II}) \cdot \Delta \cdot \exp \left(-\frac{E_{n_I}}{k_B T} \right). \end{aligned}$$

3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble

Entsprechend folgt jetzt

$$\begin{aligned}
 \omega_{MK}(E, N, V) &= \sum_{n_I} \sum_{\{n_{II}\}} w_{\{n_{II}\}} \delta(E - E_{n_I} - E_{n_{II}}) \\
 &= \sum_{n_I} \omega_{MK}(E - E_{n_I}, N_{II}, V_{II}) \\
 &= \omega_{MK}(E, N_{II}, V_{II}) \cdot \sum_{n_I} \exp\left(-\frac{E_{n_I}}{k_B T}\right).
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

Also

$$\begin{aligned}
 \frac{\omega_{MK}(E - E_{n_I}, N_{II}, V_{II}) \cdot \Delta}{\omega_{MK}(E, N, V) \cdot \Delta} &= \frac{\omega_{MK}(E, N_{II}, V_{II}) \cdot \Delta \cdot \exp\left(-\frac{E_{n_I}}{k_B T}\right)}{\omega_{MK}(E, N_{II}, V_{II}) \cdot \Delta \cdot \sum_{n_I} \exp\left(-\frac{E_{n_I}}{k_B T}\right)} \\
 &= \frac{\exp\left(-\frac{E_{n_I}}{k_B T}\right)}{\sum_{n_I} \exp\left(-\frac{E_{n_I}}{k_B T}\right)}.
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

Es folgt für den reduzierten statistischen Operator das Ergebnis

$$\begin{aligned}
 \hat{\rho}_I &= \frac{1}{Z_I} \sum_{n_I} \exp\left(-\frac{E_{n_I}}{k_B T}\right) |\Psi_{n_I}\rangle \langle \Psi_{n_I}| \\
 Z_I &= \sum_{n_I} \exp\left(-\frac{E_{n_I}}{k_B T}\right).
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

Nur ein einziger Parameter, nämlich

$$\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_{II}(E, N_{II}, V_{II})}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}, \tag{3.28}$$

ist vom System II , dem großen Wärmebad, übrig geblieben. Wir lassen jetzt den Index I fort und schreiben

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_I &= \hat{H} \\
 |\Psi_{n_I}\rangle &= |\Psi_n\rangle \\
 N_I &= N \\
 V_I &= V
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{H} |\Psi_n\rangle &= E_n |\Psi_n\rangle \\
 \sum_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| &= \hat{1} \\
 \langle \Psi_n | \Psi_{n'} \rangle &= \delta_{n, n'}.
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

Der statistische Operator $\hat{\rho}_K$

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_K &= \frac{1}{Z_K} \sum_n e^{-\beta E_n} |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| \\ &= \frac{\exp(-\beta \hat{H})}{\text{Tr}[\exp(-\beta \hat{H})]} \\ \beta &= \frac{1}{k_B T}\end{aligned}\tag{3.31}$$

beschreibt jetzt das sog. *kanonische Ensemble*. Die Summe Z_K heißt kanonische Zustandssumme:

$$\begin{aligned}Z_K &= Z_K(T, N, V) = \text{Tr}[\exp(-\beta \hat{H})] = \sum_n e^{-\beta E_n} \\ \beta &= \frac{1}{k_B T}.\end{aligned}\tag{3.32}$$

Die Wahrscheinlichkeit p_n dafür, im kanonischen Ensemble den Zustand $|\Psi_n\rangle$ zu besetzen, ist durch den sog. Boltzmann-Faktor gegeben

$$\begin{aligned}p_n &= \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_K} \\ \text{Tr}(\hat{\rho}_K) &= \sum_n p_n = 1 \\ \hat{\rho}_K &= \sum_n p_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|.\end{aligned}\tag{3.33}$$

Eine Besetzung von hoch angeregten Zuständen mit Energie $E_n \gg k_B T$ ist demnach unwahrscheinlich.

Für den Erwartungswert einer Observablen \hat{A} im kanonischen Ensemble schreiben wir

$$\begin{aligned}\langle \hat{A} \rangle_K &= \text{Tr}(\hat{\rho}_K \hat{A}) \\ &= \sum_n p_n \langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_n \rangle \\ &= \frac{1}{Z_K} \sum_n e^{-\beta E_n} \langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_n \rangle.\end{aligned}\tag{3.34}$$

3.2 Klassischer Grenzfall der Zustandssumme

In der Quantenmechanik hat *ein* Teilchen der Masse m_A im konservativen Kraftfeld mit Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ den Hamilton-Operator

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_{kin} + \hat{V}_{ext} \\ \hat{H}_{kin} &= \sum_{a \in \{x,y,z\}} \frac{\hat{p}_a^2}{2m_A} \\ \hat{V}_{ext} &= \hat{V}_{ext}(\hat{\mathbf{r}}).\end{aligned}\quad (3.35)$$

Die kartesischen Komponenten \hat{r}_b des Positionsoperators und \hat{p}_a des Impulsoperators des Teilchens sind konjugierte Größen, die den kanonischen Kommutatorregeln genügen:

$$\begin{aligned}a, b &\in \{x, y, z\} \\ [\hat{p}_a, \hat{r}_b]_- &= \frac{\hbar}{i} \delta_{ab} \hat{1}.\end{aligned}\quad (3.36)$$

In der Quantenmechanik gilt also

$$[\hat{H}_{kin}, \hat{V}_{ext}]_- \neq \hat{0}.\quad (3.37)$$

Wir berechnen jetzt die kanonische Zustandssumme

$$Z_K(T, 1, V) = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})\quad (3.38)$$

für $N = 1$ Teilchen im Hochtemperatur-Limes $T \gg T_0$. Dazu nutzen wir aus, dass wir die Spur in jeder Basis ausrechnen dürfen, also insbesondere auch in der Basis der Orts-Eigenzustände $|\mathbf{r}\rangle$ bzw. in der Basis der Impuls-Eigenzustände $|\mathbf{p}\rangle$:

$$\begin{aligned}\hat{r}_a |\mathbf{r}\rangle &= r_a |\mathbf{r}\rangle \\ \hat{p}_a |\mathbf{p}\rangle &= p_a |\mathbf{p}\rangle.\end{aligned}\quad (3.39)$$

Diese Basiszustände haben bekanntlich die Eigenschaft

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle &= \frac{\exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x r_x\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_y r_y\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_z r_z\right)}{\sqrt{2\pi\hbar} \sqrt{2\pi\hbar} \sqrt{2\pi\hbar}} = \frac{\exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}\right)}{h^{\frac{3}{2}}} \\ \hat{1} &= \int d^3 r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| \\ \hat{1} &= \int d^3 p |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| \\ \langle \mathbf{r}' | \mathbf{r} \rangle &= \delta^{(3)}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \\ \langle \mathbf{p}' | \mathbf{p} \rangle &= \delta^{(3)}(\mathbf{p}' - \mathbf{p}).\end{aligned}\quad (3.40)$$

Also lautet die kanonische Zustandssumme für ein Teilchen

$$Z_K(T, 1, V) = \int d^3r \langle \mathbf{r} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{r} \rangle. \quad (3.41)$$

Der Operator der kinetischen Energie \hat{H}_{kin} kommutiert nicht mit dem Operator der potentiellen Energie \hat{V}_{ext} . Man kann aber für hohe Temperaturen $T \gg T_0$ eine Magnus-Reihenentwicklung machen, wobei eine Folge von iterierten Kommutatoren entsteht. In führender Ordnung ist

$$\begin{aligned} e^{-\beta \hat{H}} &= e^{-\beta(\hat{H}_{kin} + \hat{V}_{ext})} \\ &= e^{-\beta \hat{H}_{kin}} e^{-\beta \hat{V}_{ext}} e^{-\frac{\beta^2}{2} [\hat{H}_{kin}, \hat{V}_{ext}]_+ + \dots} \\ &\simeq e^{-\beta \hat{H}_{kin}} e^{-\beta \hat{V}_{ext}} + o(\beta^2). \end{aligned} \quad (3.42)$$

Es folgt formal für $\beta \rightarrow 0$

$$Z_K(T, 1, V) \simeq \int d^3r \langle \mathbf{r} | e^{-\beta \hat{H}_{kin}} e^{-\beta \hat{V}_{ext}} | \mathbf{r} \rangle. \quad (3.43)$$

Nun gilt

$$\begin{aligned} \hat{V}_{ext} | \mathbf{r} \rangle &= V(\mathbf{r}) | \mathbf{r} \rangle \\ e^{-\beta \hat{V}_{ext}} | \mathbf{r} \rangle &= e^{-\beta V_{ext}(\mathbf{r})} | \mathbf{r} \rangle. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Also findet man für $\beta \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} Z_K(T, 1, V) &\simeq \int d^3r \langle \mathbf{r} | e^{-\beta \hat{H}_{kin}} | \mathbf{r} \rangle e^{-\beta V_{ext}(\mathbf{r})} \\ &= \int d^3r \langle \mathbf{r} | e^{-\beta \hat{H}_{kin}} \left(\underbrace{\int d^3p | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} |}_{=\hat{1}} | \mathbf{r} \rangle \right) e^{-\beta V_{ext}(\mathbf{r})} \\ &= \int d^3r \int d^3p \langle \mathbf{r} | e^{-\beta \hat{H}_{kin}} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle e^{-\beta V_{ext}(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Mit

$$\begin{aligned} \hat{H}_{kin} | \mathbf{p} \rangle &= \sum_{a \in \{x, y, z\}} \frac{p_a^2}{2m_A} | \mathbf{p} \rangle \\ e^{-\beta \hat{H}_{kin}} | \mathbf{p} \rangle &= e^{-\beta \sum_a \frac{p_a^2}{2m_A}} | \mathbf{p} \rangle \end{aligned} \quad (3.46)$$

folgt dann die Darstellung

$$\begin{aligned}
 T &\gg T_0 & (3.47) \\
 Z_K(T, 1, V) &\simeq \int d^3r \int d^3p \underbrace{\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle}_{=\frac{1}{h^3}} e^{-\beta \sum_a \frac{p_a^2}{2m_A}} e^{-\beta V_{ext}(\mathbf{r})} \\
 &= \frac{1}{h^3} \int d^3r \int d^3p e^{-\beta \left[\sum_a \frac{p_a^2}{2m_A} + V_{ext}(\mathbf{r}) \right]}.
 \end{aligned}$$

Die klassische Zustandssumme des kanonischen Ensembles ist nichts anderes als der Hochtemperatur-Limes der entsprechenden quantenstatistischen Zustandssumme.

Für ein System von N *ununterscheidbaren* Atomen mit Paawechselwirkungspotential $U(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, die sich im Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ eines äußeren Kraftfeldes befinden, folgt entsprechend die klassische kanonische Zustandssumme zu

$$Z_K(T, N, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}r \int d^{3N}p \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{j=1}^N \left(\sum_a \frac{[p_a^{(j)}]^2}{2m_A} + V_{ext}(\mathbf{r}^{(j)}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j, j'=1 \\ j \neq j'}}^N U(\mathbf{r}^{(j)} - \mathbf{r}^{(j')}) \right] \right\}. \quad (3.48)$$

Der Faktor $\frac{1}{N!}$ ist dabei der Ununterscheidbarkeit der Teilchen geschuldet, wie wir im Abschnitt zum Pauli-Prinzip bereits gezeigt haben.

Für ein *ideales* klassisches Gas in einem Kasten mit Volumen $|V|$ bei der Temperatur T , ohne zusätzliches äußeres Potential, also $V_{ext}(\mathbf{r}^{(j)}) = 0$, folgt demnach mittels der thermischen de-Broglie Wellenlänge (2.145) die kanonische Zustandssumme zu

$$\begin{aligned}
 Z_K(T, N, V) &= \frac{|V|^N}{N!} \left(\frac{1}{\lambda_T} \right)^{3N} & (3.49) \\
 \lambda_T &= \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m_A k_B T}}.
 \end{aligned}$$

3.3 Barometrische Höhenformel

Die Wahrscheinlichkeit, in einem verdünnten (genügend heißen) Gas das erste Atom an der Position $\mathbf{r}^{(1)}$ mit Impuls $\mathbf{p}^{(1)}$, das zweite Atom an der Position $\mathbf{r}^{(2)}$

mit Impuls $\mathbf{p}^{(2)}$, usw. anzutreffen, ist demnach

$$\rho(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}; \mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \dots, \mathbf{p}^{(N)}) = \frac{e^{-\beta \sum_{j=1}^N \left[\sum_a \frac{p_a^{(j)2}}{2m_A} + V_{ext}(\mathbf{r}^{(j)}) \right]}}{Z_K(T, N, V) \cdot N! \cdot h^{3N}}. \quad (3.50)$$

Es gilt

$$\begin{aligned} \int d^{3N} r \int d^{3N} p \rho(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}; \mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \dots, \mathbf{p}^{(N)}) &= 1 \\ \int d^{3N} p \rho(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}; \mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \dots, \mathbf{p}^{(N)}) &= \frac{e^{-\beta \sum_{j=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}^{(j)})}}{\int d^{3N} r' e^{-\beta \sum_{j'=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}'^{(j')})}}. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Wir berechnen jetzt den thermischen Erwartungswert $\langle n(\mathbf{r}) \rangle_K$ der Teilchendichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{(j)}) \quad (3.52)$$

bei der Temperatur T für ein klassisches ideales Gas im äußeren Kraftfeld, z.B. im Schwerfeld eines Planeten. Das Integral der Teilchendichte ist natürlich gleich der Anzahl der Teilchen:

$$\begin{aligned} \int_V d^3 r n(\mathbf{r}) &= \int_V d^3 r \sum_{j=1}^N \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{(j)}) \\ &= \sum_{j=1}^N \int_V d^3 r \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{(j)}) \\ &= \sum_{j=1}^N 1 = N. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Es folgt

$$\begin{aligned} \langle n(\mathbf{r}) \rangle_K & \\ = \int d^{3N} r \int d^{3N} p \rho(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}; \mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \dots, \mathbf{p}^{(N)}) n(\mathbf{r}) & \\ = \int d^{3N} r \int d^{3N} p \rho(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}; \mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \dots, \mathbf{p}^{(N)}) \sum_{j=1}^N \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{(j)}) & \end{aligned} \quad (3.54)$$

3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble

Aber $\rho(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}; \mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \dots, \mathbf{p}^{(N)})$ ist unabhängig von der Reihenfolge der Ortskoordinaten $\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}$ und Impulskoordinaten $\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \dots, \mathbf{p}^{(N)}$. Damit folgt nach geeigneter Umbenennung der Integrationsvariablen insgesamt N -mal das gleiche Integral, also

$$\begin{aligned} \langle n(\mathbf{r}) \rangle_K &= N \int d^{3(N-1)r} \int d^{3N} p \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}; \mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \dots, \mathbf{p}^{(N)}) \quad (3.55) \\ &= \frac{N}{\int d^3 r' e^{-\beta V_{ext}(\mathbf{r}')}} e^{-\beta V(\mathbf{r})}. \end{aligned}$$

Mit

$$n_0 = \frac{N}{\int d^3 r' e^{-\beta V_{ext}(\mathbf{r}')}} \quad (3.56)$$

folgt für den Erwartungswert der Dichte

$$\begin{aligned} \langle n(\mathbf{r}) \rangle_K &= n_0 e^{-\beta V_{ext}(\mathbf{r})} \quad (3.57) \\ \beta &= \frac{1}{k_B T}. \end{aligned}$$

Im Spezialfall des Schwerfeldes der Erde wirkt auf ein Teilchen der Masse m_A in einer Höhe $z > 0$ über dem Boden (im erdnahen Bereich $z \ll R_E$) eine (konstante) Anziehungskraft proportional zu Erdbeschleunigung g_E nach unten:

$$F_z = -m_A g_E = -\frac{\partial}{\partial z} (m_A g_E z). \quad (3.58)$$

Es folgt mit

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = m g_E z \quad (3.59)$$

die sog. *barometrische Höhenformel*, die aufgrund der gemachten Annahmen aber nur für *isotherme* Bedingungen gültig ist:

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle_K = n_0 e^{-\frac{m g_E z}{k_B T}}. \quad (3.60)$$

3.4 Maximum der Entropie und Zweiter Hauptsatz

Wir berechnen die mikrokanonische Zustandsdichte des Gesamtsystems $\omega_{MK}(E, N, V)$ jetzt noch auf eine zweite Art, um die Bedingung des Gleichgewichts zwischen System *I* und System *II* zu analysieren.

$$\omega_{MK}(E, N, V) = \frac{1}{\Delta} \exp \left[\frac{1}{k_B} S(E, N, V) \right] \quad (3.61)$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{n_I} \sum_{n_{II}} \delta(E - E_{n_I} - E_{n_{II}}) \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dE' \int_{-\infty}^{\infty} dE'' \delta(E - E' - E'') \sum_{n_I} \delta(E' - E_{n_I}) \sum_{n_{II}} \delta(E'' - E_{n_{II}}) \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dE' \int_{-\infty}^{\infty} dE'' \delta(E - E' - E'') \omega_{MK}(E', N_I, V_I) \omega_{MK}(E'', N_{II}, V_{II}) \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dE'' \omega_{MK}(E - E'', N_I, V_I) \omega_{MK}(E'', N_{II}, V_{II}) \\
 &= \frac{1}{\Delta^2} \int_{-\infty}^{\infty} dE'' [\omega_{MK}(E - E'', N_I, V_I) \cdot \Delta] [\omega_{MK}(E'', N_{II}, V_{II}) \cdot \Delta].
 \end{aligned}$$

Der Integrand ist das Produkt einer Funktion $\omega_{MK}(E'', N_{II}, V_{II}) \cdot \Delta = \exp\left[\frac{1}{k_B} S_{II}(E - E'', N_I, V_I)\right]$, die als Funktion von E'' ungeheuer rasch ansteigt, mit einer Funktion $\omega_{MK}(E - E'', N_I, V_I) \cdot \Delta = \exp\left[\frac{1}{k_B} S_{II}(E'', N_{II}, V_{II})\right]$, die als Funktion von E'' entsprechend ungeheuer schnell abfällt. Demnach existiert ein extrem scharfes Maximum des Integranden bei einer Energie $E'' = E_{II}$. Um dieses Maximum zu finden, drücken wir die beiden mikrokanonischen Zustandsdichten der Subsysteme ebenfalls durch ihre entsprechende Entropie aus und schreiben

$$\begin{aligned}
 \omega_{MK}(E, N, V) &= \frac{1}{\Delta} \exp\left[\frac{1}{k_B} S(E, N, V)\right] \quad (3.62) \\
 &= \frac{1}{\Delta^2} \int_{-\infty}^{\infty} dE'' \exp\left[\frac{1}{k_B} S_I(E - E'', N_I, V_I)\right] \exp\left[\frac{1}{k_B} S_{II}(E'', N_{II}, V_{II})\right] \\
 &= \frac{1}{\Delta^2} \int_{-\infty}^{\infty} dE'' \exp\left[\frac{1}{k_B} S_I(E - E'', N_I, V_I) + \frac{1}{k_B} S_{II}(E'', N_{II}, V_{II})\right].
 \end{aligned}$$

Bringt man zwei makroskopische Systeme mit Energie E' und E'' zusammen, so wächst die Anzahl der Mikrozustände des Gesamtsystems mit Energie $E = E' + E''$ ungeheuer stark an. Das Gesamtsystem geht dabei von den weniger wahrscheinlichen Zuständen zum Makrozustand mit der größten Wahrscheinlichkeit über.

3.5 Maximalwert-Approximation

Es ist ein typisches Problem in der statistischen Physik des Gleichgewichts, dass man das Faltungsintegral von zwei mikrokanonischen Zustandssummen berechnen muss. Der Integrand ist typischerweise das Exponential $\exp[F(j, N)]$ einer extensiven Funktion

$$F(j, N) = N \cdot f(j) \quad (3.63)$$

3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble

darstellbar. Wir geben jetzt eine allgemeine Abschätzung für den Wert einer Summe von Exponentialen mit einer *extensiven* Funktion als Argument

$$\begin{aligned}\sigma(N) &= \sum_{j=-\nu(N)}^{\nu(N)} \exp[F(j, N)] \\ \nu(N) &= N^m ; m > 0.\end{aligned}\quad (3.64)$$

Die obere bzw. untere Summationsgrenze $\nu(N)$ kann dabei eine beliebige positive Potenz von N sein.

Es gilt offensichtlich

$$\exp[F(j, N)] \leq \exp\left[\max_{0 \leq |j| \leq \nu(N)} F(j, N)\right], \quad (3.65)$$

und weiter, da alle Glieder der Summe $\sigma(N)$ manifest positiv sind:

$$\exp\left[\max_{0 \leq |j| \leq \nu(N)} F(j, N)\right] \leq \sigma(N) \leq [2\nu(N) + 1] \exp\left[\max_{0 \leq |j| \leq \nu(N)} F(j, N)\right]. \quad (3.66)$$

Wir nutzen jetzt aus, dass der Logarithmus eine monoton steigenden Funktion seines Arguments ist und erhalten mit (3.63):

$$\max_{0 \leq |j| \leq \nu(N)} N \cdot f(j) \leq \ln \sigma(N) \leq \ln [2\nu(N) + 1] + \max_{0 \leq |j| \leq \nu(N)} N \cdot f(j). \quad (3.67)$$

Also nach Division durch N :

$$\max_{0 \leq |j| \leq \nu(N)} f(j) \leq \frac{\ln \sigma(N)}{N} \leq \frac{\ln [2\nu(N) + 1]}{N} + \max_{0 \leq |j| \leq \nu(N)} f(j). \quad (3.68)$$

Aber

$$\frac{\ln [2\nu(N) + 1]}{N} = \frac{\ln [N^m \cdot (2 + N^{-m})]}{N} = \frac{m \ln(N) + \ln(2 + N^{-m})}{N} \ll 1 \text{ für } N \gg 1. \quad (3.69)$$

Somit

$$\begin{aligned}\ln \sigma(N) &\simeq N \max_{0 \leq |j| \leq \nu(N)} f(j) \\ &= \max_{0 \leq |j| \leq \nu(N)} F(j, N).\end{aligned}\quad (3.70)$$

Für den Wert der Summe finden wir demnach für $N \gg 1$ in führender Ordnung den Wert

$$\sigma(N) = \sum_{j=-\nu(N)}^{\nu(N)} \exp[F(j, N)] \simeq \exp\left[\max_{0 \leq |j| \leq \nu(N)} F(j, N)\right]. \quad (3.71)$$

Dieser Sachverhalt rechtfertigt die Bezeichnung Maximalwert-Approximation. Der Wert der Summe ist bereits durch den größten Summanden festgelegt!

3.6 Gleichgewichtsbedingung für das kanonische Ensemble

Mit den im vorherigen Abschnitt angestellten Überlegungen folgt jetzt

$$\begin{aligned}
 \omega_{MK}(E, N, V) &= \frac{1}{\Delta} \exp \left[\frac{1}{k_B} S(E, N, V) \right] \\
 &= \frac{1}{\Delta^2} \int_{-\infty}^{\infty} dE'' \exp \left[\frac{1}{k_B} S_I(E - E'', N_I, V_I) + \frac{1}{k_B} S_{II}(E'', N_{II}, V_{II}) \right] \\
 &\simeq \frac{1}{\Delta} \sum_{j=-\nu(N)}^{\nu(N)} \exp \left[\frac{1}{k_B} S_I(E - j \cdot \Delta, N_I, V_I) + \frac{1}{k_B} S_{II}(j \cdot \Delta, N_{II}, V_{II}) \right] \\
 &\simeq \frac{1}{\Delta} \exp \left[\frac{1}{k_B} S_I(E - E_{II}, N_I, V_I) + \frac{1}{k_B} S_{II}(E_{II}, N_{II}, V_{II}) \right].
 \end{aligned} \tag{3.72}$$

Die vorletzte Zeile approximiert das Faltungsintegral gemäß der Trapezregel als Summe von Funktionswerten multipliziert mit einer Intervall-Länge Δ . Gemäß der im vorherigen Abschnitt begründeten *Maximalwert-Approximation*, die für $N \gg 1$ extrem genau ist, da die Entropie eine extensive Funktion der Teilchenzahl N ist, folgt jetzt, wenn bei $E'' = E_{II}$ das *Maximum* der Summe $S_I(E - E'', N_I, V_I) + S_{II}(E'', N_{II}, V_{II})$ als Funktion von E'' positioniert ist, das Ergebnis

$$S(E, N, V) = S_I(E - E_{II}, N_I, V_I) + S_{II}(E_{II}, N_{II}, V_{II}). \tag{3.73}$$

An der Position des Maximums bei $E'' = E_{II}$ gilt notwendig

$$\lim_{E'' \rightarrow E_{II}} \frac{\partial}{\partial E''} [S_I(E - E'', N_I, V_I) + S_{II}(E'', N_{II}, V_{II})] = 0. \tag{3.74}$$

Wenn wir das Minuszeichen im Argument von S_I beachten (!), so folgt hieraus

$$\begin{aligned}
 \left[\frac{\partial S_{II}(E'', N_{II}, V_{II})}{\partial E''} \right]_{E''=E_{II}} &= \left[\frac{\partial S_I(E', N_I, V_I)}{\partial E'} \right]_{E'=E_I} \\
 E_I + E_{II} &= E.
 \end{aligned} \tag{3.75}$$

Da das System *II* als ein ideales Gas mit Temperatur T angenommen wurde, folgt somit für das kanonische Ensemble die Bedingung des Gleichgewichts im *thermischen Kontakt* zu

$$\begin{aligned}
 E_I + E_{II} &= E \\
 \left[\frac{\partial S_I(E', N_I, V_I)}{\partial E'} \right]_{E'=E_I} &= \frac{1}{T} = \left[\frac{\partial S_{II}(E'', N_{II}, V_{II})}{\partial E''} \right]_{E''=E_{II}}.
 \end{aligned} \tag{3.76}$$

3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble

Für andere Werte E' und E'' der Energie, die von den jeweiligen Gleichgewichtswerten E_I und E_{II} abweichen, folgt hieraus die fundamentale Ungleichung

$$\begin{aligned} S(E, N, V) &\geq S_I(E', N_I, V_I) + S_{II}(E'', N_{II}, V_{II}) \\ E' + E'' &= E. \end{aligned} \quad (3.77)$$

Ist zu irgendeinem Zeitpunkt die Entropie $S(E, N, V)$ eines abgeschlossenen Systems von ihrem Maximalwert verschieden, so nimmt sie in den folgenden Zeitpunkten nicht ab! Diese Aussage ist der Kern des *zweiten Hauptsatzes*. In einem *adiabaten* Prozess (ohne Wärmezufuhr von außen) kann die Entropie nicht abnehmen. Im Gleichgewicht, am Ende des Prozesses, ist die Entropie maximal. Dies ist der Prototyp einer thermodynamischen Stabilitätsaussage.

Angenommen, es ist $T_I \neq T_{II}$. Dann ist $E' = E_I + dE'$ und $E'' = E_{II} + dE''$. Beide Systeme tauschen Energie aus, wobei wegen der konstanten Gesamtenergie $E = E' + E''$ gelten muss

$$dE' = -dE''. \quad (3.78)$$

Die Änderung der Entropie (bei fest gehaltenem Volumen V_I und V_{II} , und konstanten Teilchenzahlen N_I und N_{II}) ist dann

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S_I(E', N_I, V_I)}{\partial E'} \right)_{E'=E_I} dE' + \left(\frac{\partial S_{II}(E'', N_{II}, V_{II})}{\partial E''} \right)_{E''=E_{II}} dE'' \quad (3.79) \\ &= \frac{1}{T_I} dE' + \frac{1}{T_{II}} dE'' \\ &= \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right) dE'. \end{aligned}$$

Aufgrund des zweiten Hauptsatzes ist aber $dS > 0$ für nicht-reversible Prozesse, folglich muss immer gelten

$$\left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right) dE' > 0. \quad (3.80)$$

Angenommen es ist z.B. $T_I > T_{II}$, dann ist notwendig $dE' < 0$, d.h. das System *I* gibt Wärme ab, die dann das System *II* aufnimmt. Die Energie fließt also *immer* vom wärmeren System zum kälteren, *nie* umgekehrt!

Der Astrophysiker Sir Arthur Eddington hat es auf den Punkt gebracht: „*If someone points out to you that your pet theory of the universe is in disagreement with Maxwell's equations—then so much the worse for Maxwell's equations. If it is found to be contradicted by observation—well these experimentalists do bungle things sometimes. But if your theory is found to be against the second law of thermodynamics I can give you no hope; there is nothing for it but to collapse in deepest humiliation.*“

3.7 Wärmekapazität und Schwankungsquadrat der Energie im kanonischen Ensemble

Während im mikrokanonischen Ensemble ein Makrozustand des Systems durch die Vorgabe von drei extensiven Werten (E, N, V) spezifiziert ist, wird ein Makrozustand des kanonischen Ensemble durch einen Satz von drei Parameterwerten (T, N, V) charakterisiert, wobei die Temperatur T eine intensive Variable ist.

Im kanonischen Ensemble hat der Hamilton-Operator den Erwartungswert

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \hat{H} \rangle_K = \text{Tr}(\hat{\rho}_K \hat{H}) \\
 &= \sum_n p_n E_n \\
 &= -\frac{1}{Z_K} \frac{\partial Z_K}{\partial \beta} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K \\
 &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_K.
 \end{aligned} \tag{3.81}$$

Die innere Energie, d.h. der Erwartungswert $E = \langle \hat{H} \rangle_K$, ist demnach eine Funktion von $\beta = \frac{1}{k_B T}$, N und $|V|$.

Wird das System mit der Rate \dot{Q} während einer Zeitspanne dt geheizt, so wird dem System bei *konstantem* Volumen V und *konstanter* Teilchenzahl N eine Energiemenge

$$\dot{Q} dt = dE = C_V dT \tag{3.82}$$

proportional zur Temperaturänderung dT zugeführt, wobei der Koeffizient C_V die sog. *Wärmekapazität* des Systems bei festgehaltenem Volumen V und konstanter Teilchenzahl N bezeichnet:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N}. \tag{3.83}$$

Damit einher geht ein Anwachsen der Entropie des Systems um

$$dS = \frac{\dot{Q} dt}{T}. \tag{3.84}$$

3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble

Für das ideale klassische einatomige Gas berechnen wir sofort das Ergebnis aus (2.115) zu

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3}{2}k_B N & (3.85) \\ C_{mol,V} &= \frac{3}{2}k_B N_A = \frac{3}{2}R, \end{aligned}$$

in Übereinstimmung mit der Regel von Dulong und Petit, die 1819 experimentell feststellten, dass zahlreiche von ihnen untersuchte Substanzen praktisch dieselbe molare Wärmekapazität hatten. Die klassische statistische Thermodynamik (die noch keine Quanteneffekte kannte), fand später (wie wir noch zeigen werden) für die molare Wärmekapazität eines idealen Molekülgases bei (nicht zu) hohen Temperaturen den Wert

$$C_{mol,V} = \frac{R}{2}(3 + f_{rot}), \quad (3.86)$$

wobei f_{rot} die inneren Freiheitsgrade eines mehratomigen Moleküls beschreiben. Zum Beispiel gilt für das Gas H_2 bei Raumtemperatur $f_{rot} = 2$. Für ein mehratomiges Molekül wie Methan CH_4 ist $f_{rot} = 3$.

Wir betrachten jetzt im kanonischen Ensemble einen allgemeinen Ausdruck für die Wärmekapazität C_V , in dem wir die innere Energie

$$E = E(T, N, V) = \langle \hat{H} \rangle_K \quad (3.87)$$

nach T ableiten, und dabei wieder das Volumen V und die Teilchenzahl N konstant halten:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} & (3.88) \\ &= \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle \hat{H} \rangle_K \\ &= \frac{1}{k_B} \frac{1}{T^2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_K \\ &= \frac{1}{k_B} \frac{1}{T^2} \left[\frac{1}{Z_K} \frac{\partial^2 Z_K}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z_K^2} \left(\frac{\partial Z_K}{\partial \beta} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{k_B} \frac{1}{T^2} \left(\langle \hat{H}^2 \rangle_K - \langle \hat{H} \rangle_K^2 \right) \\ &= \frac{1}{k_B} \frac{[\Delta_K(\hat{H})]^2}{T^2}. \end{aligned}$$

Die Wärmekapazität C_V im kanonischen Ensemble ist demnach proportional zum Schwankungsquadrat $[\Delta_K(\hat{H})]^2$ der Energie. Da die innere Energie E als auch die Wärmekapazität C_V des Systems beides *extensive* Größen sind, gilt für die relative Schwankung der Energie bei großer Teilchenzahl N

$$\frac{\Delta_K(\hat{H})}{E} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{E} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0. \quad (3.89)$$

Die innere Energie E als Erwartungswert $\langle \hat{H} \rangle_K$ ist demnach im kanonischen Ensemble für große Teilchenzahl N wohldefiniert. Man kann deshalb bei festgehaltenen Werten für N und $|V|$ einen Wert T vorgeben und den zugehörigen Wert E berechnen, und umgekehrt, man kann E vorgeben und dann das zugehörige T berechnen. Die Resultate, die man bei der Berechnung von makroskopische Observablen im kanonischen Ensemble erzielt, sind demnach äquivalent zu den entsprechenden Berechnungen im mikrokanonischen Ensemble. Allerdings sind viele Rechnungen im kanonischen Ensemble erheblich einfacher durchführbar, z.B. entfallen bei der Berechnung der kanonischen Zustandssumme Z_K die für das mikrokanonische Ensemble typischen kombinatorischen Überlegungen zum Abzählen der zulässigen Mikrozustände für einen vorgegebenen Makrozustand mit Teilchenzahl N und Gesamtenergie E .

3.8 Entropie im kanonischen Ensemble und dritter Hauptsatz

Befindet sich das System im Mikrozustand $|\Psi_n\rangle$ mit Energie E_n , so bewirkt eine (extrem langsame) Veränderung der Kantenlänge $L \rightarrow L + dL$ unseres Kastens eine Volumenänderung um $dV = L^2 dL$, womit eine Änderung des Energieniveaus E_n um $dE_n = \frac{dE_n}{dL} dL$ einhergeht. Dazu ist eine Kraft $F_n = -\frac{dE_n}{dL}$ in Richtung \mathbf{e}_x erforderlich. Der statistische Mittelwert dieser Kraft pro Fläche L^2 des Kastens ist dann der Druck P im Volumen V :

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{L^2} \sum_n p_n \cdot \left(-\frac{dE_n}{dL} \right) \\ &= \sum_n p_n \cdot \left(-\frac{dE_n}{dV} \right). \end{aligned} \quad (3.90)$$

Ausgehend von

$$E = \langle \hat{H} \rangle_K = \sum_n p_n E_n \quad (3.91)$$

erhalten wir

$$\begin{aligned}
 dE &= \sum_n dp_n E_n + \sum_n p_n dE_n & (3.92) \\
 &= \sum_n dp_n E_n + \left(\sum_n p_n \frac{dE_n}{dV} \right) dV \\
 &= \sum_n dp_n E_n - PdV.
 \end{aligned}$$

Diese Relation besitzt im *ersten Hauptsatz* der phänomenologischen Thermodynamik (hier für ein System mit konstanter Teilchenzahl) ihre Entsprechung

$$dE = TdS - PdV. \quad (3.93)$$

Der erste Hauptsatz besagt, dass die Energie eine Erhaltungsgröße ist. Die Gültigkeit dieser Aussage folgt aus den entsprechenden Erhaltungssätzen der Mechanik, Quantenmechanik und Elektrodynamik für *zeitlich* translationsinvariante Systeme. Historisch gesehen war zu Anfang bei der Formulierung der Gesetze der Wärmelehre nicht klar gewesen, dass Wärme nichts anderes ist als eine Energieform. Daher auch die Boltzmann Konstante k_B zur Umrechnung von Temperatur T gemessen in [K] auf eine äquivalente Energiemenge $k_B T$.

Also dürfen wir jetzt identifizieren

$$TdS = \sum_n dp_n E_n. \quad (3.94)$$

Die Änderung der Entropie ist demnach allein durch die Änderung dp_n der Besetzungswahrscheinlichkeit p_n für die Mikrozustände $|\Psi_n\rangle$ gegeben. Wir bilden jetzt den Logarithmus des Boltzmann-Faktors (3.33) und schreiben

$$E_n = -k_B T \cdot (\ln Z_K + \ln p_n). \quad (3.95)$$

Dann

$$\begin{aligned}
 TdS &= -k_B T \sum_n dp_n (\ln Z_K + \ln p_n) & (3.96) \\
 &= -k_B T \left(\ln Z_K \sum_n dp_n + \sum_n dp_n \ln p_n \right).
 \end{aligned}$$

Wegen

$$\sum_n p_n = 1 \quad (3.97)$$

ist natürlich

$$d\left(\sum_n p_n\right) = \sum_n dp_n = 0. \quad (3.98)$$

Also bekommen wir nach Division durch T

$$\begin{aligned} dS &= -k_B \sum_n dp_n \ln p_n & (3.99) \\ &= -k_B \sum_n [d(p_n \ln p_n) - p_n d(\ln p_n)] \\ &= -k_B \left[d \sum_n p_n \ln p_n - \sum_n p_n \left(\frac{1}{p_n} dp_n \right) \right] \\ &= -k_B \left[d \sum_n p_n \ln p_n - \underbrace{\sum_n dp_n}_{=0} \right] \\ &= d \left(-k_B \sum_n p_n \ln p_n \right). \end{aligned}$$

Somit folgt (bis auf eine Konstante) die statistische Entropie S des kanonischen Ensembles zu

$$\begin{aligned} S(T, N, V) &= -k_B \sum_n p_n \ln p_n & (3.100) \\ &= -k_B \text{Tr}(\hat{\rho}_K \ln \hat{\rho}_K). \end{aligned}$$

Die Entropie $S(T, N, V)$ ist eindeutig durch die Wahrscheinlichkeiten p_n (3.33) für die Mikrozustände $|\Psi_n\rangle$ des kanonischen Ensembles bestimmt. Wegen $0 \leq p_n \leq 1$ ist die Entropie nie negativ. Die Entropie würde nur dann gleich Null sein, wenn ein Eigenwert p_0 von $\hat{\rho}_K$ gleich 1 ist und die übrigen p_n gleich Null sind. Dieser Fall entspricht einem reinen Zustand. In einem System sei E_0 die Energie des Grundzustands,

$$E_0 < E_n \text{ für alle } n \neq 0. \quad (3.101)$$

Bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt, $T \rightarrow 0^+$ bzw. $\beta \rightarrow \infty$, ist nur noch der Grundzustand des Systems relevant. Ist dieser *nicht* entartet, so folgt wegen

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_K} = \frac{e^{-\beta E_n}}{e^{-\beta E_0} + \sum_{n' \neq 0} e^{-\beta E_{n'}}} = \frac{e^{-\beta(E_n - E_0)}}{1 + \sum_{n' \neq 0} e^{-\beta(E_{n'} - E_0)}} \quad (3.102)$$

nunmehr

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} p_n = \delta_{n,0}.$$

Folglich verschwindet die Entropie am absoluten Nullpunkt:

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} S(T, N, V) = 0. \quad (3.103)$$

Liegt Entartung des Grundzustands vor, dann gilt eine schwächere Aussage (die wir hier nicht beweisen wollen):

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \lim_{T \rightarrow 0^+} S(T, N, V) = 0. \quad (3.104)$$

Dies ist der sog. *dritte* Hauptsatz.

Für praktische Rechnungen ist es zweckmäßig, die Entropie aus der kanonischen Zustandssumme Z_K zu berechnen

$$\begin{aligned} S(T, N, V) &= -k_B \sum_n p_n \ln p_n & (3.105) \\ &= -k_B \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_K} \ln \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_K} \\ &= k_B \ln Z_K + \frac{1}{T} \sum_n p_n E_n \\ &= k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z_K). \end{aligned}$$

Die gegebene *statistische* Definition der Entropie ist, wie Ludwig Boltzmann zuerst für klassische Systeme gezeigt hat, zur *thermodynamischen* Definition äquivalent. Halten wir das Volumen V und die Teilchenzahl N fest, so wird im reversiblen (extrem langsam ablaufendem) Prozess nach dem ersten Hauptsatz (3.93) eine Energieportion dE nur in Form von Wärme

$$dE = \dot{Q} dt = T dS = C_V dT \quad (3.106)$$

zu- oder abgeführt:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\dot{Q} dt}{T} = \frac{C_V}{T} dT & (3.107) \\ C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}. \end{aligned}$$

Wir erhalten

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{N,V} &= \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} & (3.108) \\
 &= \frac{1}{\frac{\partial E}{\partial T}} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} \\
 &= \frac{1}{C_V} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T}\right) \\
 &= -\frac{1}{C_V \cdot T^2}.
 \end{aligned}$$

Da die Entropie $S(E, N, V)$ eines Systems im Gleichgewicht bei der Energie E ein *Maximum* besitzt, folgt notwendig $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{N,V} < 0$, also $C_V > 0$. Die Wärmekapazität C_V eines Systems im Gleichgewicht ist für Temperaturen $T > 0$ also stets positiv.

Mit

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{E,V} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,V} dV \quad (3.109)$$

und der aus dem ersten Hauptsatz (3.93) folgenden Relation

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV \quad (3.110)$$

ergibt sich unmittelbar

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{E,V} = \frac{1}{T} \quad (3.111)$$

und

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,V}. \quad (3.112)$$

3.9 Freie Energie

Die Wahrscheinlichkeit dafür, das System in einem bestimmten Mikrozustand $|\Psi_n\rangle$ mit Energie E_n anzutreffen, ist durch den Boltzmann-Faktor p_n gegeben. Dann ist die Wahrscheinlichkeit $p_K(E)$ dafür, irgendeinen Mikrozustand des kanonischen Ensembles im Intervall $E - \Delta < E_n < E$ anzutreffen, dadurch gegeben, dass wir p_n mit der Anzahl der Zustände im betreffenden Intervall multi-

plizieren:

$$\begin{aligned}
 p_K(E) &= p_n \cdot \omega_{MK}(E, N, V) \cdot \Delta & (3.113) \\
 &= \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_K} e^{\frac{1}{k_B} S(E, N, V)} \\
 &= \frac{e^{-\beta(E-TS)}}{Z_K} \\
 &= \frac{e^{-\beta F}}{Z_K}.
 \end{aligned}$$

Die Größe

$$F = E - T \cdot S \quad (3.114)$$

heißt nach Helmholtz die *freie Energie* des Systems. Die wahrscheinlichste Energie E eines Systems ist demnach derjenige Wert, der die freie Energie F zum Minimum macht.

Der erste Hauptsatz (im kanonischen Ensemble) besagt

$$dE = TdS - PdV. \quad (3.115)$$

Also ist $E = E(S, N, V)$ eine Funktion der drei extensiven Variablen Entropie S , Teilchenzahl N und Volumen V . Für das Differential der freien Energie erhalten wir

$$\begin{aligned}
 dF &= d(E - TS) & (3.116) \\
 &= dE - d(TS) \\
 &= TdS - PdV - dT S - TdS \\
 &= -SdT - PdV.
 \end{aligned}$$

Demnach ist $F = F(T, N, V)$ eine Funktion der intensiven Variablen Temperatur T , und der zwei extensiven Variablen Teilchenzahl N und Volumen V . Man sagt, F ist eine *Legendre-Transformation* von E .

Nach dem Gesagten können wir die Entropie S und den Druck P auch als Ableitung der freien Energie F darstellen:

$$\begin{aligned}
 S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} & (3.117) \\
 P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}.
 \end{aligned}$$

Betrachten wir z.B. eine Volumenänderung eines Systems bei *konstanter* Temperatur T . Dann ist die am System verrichtete Arbeit

$$-\int_{V_A}^{V_B} dV \cdot P = \int_{F_A}^{F_B} dF = F(T, N, V_B) - F(T, N, V_A). \quad (3.118)$$

Demnach liefert das Integral der freien Energie ein Maß dafür, welche *nutzbringende* Arbeit ein System bei endlicher (konstanter) Temperatur T zu leisten imstande ist.

Mikroskopisch besteht gemäß (3.81) und (3.105) zwischen der freien Energie F und der kanonischen Zustandssumme Z_K der Zusammenhang

$$\begin{aligned} F &= E - TS & (3.119) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K - T k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z_K) \\ &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_K - k_B T \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z_K) \\ &= -k_B T \ln Z_K. \end{aligned}$$

Umgekehrt gilt dann

$$Z_K = e^{-\beta F}. \quad (3.120)$$

Ferner erhalten wir für den Erwartungswert $E = \langle \hat{H} \rangle_K$ die Formel

$$\begin{aligned} E &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_K & (3.121) \\ &= -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{k_B T} \right). \end{aligned}$$

Wir schauen uns die obige Behauptung, dass die freie Energie $F(E', N, V)$ als Funktion von E' im Gleichgewicht ein Minimum ist, noch etwas genauer an. Ausgehend von der Definition der kanonischen Zustandssumme Z_K schreiben wir jetzt

$$\begin{aligned} Z_K(T, N, V) &= \sum_n e^{-\beta E_n} & (3.122) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dE' e^{-\beta E'} \sum_n \delta(E' - E_n) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dE' e^{-\beta E'} \omega_{MK}(E', N, V). \end{aligned}$$

Demnach ist die kanonische Zustandssumme $Z_K(\beta, N, V)$ die *Laplace-Transformation* der mikrokanonischen Zustandsdichte

$$\omega_{MK}(E', N, V) = \frac{1}{\Delta} e^{\frac{1}{k_B} S(E', N, V)}. \quad (3.123)$$

Also

$$\begin{aligned} Z_K(T, N, V) &= \frac{1}{\Delta} \int_{-\infty}^{\infty} dE' e^{-\beta E'} e^{\frac{1}{k_B} S(E', N, V)} & (3.124) \\ &= \frac{1}{\Delta} \int_{-\infty}^{\infty} dE' e^{-\beta [E' - T S(E', N, V)]}. \end{aligned}$$

3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble

Aufgrund eines mathematischen Theorems sind Laplace-Transformierte eindeutig, d.h. die kanonische Zustandssumme und die mikrokanonische Zustandsdichte enthalten die selbe Information! Der Hauptbeitrag zum Integral kommt von demjenigen Wert $E' = E$, für den die Funktion

$$\mathcal{F}(E', N, V) = E' - T S(E', N, V) \quad (3.125)$$

(bei festen Werten für N und V) ein Minimum besitzt. Es folgt

$$0 = \left(\frac{\partial \mathcal{F}(E', N, V)}{\partial E'} \right)_{E'=E} = 1 - T \left(\frac{\partial S(E', N, V)}{\partial E'} \right)_{E'=E}. \quad (3.126)$$

Folglich

$$\left(\frac{\partial S(E', N, V)}{\partial E'} \right)_{E'=E} = \frac{1}{T}. \quad (3.127)$$

Diese Relation definiert die Position des Minimums der Funktion $\mathcal{F}(E', N, V)$ an der Stelle $E' = E$ als Funktion der Temperatur T , d.h. $E = E(T)$. Für die zweite Ableitung erhalten wir unter Verwendung von 3.108

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}(E', N, V)}{\partial E'^2} \right)_{E'=E} &= -T \left(\frac{\partial^2 S(E', N, V)}{\partial E'^2} \right)_{E'=E} \\ &= -T \cdot \left(-\frac{1}{C_V \cdot T^2} \right) \\ &= \frac{1}{C_V \cdot T} > 0. \end{aligned} \quad (3.128)$$

Also liegt an der Stelle $E' = E(T)$ aufgrund der Positivität der Wärmekapazität C_V tatsächlich ein Minimum vor! Wir entwickeln jetzt die Funktion $\mathcal{F}(E', N, V)$ um die Stelle $E' = E(T)$ in eine Taylor-Reihe

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(E', N, V) &= \mathcal{F}(E(T), N, V) + \underbrace{\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial E'} \right)_{E'=E(T)}}_{\equiv 0} (E' - E(T)) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial E'^2} \right)_{E'=E(T)} (E' - E(T))^2 + \dots \\ &= \mathcal{F}(E(T), N, V) + \frac{(E' - E(T))^2}{2C_V \cdot T} + \dots \end{aligned} \quad (3.129)$$

Es folgt unter Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung

$$\begin{aligned} Z_K &= e^{-\beta \mathcal{F}(E(T), N, V)} \frac{1}{\Delta} \int_{-\infty}^{\infty} dE' e^{-\frac{(E' - E(T))^2}{2k_B C_V \cdot T^2}} \\ &= e^{-\beta \mathcal{F}(E(T), N, V)} \cdot \frac{\sqrt{2\pi k_B C_V \cdot T^2}}{\Delta}. \end{aligned} \quad (3.130)$$



Abbildung 3.2: Aufteilung eines isolierten Systems in zwei Teilsysteme, getrennt durch permeable Wand.

Schließlich

$$\mathcal{F}(E(T), N, V) = -k_B T \ln Z_K + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{2\pi k_B C_V \cdot T^2}{\Delta^2} \right). \quad (3.131)$$

Für große Teilchenzahl $N \gg 1$ skalieren $\ln Z_K$ und die Wärmekapazität C_V beide proportional zur Teilchenzahl N . Demnach ist der erste Term auf der rechten Seite proportional zu N , der zweite Term liefert einen Beitrag proportional zu $\ln N$ sowie eine Konstante. Im thermodynamischen Limes gilt somit

$$\mathcal{F}(E(T), N, V) = -k_B T \ln Z_K, \quad (3.132)$$

was mit dem eingangs hergeleiteten Ergebnis übereinstimmt. Anstelle von $\mathcal{F}(E(T), N, V)$ schreiben wir kürzer $\mathcal{F}(E(T), N, V) = F(T, N, V)$. Irreversible Prozesse bei konstanter Temperatur T und konstantem Volumen V gehen immer einher mit einer *Abnahme* der freien Energie!

3.10 Großkanonisches Ensemble

Die zentrale Idee ist es, wie schon beim kanonischen Ensemble, ein mikrokanonisches Gesamtsystem zu betrachten, das aus zwei Teilsystemen I und II mit konstanten Volumina V_I und V_{II} besteht, mit konstanter Gesamtenergie E und konstanter Gesamtteilchenzahl N . Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems ist dann

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_I \otimes \hat{1}_{II} + \hat{1}_I \otimes \hat{H}_{II} + \hat{W} \quad (3.133)$$

Hier sind $\hat{1}_I$ und $\hat{1}_{II}$ die Einheitsoperatoren in den Hilberträumen zum jeweiligen Untersystem I bzw. II , und \hat{W} ist der Wechselwirkungsoperator mit der Wand, der beide Systeme energetisch koppelt. Im Unterschied zur Betrachtung beim kanonischen Ensemble ist jetzt zusätzlich angenommen, dass die Wand

permeabel ist, d.h. der Operator \hat{W} der Wand-Teilchen-Wechselwirkung erlaubt nicht nur den Austausch von Energie, sondern auch den Austausch von Teilchen, siehe Abbildung 3.2. Über die Teilchenzahlen N_I und N_{II} der Untersysteme ist nichts ausgesagt, außer dass gilt

$$N_I + N_{II} = N. \quad (3.134)$$

Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilsystemen I und II skaliert proportional zur Wandfläche und ist gegen den Beitrag der Energie, der proportional zum Volumen der Systeme I und II ist, verschwindend klein, so dass die Beeinflussung des Spektrums von \hat{H}_I und \hat{H}_{II} durch die Wechselwirkung der Teilchen mit der Wand im thermodynamischen Limes keine Rolle spielt. Vom System II nehmen wir an, dass es ein ideales Gas bei der Temperatur T ist und dass $|V_{II}| \gg |V_I|$ und $N_{II} \gg N_I \gg 1$ gilt. Man sagt, das System I befindet sich im Wärmebad des Systems II .

Da die beiden Untersysteme I und II neben Energie jetzt auch noch Teilchen austauschen, ist ein VONS von Eigenzuständen des Gesamtsystems dann gegeben durch die Gesamtheit aller Zustände mit allen möglichen Teilchenzahlen N_I und N_{II} , die die Nebenbedingung (3.134) respektieren:

$$|n_I, N_I; n_{II}, N_{II}\rangle = |\Psi_{n_I, N_I}\rangle \otimes |\Psi_{n_{II}, N_{II}}\rangle. \quad (3.135)$$

Die Mikrozustände $|\Psi_{n_I}; N_I\rangle$ des Systems I bzw. $|\Psi_{n_{II}}; N_{II}\rangle$ des Systems II sind jetzt Eigenzustände der Hamilton-Operatoren \hat{H}_I bzw. \hat{H}_{II} und sind wegen

$$\begin{aligned} [\hat{H}_I, \hat{N}_I]_- &= \hat{0} \\ [\hat{H}_{II}, \hat{N}_{II}]_- &= \hat{0} \end{aligned} \quad (3.136)$$

zugleich simultan Eigenzustände der Teilchenzahloperator \hat{N}_I bzw. \hat{N}_{II} :

$$\begin{aligned} \hat{H}_I |\Psi_{n_I, N_I}\rangle &= E_{n_I}^{(N_I)} |\Psi_{n_I, N_I}\rangle \\ \hat{N}_I |\Psi_{n_I, N_I}\rangle &= N_I |\Psi_{n_I, N_I}\rangle \\ \hat{H}_{II} |\Psi_{n_{II}, N_{II}}\rangle &= E_{n_{II}}^{(N_{II})} |\Psi_{n_{II}, N_{II}}\rangle \\ \hat{N}_{II} |\Psi_{n_{II}, N_{II}}\rangle &= N_{II} |\Psi_{n_{II}, N_{II}}\rangle. \end{aligned} \quad (3.137)$$

Die Orthogonalitätsrelationen der Mikrozustände werden jetzt auch auf die Teilchenzahlen bezogen:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{n_I, N_I} | \Psi_{n'_I, N'_I} \rangle &= \delta_{n_I, n'_I} \delta_{N_I, N'_I} \\ \langle \Psi_{n_{II}, N_{II}} | \Psi_{n'_{II}, N'_{II}} \rangle &= \delta_{n_{II}, n'_{II}} \delta_{N_{II}, N'_{II}}. \end{aligned}$$

Die Zustände $|\Psi_{n_I, N_I}\rangle$ bzw. $|\Psi_{n_{II}, N_{II}}\rangle$ bilden ein vollständiges System für jedes der Systeme I bzw. II mit fixer Teilchenzahl N_I bzw. N_{II} :

$$\begin{aligned} \sum_{n_I} |\Psi_{n_I, N_I}\rangle \langle \Psi_{n_I, N_I}| &= \hat{1}_I^{(N_I)} \\ \sum_{n_{II}} |\Psi_{n_{II}, N_{II}}\rangle \langle \Psi_{n_{II}, N_{II}}| &= \hat{1}_{II}^{(N_{II})}. \end{aligned} \quad (3.138)$$

Demnach gilt für den Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}$ des Gesamtsystems

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}|n_I, N_I; n_{II}, N_{II}\rangle &= (\hat{H}_I \otimes \hat{1}_{II} + \hat{1}_I \otimes \hat{H}_{II})|\Psi_{n_I, N_I}\rangle \otimes |\Psi_{n_{II}, N_{II}}\rangle \\ &= (E_{n_I}^{(N_I)} + E_{n_{II}}^{(N_{II})})|\Psi_{n_I, N_I}\rangle \otimes |\Psi_{n_{II}, N_{II}}\rangle \\ &= (E_{n_I}^{(N_I)} + E_{n_{II}}^{(N_{II})})|n_I, N_I; n_{II}, N_{II}\rangle. \end{aligned} \quad (3.139)$$

Entsprechend folgt für den Operator $\hat{\mathcal{N}}$ der gesamten Teilchenzahl

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{N}}|n_I, N_I; n_{II}, N_{II}\rangle &= (\hat{N}_I \otimes \hat{1}_{II} + \hat{1}_I \otimes \hat{N}_{II})|\Psi_{n_I, N_I}\rangle \otimes |\Psi_{n_{II}, N_{II}}\rangle \\ &= (N_I + N_{II})|\Psi_{n_I, N_I}\rangle \otimes |\Psi_{n_{II}, N_{II}}\rangle \\ &= (N_I + N_{II})|n_I, N_I; n_{II}, N_{II}\rangle. \end{aligned} \quad (3.140)$$

Das System I ist allgemein und beschreibt z.B. ein wechselwirkendes System von N_I Teilchen (Atome, Moleküle, usw.) im Volumen V_I . Wir wollen lediglich postulieren, dass die Eigenfunktionen $|\Psi_{n_I, N_I}\rangle$ zum Hamilton-Operator \hat{H}_I und zum Teilchenzahloperator \hat{N}_I (für eine Anzahl von N_I Teilchen) ein VONS im Hilbertraum des Systems I bilden. Somit dürfen wir annehmen

$$\begin{aligned} \langle n_I, N_I; n_{II}, N_{II} | n'_I, N'_I; n'_{II}, N'_{II} \rangle &= \delta_{n, n'_I} \delta_{n_{II}, n'_{II}} \delta_{N_I, N'_I} \delta_{N_{II}, N'_{II}} \\ \sum_{n_I} \sum_{n_{II}} |n_I, N_I; n_{II}, N_{II}\rangle \langle n_I, N_I; n_{II}, N_{II}| &= \hat{1}_I^{(N_I)} \otimes \hat{1}_{II}^{(N_{II})} \end{aligned} \quad (3.141)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{n'_{II}, N'_{II}} | n_I, N_I; n_{II}, N_{II} \rangle &= \delta_{n_{II}, n'_{II}} \delta_{N_{II}, N'_{II}} \langle \Psi_{n_I, N_I} | \\ \langle n_I, N_I; n_{II}, N_{II} | \Psi_{n'_{II}, N'_{II}} \rangle &= \delta_{n_{II}, n'_{II}} \delta_{N_{II}, N'_{II}} \langle \Psi_{n_I, N_I} |. \end{aligned} \quad (3.142)$$

Wir betrachten jetzt das Gesamtsystem (wie schon beim kanonischen Ensemble) als *ein* mikrokanonisches Ensemble (E, N, V) zum Hamilton-Operator

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_I \otimes \hat{1}_{II} + \hat{1}_I \otimes \hat{H}_{II}, \quad (3.143)$$

3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble

wobei

$$\begin{aligned} N &= N_I + N_{II} \\ |V| &= |V_I| + |V_{II}|. \end{aligned} \quad (3.144)$$

Für den statistischen Operator $\hat{\rho}_{MK}(E, N, V)$ dieses mikrokanonischen Ensembles zum Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}$ des Gesamtsystems erhalten wir dann

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{MK}(E, N, V) &= \frac{\hat{\delta}(E \cdot \hat{1} - \hat{\mathcal{H}})}{\text{Tr}[\hat{\delta}(E \cdot \hat{1} - \hat{\mathcal{H}})]} \\ &= \sum_{N_I=0}^{\infty} \sum_{n_I} \sum_{N_{II}=0}^{\infty} \sum_{n_{II}} \delta_{N, N_I + N_{II}} \frac{\delta(E - E_{n_I}^{(N_I)} - E_{n_{II}}^{(N_{II})})}{\omega_{MK}(E, N, V)} |n_I, N_I; n_{II}, N_{II}\rangle \langle n_I, N_I; n_{II}, N_{II}|. \end{aligned} \quad (3.145)$$

Wir bilden nun einen *reduzierten* statistischen Operator $\hat{\rho}_I$, indem wir die Partialsumme der diagonalen Erwartungswerte mit allen Eigenzustände $|\Psi_{n_I, N_I}\rangle$ des Hamilton-Operators \hat{H}_{II} bilden, bei fest gehaltenen Zuständen $|\Psi_{n_I, N_I}\rangle$ des Hamilton-Operators \hat{H}_I :

$$\hat{\rho}_I = \text{Tr}_{II}[\hat{\rho}_{MK}(E, N, V)] = \sum_{N'_{II}=0}^{\infty} \sum_{n'_{II}} \langle \Psi_{n'_{II}, N'_{II}} | \hat{\rho}_{MK}(E, N, V) | \Psi_{n'_{II}, N'_{II}} \rangle. \quad (3.146)$$

Offensichtlich ist $\hat{\rho}_I$ normiert:

$$\begin{aligned} \text{Tr}_I(\hat{\rho}_I) &= \text{Tr}_I\{\text{Tr}_{II}[\hat{\rho}_{MK}(E, N, V)]\} \\ &= \text{Tr}[\hat{\rho}_{MK}(E, N, V)] \\ &= 1. \end{aligned} \quad (3.147)$$

Wir erhalten

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_I &= \sum_{N_I=0}^{\infty} \sum_{n_I} \sum_{N_{II}=0}^{\infty} \sum_{n_{II}} \delta_{N, N_I + N_{II}} \frac{\delta(E - E_{n_I}^{(N_I)} - E_{n_{II}}^{(N_{II})})}{\omega_{MK}(E, N, V)} \\ &\quad \times \sum_{N'_{II}=0}^{\infty} \sum_{n'_{II}} \underbrace{\langle \Psi_{n'_{II}, N'_{II}} | n_I, N_I; n_{II}, N_{II} \rangle \langle n_I, N_I; n_{II}, N_{II} | \Psi_{n'_{II}, N'_{II}} \rangle}_{\equiv \delta_{n'_{II}, n_{II}} \delta_{N'_{II}, N_{II}} \langle \Psi_{n_I, N_I} | \Psi_{n_I, N_I} \rangle, \text{ siehe (3.142)}} \\ &= \sum_{N_I=0}^{\infty} \sum_{n_I} \left(\frac{1}{\omega_{MK}(E, N, V)} \sum_{N_{II}=0}^{\infty} \sum_{n_{II}} \delta_{N, N_I + N_{II}} \delta(E - E_{n_I}^{(N_I)} - E_{n_{II}}^{(N_{II})}) \right) |\Psi_{n_I, N_I}\rangle \langle \Psi_{n_I, N_I}|. \end{aligned} \quad (3.148)$$

Die Summe über die Folgen von Quantenzahlen n_{II} ist nach (2.59) identisch mit der mikrokanonischen Zustandsdichte des Systems II mit Teilchenzahl N_{II} zur Energie $E - E_{n_I}^{(N_I)}$, also

$$\sum_{n_{II}} \delta(E - E_{n_I}^{(N_I)} - E_{n_{II}}^{(N_{II})}) = \omega_{MK}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N_{II}, V_{II}). \quad (3.149)$$

Damit folgt für den reduzierten statistischen Operator der Ausdruck

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_I &= \sum_{N_I=0}^{\infty} \sum_{n_I} \left(\sum_{N_{II}=0}^{\infty} \delta_{N, N_I + N_{II}} \frac{\omega_{MK}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N_{II}, V_{II})}{\omega_{MK}(E, N, V)} \right) |\Psi_{n_I, N_I}\rangle \langle \Psi_{n_I, N_I}| \quad (3.150) \\ &= \sum_{N_I=0}^{\infty} \sum_{n_I} \frac{\omega_{MK}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N - N_I, V_{II})}{\omega_{MK}(E, N, V)} |\Psi_{n_I, N_I}\rangle \langle \Psi_{n_I, N_I}| \\ &= \sum_{N_I=0}^{\infty} \sum_{n_I} p_{n_I}^{(N_I)} |\Psi_{n_I, N_I}\rangle \langle \Psi_{n_I, N_I}|. \end{aligned}$$

Wir erhalten

$$\begin{aligned} \omega_{MK}(E, N, V) &= \sum_{N_I=0}^{\infty} \sum_{n_I} \sum_{N_{II}=0}^{\infty} \delta_{N, N_I + N_{II}} \sum_{n_{II}} \delta(E - E_{n_I}^{(N_I)} - E_{n_{II}}^{(N_{II})}) \quad (3.151) \\ &= \sum_{N_I=0}^{\infty} \sum_{n_I} \omega_{MK}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N - N_I, V_{II}). \end{aligned}$$

Also

$$\begin{aligned} p_{n_I}^{(N_I)} &= \frac{\omega_{MK}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N - N_I, V_{II})}{\omega_{MK}(E, N, V)} \quad (3.152) \\ &= \frac{\omega_{MK}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N - N_I, V_{II}) \cdot \Delta}{\sum_{N_I=0}^{\infty} \sum_{n_I} \omega_{MK}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N - N_I, V_{II}) \cdot \Delta}. \end{aligned}$$

Mittels der Entropie S_{II} des Systems II schreiben wir jetzt

$$\omega_{MK}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N - N_I, V_{II}) \cdot \Delta = \exp \left[\frac{1}{k_B} S_{II}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N - N_I, V_{II}) \right]. \quad (3.153)$$

3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble

Wir nutzen wieder aus, dass die Entropie eine extensive Größe ist (3.6),

$$\begin{aligned}
 S_{II}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N - N_I, V_{II}) &= |V_{II}| \cdot \frac{N}{|V_{II}|} S_{II} \left(\frac{E - E_{n_I}^{(N_I)}}{\frac{N}{|V_{II}|}}, \frac{N - N_I}{\frac{N}{|V_{II}|}}, \frac{1}{\frac{N}{|V_{II}|}} \right) \quad (3.154) \\
 &= |V_{II}| \cdot s_0 \left(\frac{E - E_{n_I}^{(N_I)}}{|V_{II}|}, \frac{N - N_I}{|V_{II}|} \right),
 \end{aligned}$$

wobei s_0 eine intensive Funktion ihrer Argumente ist:

$$s_0 \left(\frac{E - E_{n_I}^{(N_I)}}{|V_{II}|}, \frac{N - N_I}{|V_{II}|} \right) = \frac{N}{|V_{II}|} S_{II} \left(\frac{E - E_{n_I}^{(N_I)}}{\frac{N}{|V_{II}|}}, \frac{N - N_I}{\frac{N}{|V_{II}|}}, \frac{1}{\frac{N}{|V_{II}|}} \right). \quad (3.155)$$

Wir halten nun die Verhältnisse $\frac{E}{|V_{II}|}$ und $\frac{N}{|V_{II}|}$ konstant und betrachten den Grenzfall $|V_{II}| \gg |V_I|$, so dass gilt $\frac{E_{n_I}^{(N_I)}}{|V_{II}|} \ll \frac{E}{|V_{II}|}$ und $\frac{N_I}{|V_{II}|} \ll \frac{N}{|V_{II}|}$. Dann liefert eine Taylor-Reihenentwicklung

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{k_B} S_{II}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N - N_I, V_{II}) \quad (3.156) \\
 &= \frac{1}{k_B} |V_{II}| \cdot s_0 \left(\frac{E - E_{n_I}^{(N_I)}}{|V_{II}|}, \frac{N - N_I}{|V_{II}|} \right) \\
 &= \frac{1}{k_B} |V_{II}| \cdot \left[\begin{aligned} &s_0 \left(\frac{E}{|V_{II}|}, \frac{N}{|V_{II}|} \right) \\ &+ \frac{\partial s_0}{\partial \left(\frac{E}{|V_{II}|} \right)} \left(\frac{-E_{n_I}^{(N_I)}}{|V_{II}|} \right) + \frac{\partial s_0}{\partial \left(\frac{N}{|V_{II}|} \right)} \left(\frac{-N_I}{|V_{II}|} \right) \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 s_0}{\partial \left(\frac{E}{|V_{II}|} \right)^2} \left(\frac{-E_{n_I}^{(N_I)}}{|V_{II}|} \right)^2 \\ &+ \frac{\partial^2 s_0}{\partial \left(\frac{E}{|V_{II}|} \right) \partial \left(\frac{N}{|V_{II}|} \right)} \left(\frac{-E_{n_I}^{(N_I)}}{|V_{II}|} \right) \left(\frac{-N_I}{|V_{II}|} \right) \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 s_0}{\partial \left(\frac{N}{|V_{II}|} \right)^2} \left(\frac{-N_I}{|V_{II}|} \right)^2 + \dots \end{aligned} \right]
 \end{aligned}$$

$$= \left[\begin{array}{c} \frac{1}{k_B} S_{II}(E, N, V_{II}) \\ + \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_{II}(E, N, V_{II})}{\partial E} \left(-E_{n_I}^{(N_I)} \right) + \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_{II}(E, N, V_{II})}{\partial N} (-N_I) \\ + o\left(\frac{1}{|V_{II}|}\right) \end{array} \right].$$

Vom Einfluss des Reservoirs (System II) auf das System I bleiben im Grenzfall $|V_{II}| \rightarrow \infty$ nur zwei Parameter übrig:

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_{II}(E, N, V_{II})}{\partial E} &= \frac{1}{k_B T} = \beta \\ \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_{II}(E, N, V_{II})}{\partial N} &= \alpha = -\beta \mu. \end{aligned} \quad (3.157)$$

Der Parameter μ , das sog. *chemische Potential*, wurde von J. W. Gibbs in die statistische Mechanik eingeführt. Wie wir noch sehen werden, spielt das chemische Potential eine wichtige Rolle bei allen Arten von Phasenumwandlungen sowie bei chemischen Reaktionen.

Somit erhalten wir

$$\frac{1}{k_B} S_{II}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N - N_I, V_{II}) = \frac{1}{k_B} S_{II}(E, N, V_{II}) - \beta \left(E_{n_I}^{(N_I)} - \mu N_I \right) + o\left(\frac{1}{|V_{II}|}\right). \quad (3.158)$$

Es folgt dann für den Quotienten

$$\begin{aligned} p_{n_I}^{(N_I)} &= \frac{\omega_{MK}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N - N_I, V_{II})}{\omega_{MK}(E, N, V)} \\ &= \frac{\omega_{MK}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N - N_I, V_{II}) \cdot \Delta}{\sum_{N_I=0}^{\infty} \sum_{n_I} \omega_{MK}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N - N_I, V_{II}) \cdot \Delta} \\ &= \frac{\exp\left[\frac{1}{k_B} S_{II}(E, N, V_{II}) - \beta \left(E_{n_I}^{(N_I)} - \mu N_I \right) + o\left(\frac{1}{|V_{II}|}\right)\right]}{\sum_{N_I=0}^{\infty} \sum_{n_I} \exp\left[\frac{1}{k_B} S_{II}(E, N, V_{II}) - \beta \left(E_{n_I}^{(N_I)} - \mu N_I \right) + o\left(\frac{1}{|V_{II}|}\right)\right]} \\ &= \frac{e^{-\beta \left(E_{n_I}^{(N_I)} - \mu N_I \right)}}{\sum_{N_I=0}^{\infty} \sum_{n_I} e^{-\beta \left(E_{n_I}^{(N_I)} - \mu N_I \right)}} \\ &= \frac{e^{-\beta \left(E_{n_I}^{(N_I)} - \mu N_I \right)}}{Z_{GK}}, \end{aligned} \quad (3.159)$$

3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble

$$Z_{GK} = \sum_{N_I=0}^{\infty} \sum_{n_I} e^{-\beta(E_{n_I}^{(N_I)} - \mu N_I)}. \quad (3.160)$$

Für den reduzierten statistischen Operator $\hat{\rho}_I$ des Teilsystems I ergibt sich somit für $|V_{II}| \gg |V_I|$ die Darstellung

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_I &= \sum_{N_I=0}^{\infty} \sum_{n_I} \frac{\omega_{MK}(E - E_{n_I}^{(N_I)}, N - N_I, V_{II}) \cdot \Delta}{\omega_{MK}(E, N, V) \cdot \Delta} |\Psi_{n_I, N_I}\rangle \langle \Psi_{n_I, N_I}| \quad (3.161) \\ &= \sum_{N_I=0}^{\infty} \sum_{n_I} \frac{e^{-\beta(E_{n_I}^{(N_I)} - \mu N_I)}}{Z_{GK}} |\Psi_{n_I, N_I}\rangle \langle \Psi_{n_I, N_I}|. \end{aligned}$$

Wir lassen jetzt den Index I fort und schreiben

$$\begin{aligned} \hat{H}_I &= \hat{H} \quad (3.162) \\ |\Psi_{n_I, N_I}\rangle &= |\Psi_{n, N}\rangle \\ \hat{N}_I &= \hat{N} \\ V_I &= V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{H} |\Psi_{n, N}\rangle &= E_n^{(N)} |\Psi_{n, N}\rangle \quad (3.163) \\ \sum_n |\Psi_{n, N}\rangle \langle \Psi_{n, N}| &= \hat{1}^{(N)} \\ \langle \Psi_{n, N} | \Psi_{n', N}\rangle &= \delta_{n, n'} \delta_{N, N'}. \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, im großkanonischen Ensemble den Zustand $|\Psi_{n, N}\rangle$ vorzufinden, ist

$$\begin{aligned} p_n^{(N)} &= \frac{e^{-\beta(E_n^{(N)} - \mu N)}}{Z_{GK}} \quad (3.164) \\ \beta &= \frac{1}{k_B T}. \end{aligned}$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist abhängig von der (absoluten) Temperatur $T = \frac{1}{k_B \beta}$ und vom chemischen Potential μ . Der statistische Operator

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{GK} &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n p_n^{(N)} |\Psi_{n, N}\rangle \langle \Psi_{n, N}| \quad (3.165) \\ &= \frac{\exp[-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})]}{\text{Tr}[\exp[-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})]]} \end{aligned}$$

charakterisiert jetzt das sog. *großkanonische Ensemble*. Die Summe Z_{GK} heißt entsprechend die *großkanonische Zustandssumme*:

$$\begin{aligned}
 Z_{GK}(T, \mu, V) &= \text{Tr} \left[\exp \left[-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N}) \right] \right] & (3.166) \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n e^{-\beta (E_n^{(N)} - \mu N)} \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \sum_n e^{-\beta E_n^{(N)}} \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_K(T, N, V).
 \end{aligned}$$

Das großkanonische Ensemble ist für Anwendungen besser geeignet als das kanonische Ensemble, da die exakte Teilchenzahl in einem System in den meisten Fällen nicht zu ermitteln ist. Insofern ist das großkanonische Ensemble realistischer als das kanonische Ensemble. Außer für Systeme, die mit der Umgebung Teilchen austauschen, ist die großkanonische Gesamtheit sehr nützlich zur Beschreibung von Systemen, in denen Teilchen *erzeugt* oder *vernichtet* werden, z.B. Photonen-Gas oder Elektron-Positron Plasma.

Für den Erwartungswert einer Observablen \hat{A} im kanonischen Ensemble schreiben wir

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{A} \rangle_{GK} &= \text{Tr} (\hat{\rho}_{GK} \hat{A}) & (3.167) \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n p_n^{(N)} \langle \Psi_{n,N} | \hat{A} | \Psi_{n,N} \rangle \\
 &= \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N'=0}^{\infty} e^{\beta \mu N'} \sum_n e^{-\beta E_n^{(N')}} \langle \Psi_{n,N'} | \hat{A} | \Psi_{n,N'} \rangle.
 \end{aligned}$$

Das großkanonische Ensemble dient der Beschreibung von Systemen im Gleichgewicht, die Energie und Teilchen mit einem Reservoir austauschen können, wobei das Reservoir durch zwei Parameter, nämlich Temperatur T und chemisches Potential μ charakterisiert ist. Die Erwartungswerte für die innere Energie E und die mittlere Teilchenzahl N sind dann gegeben zu

$$\begin{aligned}
 N &= \langle \hat{N} \rangle_{GK} = \frac{\sum_{N'=0}^{\infty} N' e^{\beta \mu N'} Z_K(T, N', V)}{\sum_{N'=0}^{\infty} e^{\beta \mu N'} Z_K(T, N', V)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{GK}(T, \mu, V) & (3.168) \\
 E - \mu N &= \langle \hat{H} - \mu \hat{N} \rangle_{GK} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{GK}(T, \mu, V).
 \end{aligned}$$

Bei fixer Teilchenzahl ist die Energie eines Systems nur bis auf eine willkürliche additive Konstante bestimmt. Bei variabler Teilchenzahl wird diese Konstante durch den Wert des chemischen Potentials festgelegt. Ein größerer Wert von μ begünstigt eine größere mittlere Teilchenzahl, wie wir noch zeigen werden.

3.11 Gleichgewichtsbedingungen für das großkanonische Ensemble

Wir analysieren nun die Bedingung des Gleichgewichts zwischen System *I* und System *II*. Dazu schreiben wir (sehr ausführlich)

$$\begin{aligned}
 & \omega_{MK}(E, N, V) && (3.169) \\
 &= \frac{1}{\Delta} \exp \left[\frac{1}{k_B} S(E, N, V) \right] \\
 &= \sum_{N'_I=0}^{\infty} \sum_{n'_I} \sum_{N''_{II}=0}^{\infty} \delta_{N, N'_I + N''_{II}} \sum_{n''_{II}} \delta \left(E - E_{n'_I}^{(N'_I)} - E_{n''_{II}}^{(N''_{II})} \right) \\
 &= \sum_{N''_{II}=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dE' \int_{-\infty}^{\infty} dE'' \delta(E - E' - E'') \sum_{n'_I} \delta \left(E' - E_{n'_I}^{(N - N''_{II})} \right) \sum_{n''_{II}} \delta \left(E'' - E_{n''_{II}}^{(N''_{II})} \right) \\
 &= \sum_{N''_{II}=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dE' \int_{-\infty}^{\infty} dE'' \delta(E - E' - E'') \omega_{MK}(E', N - N''_{II}, V_I) \omega_{MK}(E'', N''_{II}, V_{II}) \\
 &= \sum_{N''=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dE'' \omega_{MK}(E - E'', N - N'', V_I) \omega_{MK}(E'', N'', V_{II}) \\
 &= \frac{1}{\Delta^2} \sum_{N''=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dE'' [\omega_{MK}(E - E'', N - N'', V_I) \cdot \Delta] [\omega_{MK}(E'', N'', V_{II}) \cdot \Delta] \\
 &= \frac{1}{\Delta^2} \sum_{N''=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dE'' \exp \left[\frac{1}{k_B} S_I(E - E'', N - N'', V_I) \right] \exp \left[\frac{1}{k_B} S_{II}(E'', N'', V_{II}) \right] \\
 &= \frac{1}{\Delta^2} \sum_{N''=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dE'' \exp \left[\frac{1}{k_B} S_I(E - E'', N - N'', V_I) + \frac{1}{k_B} S_{II}(E'', N'', V_{II}) \right].
 \end{aligned}$$

Wie schon beim kanonischen Ensemble beobachten wir, dass der Integrand das Produkt von zwei Faktoren ist, wobei ein Faktor die Funktion $\omega_{MK}(E'', N'', V_{II}) \cdot \Delta$ ist, die als Funktion von E'' und N'' ungeheuer rasch ansteigt, und der andere Faktor die Funktion $\omega_{MK}(E - E'', N - N'', V_I) \cdot \Delta$ ist, die als Funktion von E'' und N'' entsprechend ungeheuer schnell abfällt. Demnach existiert ein ex-

3.11 Gleichgewichtsbedingungen für das großkanonische Ensemble

trem scharfes Maximum des Integranden bei einer Energie $E'' = E_{II}$ und einer Teilchenzahl $N'' = N_{II}$. Es folgt dann, in dem wir die gleiche Argumentation wie schon beim kanonischen Ensemble im Rahmen der Maximalwert-Approximation anführen:

$$S(E, N, V) = S_I(E - E_{II}, N - N_{II}, V_I) + S_{II}(E_{II}, N_{II}, V_{II}). \quad (3.170)$$

An der Position des Maximums bei $E'' = E_{II}$ und $N'' = N_{II}$ gilt notwendig

$$\lim_{E'' \rightarrow E_{II}} \frac{\partial}{\partial E''} [S_I(E - E'', N - N_{II}, V_I) + S_{II}(E'', N_{II}, V_{II})] = 0 \quad (3.171)$$

$$\lim_{N'' \rightarrow N_{II}} \frac{\partial}{\partial N''} [S_I(E - E_{II}, N - N'', V_I) + S_{II}(E_{II}, N'', V_{II})] = 0.$$

Wenn wir das Minuszeichen im Argument von S_I beachten (!), so folgt hieraus mit der Definition von E_I und N_I gemäß

$$\begin{aligned} E_I + E_{II} &= E \\ N_I + N_{II} &= N, \end{aligned} \quad (3.172)$$

und insbesondere aus (3.157), als notwendige Bedingung für das Auftreten eines Maximums bei $E'' = E_{II}$ und $N'' = N_{II}$:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial S_I(E', N', V_I)}{\partial E'} \right]_{E'=E_I, N'=N_I} &= \frac{1}{T} = \left[\frac{\partial S_{II}(E'', N'', V_{II})}{\partial E''} \right]_{E''=E_{II}, N''=N_{II}} \\ \left[\frac{\partial S_I(E', N', V_I)}{\partial N'} \right]_{E'=E_I, N'=N_I} &= -\frac{\mu}{T} = \left[\frac{\partial S_{II}(E'', N'', V_{II})}{\partial N''} \right]_{E''=E_{II}, N''=N_{II}} \end{aligned} \quad (3.173)$$

Dies ist die Gleichgewichtsbedingung für das großkanonische Ensemble. Der Parameter T bestimmt den Erwartungswert der Energie E_I , der Parameter μ bestimmt den Erwartungswert der Teilchenzahl N_I im Teilsystem I . Im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts sind die intensiven Größen T und μ gleich in beiden Teilsystemen.

Nach dem Gesagten gilt dann bei einer Variation $E_I \rightarrow E_I + dE_I$, $N_I \rightarrow N_I + dN_I$ und $V_I \rightarrow V_I + dV_I$ für die entsprechende Änderung der Entropie im System I :

$$\begin{aligned} S_I &= S_I(E', N', V') \\ dS_I &= \left(\frac{\partial S_I}{\partial E'} \right)_{\substack{E'=E_I \\ N'=N_I \\ V'=V_I}} dE_I + \left(\frac{\partial S_I}{\partial N'} \right)_{\substack{E'=E_I \\ N'=N_I \\ V'=V_I}} dN_I + \left(\frac{\partial S_I}{\partial V'} \right)_{\substack{E'=E_I \\ N'=N_I \\ V'=V_I}} dV_I \end{aligned} \quad (3.174)$$

$$= \frac{1}{T} (dE_I - \mu dN_I + P dV_I). \quad (3.175)$$

Die Ableitung der Entropie S_I nach dem Volumen V ist im Gleichgewicht proportional zum Druck P , siehe (3.112).

3.12 Erster Hauptsatz und Gibbs-Duhem Relation

Zur Vereinfachung der Notation lassen wir jetzt an allen Variablen des Systems I den Index I fort. Wir schreiben für ein System im Kontakt mit einem Reservoir der Temperatur T , mit einem chemischen Potential μ , und bei einem Druck P , den ersten Hauptsatz für das großkanonische Ensemble in der Form

$$dE = TdS + \mu dN - PdV. \quad (3.176)$$

Offensichtlich ist $E = E(S, N, V)$ eine Funktion der drei extensiven Variablen Entropie S , Teilchenzahl N und Volumen V . Bei konstanter Energie E und konstantem Volumen V ist demnach

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}. \quad (3.177)$$

Umgekehrt ist bei konstanter Entropie S und konstantem Volumen V

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V}. \quad (3.178)$$

Diese Beziehung ermöglicht eine Deutung des chemischen Potentials als diejenige Energie, die ein Teilchen mitbringen muss, damit das Gleichgewicht (eines *homogenen* Systems!) bei fester Entropie S und festem Volumen V ungestört bleibt. Anschaulicher ist es, sich vorzustellen, wir fügen dem System eine Anzahl dN Teilchen gleicher Qualität in einem Volumen dV mit Energie dE hinzu, ohne dabei irgendeine der intensiven Variablen T , P oder μ zu ändern. Dann gilt notwendig für ein *homogenes* System:

$$\begin{aligned} dV &= \frac{|V|}{N} dN = \frac{dN}{N} |V| \\ dE &= \frac{E}{N} dN = \frac{dN}{N} E. \end{aligned} \quad (3.179)$$

Da die Entropie S extensiv ist, gilt jetzt auch

$$dS = \frac{S}{N} dN = \frac{dN}{N} S. \quad (3.180)$$

Insgesamt

$$\begin{aligned} \frac{dN}{N} E &= dE \\ &= TdS + \mu dN - PdV \\ &= \frac{dN}{N} (TS + \mu N - P|V|). \end{aligned} \quad (3.181)$$

3.13 Thermodynamisches Potential und Entropie im großkanonischen Ensemble

Folglich muss (für *homogene Systeme*) gelten

$$E = TS + \mu N - P|V|. \quad (3.182)$$

Nach μ aufgelöst liefert diese Relation das chemische Potential des Systems zu

$$\mu = \frac{E - TS + P|V|}{N}. \quad (3.183)$$

Die sog. Gibbs-Duhem Relation besagt

$$SdT + Nd\mu - |V|dP = 0. \quad (3.184)$$

Ihr Beweis folgt unschwer aus

$$\begin{aligned} dE &= d(TS + \mu N - P|V|) \stackrel{!}{=} TdS + \mu dN - PdV \\ &= dT \cdot S + TdS + d\mu \cdot N + \mu dN - dP \cdot |V| - PdV \\ &= (SdT + Nd\mu - |V|dP) + TdS + \mu dN - PdV. \end{aligned} \quad (3.185)$$

3.13 Thermodynamisches Potential und Entropie im großkanonischen Ensemble

Die Funktion

$$\Omega(T, \mu, V) = -P|V| = -k_B T \cdot \ln Z_{GK}(T, \mu, V) \quad (3.186)$$

nennt man großkanonisches Potential, oft auch das *thermodynamische Potential*. Es gilt aufgrund der Homogenitätsrelation (3.182)

$$\begin{aligned} d\Omega &= d(-P|V|) = d(E - TS - \mu N) \\ &= dE - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu \\ &= TdS + \mu dN - PdV - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu \\ &= -SdT - Nd\mu - PdV. \end{aligned} \quad (3.187)$$

Somit sind Größen wie die Entropie S , die Teilchenzahl N oder der Druck P eines Systems als Ableitungen des thermodynamischen Potentials nach den entsprechenden konjugierten Größen darstellbar

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial \Omega(T, \mu, V)}{\partial T}\right)_{\mu, V} \\ N &= -\left(\frac{\partial \Omega(T, \mu, V)}{\partial \mu}\right)_{T, V} \\ P &= -\left(\frac{\partial \Omega(T, \mu, V)}{\partial V}\right)_{T, \mu}. \end{aligned} \quad (3.188)$$

3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble

Wie bereits im kanonischen Ensemble, siehe (3.100), stellen wir jetzt die Entropie im großkanonischen Ensemble dar. Aufgrund der Homogenitätsrelation (3.182) gilt

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{E - \mu N + P|V|}{T} = \frac{E - \mu N - \Omega}{T} & (3.189) \\
 &= -k_B \left[-\beta \langle \hat{H} - \mu \hat{N} \rangle_{GK} - \ln Z_{GK} \right] \\
 &= -k_B \left\langle \ln \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}}{Z_{GK}} \right\rangle_{GK} \\
 &= -k_B \langle \ln \hat{\rho}_{GK} \rangle_{GK} \\
 &= -k_B \text{Tr}(\hat{\rho}_{GK} \ln \hat{\rho}_{GK}).
 \end{aligned}$$

3.14 Fluktuationen der Teilchenzahl im großkanonischen Ensemble

Wir schreiben jetzt ausgehend von (3.183) für das chemische Potential eines homogenen Systems

$$\mu = \frac{E - TS + P|V|}{N} = \frac{F - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \cdot V}{N}. \quad (3.190)$$

Für die Ableitung folgt hieraus sofort

$$\frac{\partial \mu}{\partial V} = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} \frac{|V|}{N} = \frac{|V|}{N} \frac{\partial P}{\partial V}. \quad (3.191)$$

Unter einer Skalentransformation

$$\begin{aligned}
 N &\rightarrow \lambda \cdot N \\
 V &\rightarrow \lambda \cdot V
 \end{aligned} \quad (3.192)$$

kann sich das chemische Potential in einem *homogenen* System (!) aber nicht ändern:

$$\mu(T, N, V) = \mu(T, \lambda N, \lambda V). \quad (3.193)$$

Folglich

$$\begin{aligned}
 0 &= \left(\frac{d\mu}{d\lambda} \right)_{\lambda=1} = \frac{\partial \mu}{\partial N} N + \frac{\partial \mu}{\partial V} V \\
 \frac{\partial \mu}{\partial N} &= - \frac{\partial \mu}{\partial V} \frac{|V|}{N}.
 \end{aligned} \quad (3.194)$$

3.14 Fluktuationen der Teilchenzahl im großkanonischen Ensemble

Für den Kehrwert bekommt man unter Beachtung der Relation (3.191) das Ergebnis

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial^2 \Omega(T, \mu, V)}{\partial \mu^2} &= \frac{\partial N}{\partial \mu} = -\frac{N}{|V|} \frac{1}{\frac{\partial \mu}{\partial V}} & (3.195) \\
 &= -\frac{N}{|V|} \frac{1}{\frac{|V|}{N} \frac{\partial P}{\partial V}} \\
 &= -\frac{N^2}{|V|^2} \frac{\partial V}{\partial P} \\
 &= \frac{N^2}{|V|} \cdot \kappa_T.
 \end{aligned}$$

Hier bezeichnet κ_T die sog. *isotherme Kompressibilität*

$$\kappa_T = -\frac{1}{|V|} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (3.196)$$

Diese ist zu unterscheiden von der sog. *adiabatischen Kompressibilität*

$$\kappa_S = -\frac{1}{|V|} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S. \quad (3.197)$$

Eine einfache Rechnung ergibt nun für das großkanonische Ensemble

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial N}{\partial \mu} &= \frac{\partial}{\partial \mu} \langle \hat{N} \rangle_{GK} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left[\frac{\sum_{N', N''} N' e^{\beta \mu N'} Z_K(T, N', V)}{\sum_{N'=0}^{\infty} e^{\beta \mu N'} Z_K(T, N', V)} \right] & (3.198) \\
 &= \beta \cdot \left\{ \frac{\sum_{N'=0}^{\infty} N'^2 e^{\beta \mu N'} Z_K(T, N', V)}{\sum_{N'=0}^{\infty} e^{\beta \mu N'} Z_K(T, N', V)} - \left[\frac{\sum_{N'=0}^{\infty} N' e^{\beta \mu N'} Z_K(T, N', V)}{\sum_{N'=0}^{\infty} e^{\beta \mu N'} Z_K(T, N', V)} \right]^2 \right\} \\
 &= \beta \cdot \left(\langle \hat{N}^2 \rangle_{GK} - \langle \hat{N} \rangle_{GK}^2 \right).
 \end{aligned}$$

Demnach ist das Schwankungsquadrat der Teilchenzahl proportional zur isothermen Kompressibilität κ_T

$$\left[\Delta_{GK}(\hat{N}) \right]^2 = \langle \hat{N}^2 \rangle_{GK} - \langle \hat{N} \rangle_{GK}^2 = k_B T \cdot \frac{N^2}{|V|} \cdot \kappa_T. \quad (3.199)$$

Für die relative Fluktuation der Teilchenzahl in einem großen Volumen $|V| \rightarrow \infty$ folgt somit

$$\frac{\Delta_{GK}(\hat{N})}{\langle \hat{N} \rangle_{GK}} = \frac{\sqrt{k_B T \cdot \kappa_T}}{|V|^{\frac{1}{2}}} \rightarrow 0, \quad (3.200)$$

3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble

d.h. Teilchenzahlfluktuationen spielen im großkanonischen Ensemble keine Rolle, falls die isotherme Kompressibilität κ_T des Systems für $|V| \rightarrow \infty$ beschränkt bleibt.

Ein Sonderfall stellt das Phänomen der kritischen Opaleszenz dar, worunter das extrem starke Ansteigen der Intensität von Streulicht, z.B. bei einem Phasenübergang erster Ordnung in einer Flüssigkeits-Gas Mischung, als Folge des Auftretens einer Singularität von κ_T am sog. *kritischen Punkt* zu verstehen ist.

Im Rahmen der Maximalwert-Approximation erhalten wir für die Zustandssumme im großkanonischen Ensemble

$$\begin{aligned} \ln Z_{GK}(T, \mu, V) &= \ln \left[\sum_{N'=0}^{\infty} e^{\beta \mu N'} Z_K(T, N', V) \right] \\ &\simeq \ln \left[e^{\beta \mu N} Z_K(T, N, V) \right], \end{aligned} \quad (3.201)$$

wobei $N = \langle \hat{N} \rangle_{GK}$ demjenigen Wert unter allen Teilchenzahlen N' entspricht, für den gilt

$$\max_{N'} e^{\beta \mu N'} Z_K(T, N', V) = e^{\beta \mu N} Z_K(T, N, V). \quad (3.202)$$

Also

$$\ln Z_{GK}(T, \mu, V) = \beta \mu N + \ln Z_K(T, N, V). \quad (3.203)$$

Mit (3.119) und (3.114) schreiben wir dies um zu

$$\begin{aligned} \ln Z_{GK}(T, \mu, V) &= \beta [\mu N - F(T, N, V)] \\ &= \beta (\mu N - E + TS). \end{aligned} \quad (3.204)$$

Aus (3.183) folgt jetzt der Zusammenhang

$$P = P(T, \mu, V) = \frac{k_B T}{|V|} \ln Z_{GK}(T, \mu, V). \quad (3.205)$$

Desweiteren gilt

$$N = N(T, \mu, V) = k_B T \cdot \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{GK}(T, \mu, V). \quad (3.206)$$

Dies ist eine *parametrische* Darstellung der üblichen Zustandsgleichung $P(T, N, V)$, indem $P(T, \mu, V)$ und $N(T, \mu, V)$ jeweils (bei festen Werten für $\beta = \frac{1}{k_B T}$ und $|V|$) als Funktion von μ aufgetragen werden.

3.15 Das einatomige ideale klassische Gas im großkanonischen Ensemble

Die großkanonische Zustandssumme des einatomigen idealen klassischen Gases berechnen wir mit Hilfe des entsprechenden Ergebnisses (3.49) für die kanonische Zustandssumme:

$$\begin{aligned}
 Z_{GK}(T, \mu, V) &= \sum_{N'=0}^{\infty} e^{\beta\mu N'} Z_K(T, N', V) & (3.207) \\
 &= \sum_{N'=0}^{\infty} e^{\beta\mu N'} \frac{|V|^{N'}}{N'!} \left(\frac{1}{\lambda_T}\right)^{3N'} \\
 &= \exp\left(e^{\beta\mu} \frac{|V|}{\lambda_T^3}\right) \\
 \lambda_T &= \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m_A k_B T}}.
 \end{aligned}$$

Demnach

$$\begin{aligned}
 \Omega(T, \mu, V) &= -k_B T \cdot \ln Z_{GK}(T, \mu, V) & (3.208) \\
 &= -k_B T \cdot e^{\beta\mu} \frac{|V|}{\lambda_T^3}.
 \end{aligned}$$

Also

$$\begin{aligned}
 N &= -\left(\frac{\partial \Omega(T, \mu, V)}{\partial \mu}\right)_{T, V} & (3.209) \\
 &= e^{\beta\mu} \frac{|V|}{\lambda_T^3}.
 \end{aligned}$$

Umgekehrt folgt, wenn wir nach dem Parameter μ auflösen:

$$\mu = k_B T \cdot \ln\left(\frac{N}{|V|} \lambda_T^3\right) < 0. \quad (3.210)$$

Unter Berücksichtigung unserer Voraussetzung $N \cdot \lambda_T^3 \ll |V|$ ergibt sich, dass das chemische Potential μ des idealen klassischen Gases bei genügend hohen Temperaturen *negativ* ist.

Der Druck P folgt nach dem Gesagten zu

$$\begin{aligned}
 P|V| &= -\Omega(T, \mu, V) & (3.211) \\
 &= k_B T \cdot e^{\beta\mu} \frac{|V|}{\lambda_T^3} \\
 &= k_B T \cdot N.
 \end{aligned}$$

3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble

Das ist wieder die bekannte *thermische Zustandsgleichung* des klassischen idealen Gases.

Die *kalorische Zustandsgleichung* betrifft den Erwartungswert $E = \langle \hat{H} \rangle_{GK}$. Wir berechnen jetzt

$$\begin{aligned} E - \mu N &= \langle \hat{H} - \mu \hat{N} \rangle_{GK} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{GK}(T, \mu, V) & (3.212) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \exp\left(e^{\beta \mu} \frac{|V|}{\lambda_T^3}\right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[e^{\beta \mu} \frac{|V|}{\left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m_A}\right)^{\frac{3}{2}}} \right] \\ &= -\mu \frac{e^{\beta \mu} |V|}{\left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m_A}\right)^{\frac{3}{2}}} + \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \frac{e^{\beta \mu} |V|}{\left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m_A}\right)^{\frac{3}{2}}} \\ &= \left(-\mu + \frac{3}{2} \frac{1}{\beta}\right) \frac{e^{\beta \mu} |V|}{\lambda_T^3} \\ &= \left(-\mu + \frac{3}{2} k_B T\right) N. \end{aligned}$$

Also folgt die *kalorische Zustandsgleichung* für das *einatomige* (!) ideale klassische Gas zu

$$E = \frac{3}{2} N \cdot k_B T. \quad (3.213)$$

Dieser Ausdruck ist von der Dichte des Gases unabhängig!

Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen und konstanter Teilchenzahl folgt hieraus zu

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2} N \cdot k_B. \quad (3.214)$$

3.15 Das einatomige ideale klassische Gas im großkanonischen Ensemble

Wir berechnen jetzt noch die isotherme Kompressibilität des idealen klassischen Gases:

$$\begin{aligned}
 \kappa_T &= -\frac{1}{|V|} \left(\frac{\partial |V|}{\partial P} \right)_T = -\frac{k_B T}{|V|} \cdot \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{N}{P} \right) \\
 &= \frac{k_B T}{|V|} \cdot \frac{N}{P^2} \\
 &= k_B T \cdot \frac{N|V|}{|V|^2 P^2} \\
 &= k_B T \cdot \frac{N|V|}{N^2 (k_B T)^2} \\
 &= \frac{1}{k_B T} \frac{|V|}{N}.
 \end{aligned} \tag{3.215}$$

Damit ergibt sich die relative Teilchenzahlfluktuation des idealen klassischen Gases zu

$$\frac{\Delta_{GK}(\hat{N})}{\langle \hat{N} \rangle_{GK}} = \frac{\sqrt{k_B T \cdot \kappa_T}}{|V|^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{N^{\frac{1}{2}}}. \tag{3.216}$$

Im thermodynamischen Limes spielen demnach Fluktuationen der Teilchenzahl keine Rolle. Bei großer Teilchenzahl und großem Volumen ist es gleichwertig, ob man ein ideales Gas im Rahmen des mikrokanonischen Ensembles, des kanonischen oder des großkanonischen Ensembles beschreibt.

Zur Illustration des Gesagten berechnen wir noch die Entropie des einatomigen klassischen idealen Gases im großkanonischen Ensemble:

$$\begin{aligned}
 S &= -\left(\frac{\partial \Omega(T, \mu, V)}{\partial T} \right)_{\mu, V} \\
 &= \frac{\partial}{\partial T} \left(k_B T \cdot e^{\beta \mu} \frac{|V|}{\lambda_T^3} \right) \\
 &= k_B \cdot e^{\beta \mu} \frac{|V|}{\lambda_T^3} + k_B T \cdot \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(e^{\beta \mu} \frac{|V|}{\left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m_A} \right)^{\frac{3}{2}}} \right)
 \end{aligned} \tag{3.217}$$

$$\begin{aligned}
 &= k_B \cdot N + \frac{1}{T} \left(-\mu + \frac{3}{2} k_B T \right) N \\
 &= N \cdot k_B \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} \right) \\
 &= N \cdot k_B \left[\frac{5}{2} - \ln \left(\frac{N}{|V|} \lambda_T^3 \right) \right] \\
 &= k_B N \cdot \ln \left(\frac{|V|}{N} \frac{e^{\frac{5}{2}}}{\lambda_T^3} \right).
 \end{aligned}$$

Das ist wieder die Sackur-Tetrode Gleichung. Offensichtlich nimmt die Entropie S als Funktion des Volumens $|V|$ zu.

Für unsere Zwecke ist es zweckmäßig, die Temperaturabhängigkeit der Entropie explizit anzugeben:

$$S = k_B N \cdot \ln \left[\frac{|V|}{N} (k_B T)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2\pi m_A}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}} \right].$$

Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen und konstanter Teilchenzahl ist

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} N \cdot k_B, \quad (3.218)$$

was natürlich mit dem aus der kalorischen Zustandsgleichung (3.213) berechneten Wert (3.214) für die Wärmekapazität bei konstantem Volumen übereinstimmt.

Setzen wir nun die thermische Zustandsgleichung (3.211) in den Ausdruck (3.219) für die Entropie ein, so folgt jetzt

$$S = k_B N \cdot \ln \left[\frac{(k_B T)^{\frac{5}{2}}}{P} \left(\frac{2\pi m_A}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}} \right]. \quad (3.219)$$

Dieser Ausdruck ermöglicht es, für das einatomige ideale klassische Gas die Wärmekapazität C_P bei konstantem Druck und konstanter Teilchenzahl anzugeben:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = \frac{5}{2} N \cdot k_B. \quad (3.220)$$

Aber weshalb ist $C_P > C_V$? Für gewöhnlich dehnt sich ein System (Körper) aus, wenn seine Temperatur T bei konstantem Druck P um dT erhöht wird. Während sich das System aber ausdehnt, leistet es zugleich Arbeit an der Umgebung des Systems. Somit ist klar, dass wenn ein System bei konstantem Druck

3.15 Das einatomige ideale klassische Gas im großkanonischen Ensemble

um dT erwärmt wird, eine entsprechende Energiemenge $C_P dT$ benötigt wird, die größer ist als die Energiemenge $C_V dT$, die benötigt würde, das System bei konstantem Volumen $|V|$ um den gleichen Wert dT zu erwärmen, da jetzt keine Arbeit an der Umgebung zu leisten ist. Wie wir noch sehen werden, ist die Ungleichung $C_P > C_V$ eine allgemein gültige (notwendige) Bedingung für thermodynamische Stabilität.

4 Thermodynamische Relationen

4.1 Maxwell-Relationen und thermodynamische Identitäten

Die im (reversiblen) Prozess während einer Zeitspanne dt mit der Rate \dot{Q} übertragene Wärme $\dot{Q}dt$ verändert die Entropie $S = S(T, N, V)$ eines Systems um

$$dS = \frac{\dot{Q}dt}{T}. \quad (4.1)$$

Wir schreiben dann den ersten Hauptsatz (3.176) um zu

$$dS = \frac{1}{T} (dE + PdV - \mu dN). \quad (4.2)$$

Im kanonischen Ensemble ist $E = E(T, N, V)$, also

$$dE = \frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{\partial E}{\partial N} dN + \frac{\partial E}{\partial V} dV.$$

Einsetzen des Ausdrucks für dE ergibt die sog. Gibbs-Gleichung:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) dN + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) dV + PdV - \mu dN \right] \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) - \mu \right] dN + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) + P \right] dV \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) dN + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) dV. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Entsprechend gilt jetzt der Zusammenhang

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V} - \mu \right] \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} + P \right]. \end{aligned} \quad (4.4)$$

4 Thermodynamische Relationen

Die in der Thermodynamik übliche Schreibweise $\left(\frac{\partial\Phi}{\partial A}\right)_{B,C} dA$ mit $A, B, C \in \{T, N, V\}$ soll andeuten, dass bei der Differentiation einer Funktion $\Phi = \Phi(T, N, V)$ nach der Variablen A die komplementären Variablen B und C festgehalten werden.

Gemischte zweite Ableitungen sind vertauschbar. Also folgt unter Beachtung von (4.4) der Zusammenhang

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} &= \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \\ \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \right] &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} + P \right] \right],\end{aligned}\quad (4.5)$$

und ebenso

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 S}{\partial N \partial T} &= \frac{\partial}{\partial N} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial N} \\ \frac{\partial}{\partial N} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \right] &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V} - \mu \right] \right)\end{aligned}\quad (4.6)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N} &= \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial N} \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial N \partial V} \\ \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V} - \mu \right] \right] &= \frac{\partial}{\partial N} \left[\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} + P \right] \right].\end{aligned}\quad (4.7)$$

Nach weiteren elementaren Umstellungen folgen die sogenannten Maxwell-Relationen

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,T} \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} &= - \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{V,T}.\end{aligned}\quad (4.8)$$

Obwohl die Maxwell-Relationen nicht trivial aussehen, steckt dahinter lediglich die Erkenntnis, dass gemischte zweite Ableitungen vertauschbar sind.

Einsetzen von (4.4) liefert uns die folgenden nützlichen Identitäten

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} &= -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V} &= \mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V}.\end{aligned}\quad (4.9)$$

4.1 Maxwell-Relationen und thermodynamische Identitäten

Die erste Gleichung setzt die kalorische Zustandsgleichung $E = E(T, N, V)$ in Beziehung zur thermischen Zustandsgleichung $P = P(T, N, V)$.

Während die experimentelle Bestimmung der thermischen Zustandsgleichung relativ einfach ist, gestaltet sich eine direkte experimentelle Bestimmung der kalorischen Zustandsgleichung vergleichsweise aufwendig, weil man im Experiment nur Änderungen $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N}$ und $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V}$ der Energie E messen kann, nicht die Energie selbst. Die Energie E eines makroskopischen Systems ist keine (einfache) Messgröße und (im abgeschlossenen System) ohnehin nur bis auf eine additive Konstante eindeutig festgelegt.

Betrachten wir das Beispiel einer Flüssigkeit in einem Behälter. Um die kalorische Zustandsgleichung im Experiment zu bestimmen, führt man während eines Zeitintervalls dt mit einer festen Heizrate \dot{Q} dem System die Energiemenge $\dot{Q}dt$ zu und misst die dadurch verursachte Erwärmung des Systems als entsprechende Temperaturänderung dT . Wenn man sorgfältig darauf achtet, dass dabei keine Flüssigkeit verdampft, ist $dN = 0$. Dann gilt nach dem ersten Hauptsatz

$$\begin{aligned} TdS &= \dot{Q}dt = dE + PdV \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right]dV. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Hält man das Volumen V bei der Wärmezufuhr konstant (was experimentell schwierig ist), so ist

$$\begin{aligned} V &= \text{const.} \\ TdS &= \dot{Q}dt = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Nun muss noch ein Zusammenhang zwischen dV und den Differentialen dT und dP hergestellt werden

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP. \quad (4.12)$$

Also

$$\begin{aligned} \dot{Q}dt &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right] \\ &= \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right\} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP. \end{aligned} \quad (4.13)$$

4 Thermodynamische Relationen

Hält man den Druck P während der Wärmezufuhr konstant, setzt also $dP = 0$, so ist der relevante Koeffizient bei der Erwärmung des Systems die Wärmekapazität C_P :

$$\begin{aligned} P &= \text{const.} \\ TdS &= \dot{Q}dt = C_P dT. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Es folgt, wenn wir bei konstantem Druck P in den Ausdrücken für $\dot{Q}dt$ die Vorfaktoren der Temperaturänderung dT indentifizieren:

$$\begin{aligned} C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= C_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Also erhalten wir nach einer elementaren Umstellung die Relation

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T &= \frac{C_P - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} - P \\ &= \frac{C_P - C_V}{|V| \alpha_P} - P. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Damit sind die Ableitungen der Energie $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$ und $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ durch die Messgrößen T , P , C_P , C_V und den Volumenausdehnungskoeffizienten $\alpha_P = \frac{1}{|V|} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ ausgedrückt. Für jedes Wertepaar T , V müssen die Wärmekapazitäten C_P und C_V jetzt experimentell bestimmt werden, offensichtlich ein mühseliges Unterfangen.

Die Maxwell-Relation (4.9) ermöglicht zum Glück die Bestimmung von $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ direkt aus der thermischen Zustandsgleichung, ohne dass eine Messung von C_P nötig ist. Es folgt nämlich aus (4.9)

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[-P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \right] = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right). \quad (4.17)$$

Gemischte zweite Ableitungen sind vertauschbar,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right), \quad (4.18)$$

somit

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V. \quad (4.19)$$

Die Abhängigkeit der Wärmekapazität vom Volumen ist also auch durch die thermische Zustandsgleichung $P(T, N, V)$ festgelegt. Als einzig zu messende Größe bleibt C_V als Funktion von T bei einem einzigen (!) festgehaltenen Wert des Volumens V . Die Zahl der notwendigen (experimentell schwierigen) kalorischen Messungen zur Bestimmung von $E(T, N, V)$ kann demnach aufgrund der fundamentalen Maxwell-Relation (4.9) erheblich reduziert werden.

Wir stellen jetzt eine übersichtliche Methode zum Aufspüren von Identitäten zwischen verschiedenen thermodynamischen Meßgrößen vor. Exemplarisch betrachten wir die Wärmekapazitäten C_V , C_P , die Kompressibilitäten κ_T , κ_S und den Volumenausdehnungskoeffizienten α_P . Diese Größen sind definiert zu

$$\begin{aligned} C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V & (4.20) \\ C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \\ \kappa_T &= -\frac{1}{|V|} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\ \kappa_S &= -\frac{1}{|V|} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \\ \alpha_P &= \frac{1}{|V|} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \end{aligned}$$

Es gilt zwar

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad (4.21)$$

die entsprechende Relation für C_P gilt aber nicht. Stattdessen ist (für $N = \text{const.}$)

$$TdS = dE + PdV = d(E + P|V|) - |V|dP. \quad (4.22)$$

4 Thermodynamische Relationen

Für $P = \text{const.}$ folgt demnach

$$\begin{aligned}
 C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} \\
 &= \left[\frac{\partial}{\partial T} (E + P|V|) \right]_{P,N} \\
 &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,N} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \\
 &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,N} + P|V|\alpha_P.
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

Die Ableitung $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,N}$ ist also nicht gleich C_P , sondern

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,N} = C_P - P|V|\alpha_P. \tag{4.24}$$

Wir betrachten jetzt sog. Funktionalmatrizen und ihre Determinanten. Gegeben sind etwa drei Funktionen f_1, f_2, f_3 , die jeweils von Variablen u_1, u_2, u_3 abhängen, wobei diese wiederum jeweils Funktionen der Variablen $x_1, x_2, x_3 \in \mathbb{R}$ sind:

$$\begin{aligned}
 j &\in \{1, 2, 3\} \\
 f_j &= f_j[u_1(x_1, x_2, x_3), u_2(x_1, x_2, x_3), u_3(x_1, x_2, x_3)].
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

Gemäß der Kettenregel ist

$$\begin{aligned}
 m, n &\in \{1, 2, 3\} \\
 \frac{\partial f_m}{\partial x_n} &= \frac{\partial f_m}{\partial u_1} \frac{\partial u_1}{\partial x_n} + \frac{\partial f_m}{\partial u_2} \frac{\partial u_2}{\partial x_n} + \frac{\partial f_m}{\partial u_3} \frac{\partial u_3}{\partial x_n}.
 \end{aligned} \tag{4.26}$$

Für Funktionalmatrizen impliziert die Kettenregel dann eine Darstellung als Matrixprodukt von Funktionalmatrizen:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \frac{\partial f_1}{\partial x_3} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial f_3}{\partial x_1} & \frac{\partial f_3}{\partial x_2} & \frac{\partial f_3}{\partial x_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial u_1} & \frac{\partial f_1}{\partial u_2} & \frac{\partial f_1}{\partial u_3} \\ \frac{\partial f_2}{\partial u_1} & \frac{\partial f_2}{\partial u_2} & \frac{\partial f_2}{\partial u_3} \\ \frac{\partial f_3}{\partial u_1} & \frac{\partial f_3}{\partial u_2} & \frac{\partial f_3}{\partial u_3} \end{pmatrix} \circ \begin{pmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{\partial u_1}{\partial x_2} & \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x_1} & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial u_3}{\partial x_1} & \frac{\partial u_3}{\partial x_2} & \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \end{pmatrix}. \tag{4.27}$$

Es ist weitverbreitet, die Determinante einer Funktionalmatrix mit

$$\frac{\partial(f_1, f_2, f_3)}{\partial(x_1, x_2, x_3)} = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \frac{\partial f_1}{\partial x_3} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial f_3}{\partial x_1} & \frac{\partial f_3}{\partial x_2} & \frac{\partial f_3}{\partial x_3} \end{pmatrix} \tag{4.28}$$

4.1 Maxwell-Relationen und thermodynamische Identitäten

zu bezeichnen. Vertauschen von je zwei Spalten (oder zwei Zeilen) bei einer Determinante führt (selbstverständlich) zu einem Vorzeichenwechsel, z.B.

$$\frac{\partial(f_1, f_2, f_3)}{\partial(x_1, x_2, x_3)} = -\frac{\partial(f_2, f_1, f_3)}{\partial(x_1, x_2, x_3)} = -\frac{\partial(f_1, f_2, f_3)}{\partial(x_2, x_1, x_3)}. \quad (4.29)$$

Nach dem Multiplikationssatz für die Determinanten eines Produktes von (quadratischen) Matrizen folgt jetzt sofort, dass sich beim Ineinandersetzen von differenzierbaren Funktionen die zugeordneten Funktionaldeterminanten multiplizieren:

$$\frac{\partial(f_1, f_2, f_3)}{\partial(x_1, x_2, x_3)} = \frac{\partial(f_1, f_2, f_3)}{\partial(u_1, u_2, u_3)} \cdot \frac{\partial(u_1, u_2, u_3)}{\partial(x_1, x_2, x_3)}. \quad (4.30)$$

Wir notieren noch eine nützliche Identität:

$$\frac{\partial(f_1, x_2, x_3)}{\partial(x_1, x_2, x_3)} = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \frac{\partial f_1}{\partial x_3} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3}. \quad (4.31)$$

Die thermische Zustandsgleichung besagt $V = V(T, N, P)$. Damit wird die Entropie mittelbar über das Volumen V zu einer Funktion des Drucks P , also $S = S[T, N, V(T, N, P)]$. Wir finden

$$\begin{aligned} C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N} \\ &= C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N} \cdot |V| \cdot \frac{1}{|V|} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N} \\ &= C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N} \cdot |V| \cdot \alpha_P, \end{aligned} \quad (4.32)$$

mit α_P als dem Volumenausdehnungskoeffizienten. Aufgrund der Maxwell-Relation

(4.8) und der Identität (4.31) ist jetzt

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,T} & (4.33) \\
 &= \frac{\partial(P,N,V)}{\partial(T,N,V)} \\
 &= \frac{\partial(P,N,V)}{\partial(P,N,T)} \cdot \frac{\partial(P,N,T)}{\partial(T,N,V)} \\
 &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \cdot \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \\
 &= \frac{1}{|V|} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \cdot \frac{1}{\left(-\frac{1}{|V|} \frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}} \\
 &= \alpha_P \cdot \frac{1}{\kappa_T}.
 \end{aligned}$$

Insgesamt

$$C_P = C_V + T \cdot |V| \cdot \frac{\alpha_P^2}{\kappa_T}. \quad (4.34)$$

Da wir bei der Diskussion der Teilchenzahlfluktuationen im großkanonischen Ensemble bereits gezeigt haben, dass $\kappa_T > 0$, folgt somit ganz allgemein die Gültigkeit der Ungleichung

$$C_P > C_V \quad (4.35)$$

für thermodynamisch stabile Systeme.

Wir stellen jetzt noch einen Zusammenhang zwischen den Wärmekapazitäten C_P , C_V und den Kompressibilitäten κ_T , κ_S her. Dazu schreiben wir

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial(P,S,N)}{\partial(V,T,N)} &= \frac{\partial(P,S,N)}{\partial(V,S,N)} \cdot \frac{\partial(V,S,N)}{\partial(V,T,N)} & (4.36) \\
 &= \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}.
 \end{aligned}$$

Andererseits ist

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial(P,S,N)}{\partial(V,T,N)} &= \frac{\partial(P,S,N)}{\partial(P,T,N)} \cdot \frac{\partial(P,T,N)}{\partial(V,T,N)} & (4.37) \\
 &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}.
 \end{aligned}$$

Also folgt die Identität

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (4.38)$$

Dies ist äquivalent zu

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (4.39)$$

Demnach gilt

$$\begin{aligned} & T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} \cdot \left(\frac{-|V|}{T}\right) \cdot \left(-\frac{1}{|V|} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S,N}\right) \\ &= \left(-\frac{1}{|V|} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}\right) \cdot \left(\frac{-|V|}{T}\right) \cdot T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}. \end{aligned}$$

Einsetzen der Definitionen (4.20) liefert nach Kürzen eines Faktors $\left(\frac{-|V|}{T}\right)$ das Ergebnis

$$C_P \cdot \kappa_S = \kappa_T \cdot C_V. \quad (4.40)$$

Einer der vier Koeffizienten C_V , C_P , κ_T , κ_S kann demnach immer durch die drei anderen ausgedrückt werden. So folgt z.B. nach dem Gesagten

$$\begin{aligned} \kappa_T - \kappa_S &= \kappa_T \left(1 - \frac{\kappa_S}{\kappa_T}\right) \\ &= \kappa_T \left(1 - \frac{C_V}{C_P}\right) \\ &= \kappa_T \frac{C_P - C_V}{C_P} \\ &= T \cdot |V| \cdot \frac{\alpha_P^2}{C_P}. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Offensichtlich ist die isotherme Kompressibilität κ_T stets größer als die adiabatische Kompressibilität κ_S :

$$\kappa_T > \kappa_S. \quad (4.42)$$

4.2 Thermodynamische Stabilität

Die im vorangegangenen Abschnitt hergeleiteten Ungleichungen für die Wärmekapazität (4.35) und für die Kompressibilität (4.42) betreffen universelle Eigenschaften der Materie im Gleichgewicht. Es existieren keine materiellen Substanzen, für die diese Ungleichungen nicht gültig wären, denn anderenfalls könnten in solchen Materialien Prozesse ablaufen, die den zweiten Hauptsatz verletzen.

4 Thermodynamische Relationen

Wir betrachten zur Illustration z.B. eine Flüssigkeit oder ein Gas mit Energie E und Teilchenzahl N , welche(s) sich in einem perfekt von der Außenwelt isolierten Zylinder mit Volumen V befindet. Eine durch äußere Kräfte fixierte, aber im Prinzip mobile Trennwand (Kolben) unterteilt das Volumen des Zylinders in zwei Teilvolumen V' und V'' , jeweils mit Energie E' und E'' , und Teilchenzahl N' und N'' . Dann gilt

$$V = V' + V''. \quad (4.43)$$

Wegen der als kurzreichweitig angenommenen Wechselwirkung der Gasatome mit der Trennwand gilt auch

$$E = E' + E''. \quad (4.44)$$

Da wir die Trennwand für Atome als undurchlässig betrachten wollen, bleibt die jeweilige Teilchenzahl in den Teilvolumina V' und V'' unabhängig von der Position des Kolbens konstant:

$$\begin{aligned} N' &= N_I \\ N'' &= N_{II} \\ N &= N_I + N_{II}. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Die Entropie S des Gesamtsystems setzt sich für makroskopisch große Teilvolumina V' und V'' mit großen Teilchenzahlen N_I und N_{II} additiv aus den Entropien der beiden Untersysteme zusammen:

$$S(E', N', V'; E'', N'', V'') = S_I(E', N', V') + S_{II}(E'', N'', V''). \quad (4.46)$$

Lassen wir den Kolben los, strebt das System dem thermischen Gleichgewicht zu, d.h. der Kolben wird eine Ruhelage einnehmen, bei der die Gesamtentropie $S(E', N', V'; E'', N'', V'')$ des Systems unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (4.44) und (4.43) maximal wird. Um diese Gleichgewichtsposition des Kolbens zu finden, verwenden wir die Methode der Lagrange-Multiplikatoren. Dazu betrachten wir das Funktional

$$\begin{aligned} \Phi(E', N', V'; E'', N'', V''); \lambda_E, \lambda_V \\ = S_I(E', N', V') + S_{II}(E'', N'', V'') - \lambda_E \cdot (E' + E'' - E) - \lambda_V \cdot (V' + V'' - V), \end{aligned} \quad (4.47)$$

das noch von zwei Lagrange-Multiplikatoren λ_E und λ_V abhängt. Die Bedingungen zur Bestimmung der Gleichgewichtsparameter E_I , E_{II} und V_I , V_{II} lau-

ten jetzt

$$\begin{aligned}
 0 &\stackrel{!}{=} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial E'} \right]_{\substack{E'=E_I \\ V'=V_I}} = \left[\frac{\partial S_I(E', N', V')}{\partial E'} - \lambda_E \right]_{\substack{E'=E_I \\ V'=V_I}} & (4.48) \\
 0 &\stackrel{!}{=} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial V'} \right]_{\substack{E'=E_I \\ V'=V_I}} = \left[\frac{\partial S_I(E', N', V')}{\partial V'} - \lambda_V \right]_{\substack{E'=E_I \\ V'=V_I}} \\
 0 &\stackrel{!}{=} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial E''} \right]_{\substack{E''=E_{II} \\ V''=V_{II}}} = \left[\frac{\partial S_{II}(E'', N'', V'')}{\partial E''} - \lambda_E \right]_{\substack{E''=E_{II} \\ V''=V_{II}}} \\
 0 &\stackrel{!}{=} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial V''} \right]_{\substack{E''=E_{II} \\ V''=V_{II}}} = \left[\frac{\partial S_{II}(E'', N'', V'')}{\partial V''} - \lambda_V \right]_{\substack{E''=E_{II} \\ V''=V_{II}}} \\
 0 &\stackrel{!}{=} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_E} \right]_{\substack{E'=E_I \\ E''=E_{II}}} = E - E_I - E_{II} \\
 0 &\stackrel{!}{=} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_V} \right]_{\substack{V'=V_I \\ V''=V_{II}}} = V - V_I - V_{II}.
 \end{aligned}$$

Die beiden letzten Stationaritätsforderungen reproduzieren (per constructionem) die obigen Nebenbedingungen (4.44) und (4.43). Die ersten vier Forderungen führen auf die Bestimmungsgleichungen

$$\begin{aligned}
 \left[\frac{\partial S_I(E', N', V')}{\partial E'} \right]_{\substack{E'=E_I \\ V'=V_I}} &= \lambda_E = \left[\frac{\partial S_{II}(E'', N'', V'')}{\partial E''} \right]_{\substack{E''=E_{II} \\ V''=V_{II}}} & (4.49) \\
 \left[\frac{\partial S_I(E', N', V')}{\partial V'} \right]_{\substack{E'=E_I \\ V'=V_I}} &= \lambda_V = \left[\frac{\partial S_{II}(E'', N'', V'')}{\partial V''} \right]_{\substack{E''=E_{II} \\ V''=V_{II}}}.
 \end{aligned}$$

Mit den Relationen (3.111) und (3.112) folgt hieraus als *notwendige* Bedingung für thermisches Gleichgewicht

$$\begin{aligned}
 \lambda_E &= \frac{1}{T} & (4.50) \\
 \lambda_V &= \frac{P}{T}.
 \end{aligned}$$

Somit sind im thermischen Gleichgewicht jeweils die Temperaturwerte T_I und T_{II} als auch die Druckwerte P_I und P_{II} in beiden Volumina V_I und V_{II} gleich:

$$\begin{aligned}
 T_I &= T_{II} = T & (4.51) \\
 P_I &= P_{II} = P.
 \end{aligned}$$

4 Thermodynamische Relationen

Eine *hinreichende* Bedingung für das Vorliegen eines Maximums der gesamten Entropie S ist die *negative Definitheit* der aus den zweiten Ableitungen von Φ gebildeten quadratischen Form $Q = Q(dE', dV'; dE'', dV''; d\lambda_E, d\lambda_V)$ an der Position des thermischen Gleichgewichts, d.h. für $E' = E_I$, $E'' = E_{II}$, $V' = V_I$, $V'' = V_{II}$, $N' = N_I$, $N'' = N_{II}$, $\lambda_E = \frac{1}{T}$, $\lambda_V = \frac{p}{T}$:

$$Q \equiv \left[\begin{aligned} & \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial E'^2} \right) (dE')^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial E' \partial V'} \right) dE' dV' + \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial V'^2} \right) (dV')^2 \\ & + \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial E''^2} \right) (dE'')^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial E'' \partial V''} \right) dE'' dV'' + \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial V''^2} \right) (dV'')^2 \\ & + 2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial E' \partial E''} \right) dE' dE'' + 2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial E' \partial V''} \right) dE' dV'' \\ & + 2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial E'' \partial V'} \right) dE'' dV' + 2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial V' \partial V''} \right) dV' dV'' \\ & + \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda_E^2} \right) (d\lambda_E)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda_E \partial \lambda_V} \right) d\lambda_E d\lambda_V + \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda_V^2} \right) (d\lambda_V)^2 \\ & + 2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda_E \partial V'} \right) d\lambda_E dV' + 2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda_E \partial V''} \right) d\lambda_E dV'' \\ & + 2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda_E \partial E'} \right) d\lambda_E dE' + 2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda_E \partial E''} \right) d\lambda_E dE'' \\ & + 2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda_V \partial V'} \right) d\lambda_V dV' + 2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda_V \partial V''} \right) d\lambda_V dV'' \\ & + 2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda_V \partial E'} \right) d\lambda_V dE' + 2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \lambda_V \partial E''} \right) d\lambda_V dE'' \end{aligned} \right]. \quad (4.52)$$

Negative Definitheit der quadratischen Form Q an der Position des Gleichgewichts bedeutet die Eigenschaft $Q < 0$ für alle dE' , dV' , dE'' , dV'' , $d\lambda_E$, $d\lambda_V$. Der Nachweis der negativen Definitheit von Q ist leichter als es auf den ersten Blick aussieht, denn zum Glück sind die meisten gemischten zweiten Ableitungen in (4.52) gleich Null:

$$Q = \left[\begin{aligned} & \left(\frac{\partial^2 S_I}{\partial E'^2} \right) (dE')^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S_I}{\partial E' \partial V'} \right) dE' dV' + \left(\frac{\partial^2 S_I}{\partial V'^2} \right) (dV')^2 \\ & + \left(\frac{\partial^2 S_{II}}{\partial E''^2} \right) (dE'')^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S_{II}}{\partial E'' \partial V''} \right) dE'' dV'' + \left(\frac{\partial^2 S_{II}}{\partial V''^2} \right) (dV'')^2 \\ & - 2d\lambda_E (dE' + dE'') - 2d\lambda_V (dV' + dV'') \end{aligned} \right]. \quad (4.53)$$

Da die Gesamtenergie E und die Teilchenzahl N beide konstant sind,

$$\begin{aligned} dE' + dE'' &= 0 = dE \\ dV' + dV'' &= 0 = dV, \end{aligned} \quad (4.54)$$

treten Terme mit den Differentialen $d\lambda_E$ und $d\lambda_V$ der Lagrange-Multiplikatoren an der Position des Gleichgewichts nicht in Erscheinung.

Wir schreiben jetzt

$$Q = Q(dE', dE'', dV', dV'') = Q_I(dE', dV') + Q_{II}(dE'', dV''), \quad (4.55)$$

wobei

$$Q_I(dE', dV') = \left(\frac{\partial^2 S_I}{\partial E'^2} \right) (dE')^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S_I}{\partial E' \partial V'} \right) dE' dV' + \left(\frac{\partial^2 S_I}{\partial V'^2} \right) (dV')^2 \quad (4.56)$$

$$Q_{II}(dE'', dV'') = \left(\frac{\partial^2 S_{II}}{\partial E''^2} \right) (dE'')^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S_{II}}{\partial E'' \partial V''} \right) dE'' dV'' + \left(\frac{\partial^2 S_{II}}{\partial V''^2} \right) (dV'')^2.$$

Umstellen der gemischten Ableitungen führt auf

$$Q_I(dE', dV') \quad (4.57)$$

$$= \left[\begin{array}{l} \left[\frac{\partial}{\partial E'} \left(\frac{\partial S_I(E', N', V')}{\partial E'} \right) dE' + \frac{\partial}{\partial V'} \left(\frac{\partial S_I(E', N', V')}{\partial E'} \right) dV' \right] dE' \\ + \left[\frac{\partial}{\partial E'} \left(\frac{\partial S_I(E', N', V')}{\partial V'} \right) dE' + \frac{\partial}{\partial V'} \left(\frac{\partial S_I(E', N', V')}{\partial V'} \right) dV' \right] dV' \end{array} \right]_{\substack{E'=E_I \\ V'=V_I \\ N'=N_I}}$$

$$= \left[\begin{array}{l} \left[\frac{\partial}{\partial E'} \left(\frac{1}{T'} \right) dE' + \frac{\partial}{\partial V'} \left(\frac{1}{T'} \right) dV' \right] dE' \\ + \left[\frac{\partial}{\partial E'} \left(\frac{P'}{T'} \right) dE' + \frac{\partial}{\partial V'} \left(\frac{P'}{T'} \right) dV' \right] dV' \end{array} \right]_{\substack{E'=E_I \\ V'=V_I \\ N'=N_I}}$$

$$= \left[d \left(\frac{1}{T'} \right) dE' + d \left(\frac{P'}{T'} \right) dV' \right]_{\substack{T'=T \\ P'=P \\ N'=N_I}}.$$

Entsprechend finden wir

$$Q_{II}(dE'', dV'') \quad (4.58)$$

$$= \left[\begin{array}{l} \left[\frac{\partial}{\partial E''} \left(\frac{\partial S_{II}(E'', N'', V-V')}{\partial E''} \right) dE'' + \frac{\partial}{\partial V''} \left(\frac{\partial S_{II}(E'', N'', V'')}{\partial E''} \right) dV'' \right] dE'' \\ + \left[\frac{\partial}{\partial E''} \left(\frac{\partial S_{II}(E'', N'', V'')}{\partial V''} \right) dE'' + \frac{\partial}{\partial V''} \left(\frac{\partial S_{II}(E'', N'', V'')}{\partial V''} \right) dV'' \right] dV'' \end{array} \right]_{\substack{E''=E_{II} \\ V''=V_{II} \\ N''=N_{II}}}$$

$$= \left[d \left(\frac{1}{T''} \right) dE'' + d \left(\frac{P''}{T''} \right) dV'' \right]_{\substack{T''=T \\ P''=P \\ N''=N_{II}}}.$$

4 Thermodynamische Relationen

Mit

$$\begin{aligned}
 dE' &= \frac{\partial E'}{\partial T'} dT' + \frac{\partial E'}{\partial V'} dV' & (4.59) \\
 d\left(\frac{P'}{T'}\right) &= \frac{dP'}{T'} - \frac{P'}{T'^2} dT' = \frac{1}{T'} \underbrace{\left(\frac{\partial P'}{\partial T'} dT' + \frac{\partial P'}{\partial V'} dV' - \frac{P'}{T'} dT'\right)}_{=dP'} \\
 d\left(\frac{1}{T'}\right) &= -\frac{dT'}{T'^2}
 \end{aligned}$$

folgt dann

$$\begin{aligned}
 Q_I(dE', dV') &= \left[d\left(\frac{1}{T'}\right) dE' + d\left(\frac{P'}{T'}\right) dV' \right]_{\substack{T'=T \\ P'=P \\ N'=N_I}} & (4.60) \\
 &= \left[-\frac{dT'}{T'^2} \left(\frac{\partial E'}{\partial T'} dT' + \frac{\partial E'}{\partial V'} dV' \right) + \frac{1}{T'} \left(\frac{\partial P'}{\partial T'} dT' + \frac{\partial P'}{\partial V'} dV' - \frac{P'}{T'} dT' \right) dV' \right]_{\substack{T'=T \\ P'=P \\ N'=N_I}} \\
 &= \left[-\frac{1}{T'^2} \frac{\partial E'}{\partial T'} (dT')^2 + \frac{1}{T'} \frac{\partial P'}{\partial V'} (dV')^2 + \frac{1}{T'^2} \left(-\frac{\partial E'}{\partial V'} + T' \frac{\partial P'}{\partial T'} - P' \right) dT' dV' \right]_{\substack{T'=T \\ P'=P \\ N'=N_I}} .
 \end{aligned}$$

Aufgrund der Identität (4.9) zwischen kalorischer und thermischer Zustandsgleichung ist der Koeffizient des gemischten Terms $dT' dV'$ an der Position des thermischen Gleichgewichts gleich Null! Es gilt demnach

$$\begin{aligned}
 Q_I(dE', dV') &= \left[-\frac{1}{T'^2} \frac{\partial E'}{\partial T'} (dT')^2 + \frac{1}{T'} \frac{\partial P'}{\partial V'} (dV')^2 \right]_{\substack{T'=T \\ P'=P}} & (4.61) \\
 &= \left[-\frac{1}{T'^2} \frac{\partial E'}{\partial T'} (dT')^2 - \frac{1}{T' |V'|} \frac{1}{\left(-\frac{1}{|V'|} \frac{\partial V'}{\partial P'}\right)} (dV')^2 \right]_{\substack{T'=T \\ P'=P}} \\
 &= -\frac{(C_V)_I}{T^2} (dT')^2 - \frac{1}{T |V_I| \cdot (\kappa_T)_I} (dV')^2 .
 \end{aligned}$$

Hier bezeichnet

$$\begin{aligned}
 (C_V)_I &= \left(\frac{\partial E'}{\partial T} \right)_{V_I} & (4.62) \\
 (\kappa_T)_I &= -\frac{1}{|V_I|} \left(\frac{\partial V'}{\partial P} \right)_T
 \end{aligned}$$

die Wärmekapazität C_V und die isotherme Kompressibilität κ_T der Materie im Volumen V_I .

Völlig analog erhalten wir für die quadratische Form Q_{II} :

$$\begin{aligned} Q_{II}(dE'', dV'') &= \left[-\frac{1}{T''^2} \frac{\partial E''}{\partial T''} (dT'')^2 + \frac{1}{T''} \frac{\partial P''}{\partial V''} (dV'')^2 \right]_{\substack{T''=T \\ P''=P}} \quad (4.63) \\ &= -\frac{(C_V)_{II}}{T^2} (dT'')^2 - \frac{1}{T|V|_{II} \cdot (\kappa_T)_{II}} (dV'')^2, \end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned} (C_V)_{II} &= \left(\frac{\partial E'}{\partial T} \right)_{V_{II}} \quad (4.64) \\ (\kappa_T)_{II} &= -\frac{1}{|V_{II}|} \left(\frac{\partial V''}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

entsprechend die Wärmekapazität C_V und die isotherme Kompressibilität κ_T der Materie im Volumen V_{II} bezeichnet.

Nach dem Gesagten gilt dann an der Position des Gleichgewichts

$$\begin{aligned} Q &= Q(dE', dE'', dV', dV'') = Q_I(dE', dV') + Q_{II}(dE'', dV'') \quad (4.65) \\ &= -\frac{(C_V)_I}{T^2} (dT')^2 - \frac{1}{T|V_I| \cdot (\kappa_T)_I} (dV')^2 - \frac{(C_V)_{II}}{T^2} (dT'')^2 - \frac{1}{T|V|_{II} \cdot (\kappa_T)_{II}} (dV'')^2. \end{aligned}$$

Wenn die Ungleichung $Q < 0$ für *alle* dT' , dT'' , dV' und dV'' erfüllt sein soll, so muss die Wärmekapazität C_V und die isotherme Kompressibilität κ_T in beiden Teilsystemen positiv sein! Zusammen mit den Identitäten (4.35) und (4.42) des vorherigen Abschnitts folgen damit für ein System im thermischen Gleichgewicht die universellen Stabilitätseigenschaften

$$\begin{aligned} C_P &> C_V > 0 \quad (4.66) \\ \kappa_T &> \kappa_S > 0. \end{aligned}$$

Komprimiert man ein System bei konstanter Temperatur T , so wird es Wärme abgeben. Komprimiert man dagegen bei konstanter Entropie S , verbleibt die Wärme im System, so dass diese extra Wärme einer weiteren Kompression jetzt einen höheren Widerstand entgegensetzt, d.h. die adiabatische Kompressibilität κ_S ist kleiner als die isotherme κ_T .

4.3 Adiabatische Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases

Das Verhältnis

$$\kappa = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}, \quad (4.67)$$

siehe (4.40), nennt man den *Adiabatexponenten*.

Wir betrachten einen reversiblen *adiabatischen* Prozess für ein einatomiges klassisches ideales Gas. Dem System wird während so eines Prozesses (z.B. eine Volumenänderung unter perfekter thermischer Isolation) weder Wärme zugeführt noch wird Wärme abgeführt, somit $\dot{Q}dt = 0$. Dann gilt

$$T dS = 0 = dE + PdV. \quad (4.68)$$

Also

$$\frac{dE}{dV} = -P. \quad (4.69)$$

Für den Adiabatexponent des idealen *einatomigen* klassischen Gases folgt mit den bekannten Ausdrücken (3.218) und (3.220) für die Wärmekapazität dann

$$\kappa = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}N \cdot k_B}{\frac{3}{2}N \cdot k_B} = 1 + \frac{2}{3}. \quad (4.70)$$

Anmerkung: für *zweiatomige* ideale klassische Gase (bei Zimertemperatur) ist der Adiabatexponent kleiner als beim einatomigen Gas: $\kappa = 1 + \frac{2}{5}$, wie wir noch zeigen werden.

Mit der kalorischen Zustandsgleichung, siehe (3.213), und der thermischen Zustandsgleichung, siehe (3.211), schreiben wir für das einatomige ideale klassische Gas dann

$$\begin{aligned} E &= C_V T \\ P &= \frac{2}{3} \frac{E}{|V|} = (\kappa - 1) C_V \frac{T}{|V|}. \end{aligned} \quad (4.71)$$

Somit folgt aus (4.68) jetzt

$$\frac{dE}{dV} = C_V \frac{dT}{dV} = -P = -(\kappa - 1) C_V \frac{T}{|V|}, \quad (4.72)$$

und weiter

$$\frac{dT}{T} = -(\kappa - 1) \frac{dV}{|V|}. \quad (4.73)$$

4.3 Adiabatische Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases

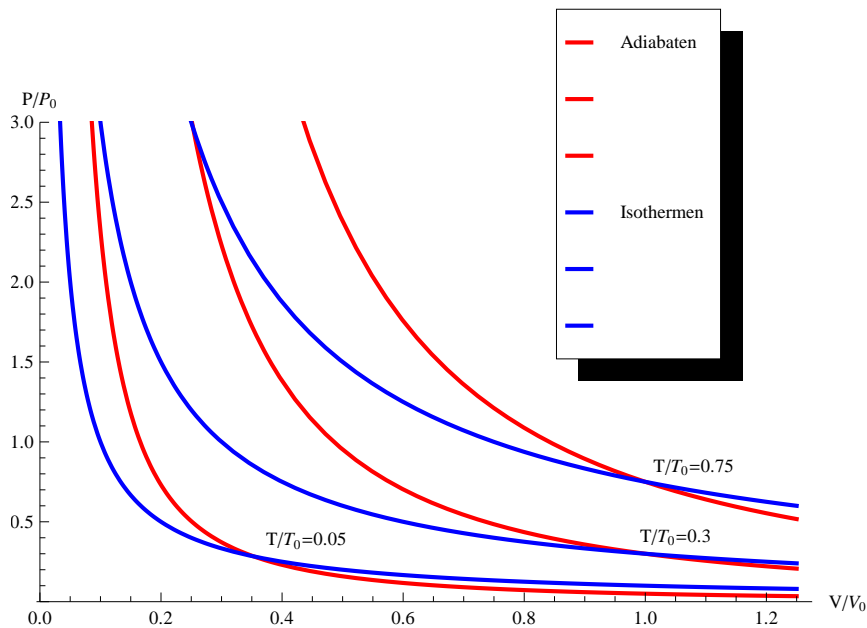


Abbildung 4.1: Adiabaten sind steiler als Isotherme

Schließlich

$$\ln \frac{T}{T_0} = -(\kappa - 1) \ln \frac{|V|}{|V_0|} \quad (4.74)$$

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{|V_0|}{|V|} \right)^{\kappa - 1}$$

$$T \cdot |V|^{\kappa - 1} = T_0 \cdot |V_0|^{\kappa - 1} = \text{const.}$$

Mit der thermischen Zustandsgleichung (3.211) formen wir dies um zu

$$T \cdot |V|^{\kappa - 1} = \frac{T}{|V|} \cdot |V|^\kappa = \frac{P \cdot |V|^\kappa}{(\kappa - 1) C_V} = \frac{P_0 \cdot |V_0|^\kappa}{(\kappa - 1) C_V} = \frac{T_0}{|V_0|} \cdot |V_0|^\kappa = T_0 \cdot |V_0|^{\kappa - 1} \quad (4.75)$$

$$P \cdot |V|^\kappa = P_0 \cdot |V_0|^\kappa = \text{const.}$$

Da $\kappa > 1$ gilt, wächst der Druck bei adiabatischer Kompression stärker an als bei isothermer Kompression. Dargestellt in einem (P, V) -Diagramm sind Adiabaten *steiler* als Isothermen (siehe Abbildung 4.1). Demnach kühlt bei einer adiabatischen Expansion das Gas ab, während es sich bei einer adiabatischen Kompression erwärmt.

4.4 Legendre Transformation und Thermodynamische Potentiale

Für die meisten Anwendungen der Thermodynamik ist die innere Energie $E = E(S, N, V)$ unbequem, da es in der Regel leichter ist, intensive Größen wie Temperatur T , chemisches Potential μ oder Druck P zu messen. Obgleich die innere Energie als Funktion der extensiven Variablen S, N, V alle Informationen enthält, betrachtet man in der Praxis besser sog. Thermodynamische Potentiale wie die *Freie Energie* $F = F(T, N, V)$, die *Enthalpie* $I = I(S, N, P)$, die *Gibbs-Energie* $G = G(T, N, P)$ oder das *Großkanonische Potential* $\Omega(T, \mu, V)$. Diese Größen gehen durch eine sog. *Legendre-Transformation* bzgl. der konjugierten Variablenpaare (S, T) , (V, P) und (N, μ) hervor. Das Konstruktionsverfahren der Legendre-Transformation (vgl. mit Abbildung 4.2) ist aus der Analytischen Mechanik bekannt. Die Hamilton-Funktion

$$H = \sum_{a \in \{x, y, z\}} p_a \dot{r}_a - L \quad (4.76)$$

eines Teilchens entsteht durch eine Legendre-Transformation aus der Lagrange-Funktion $L = L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t)$ des Teilchens, wobei

$$p_a = \frac{\partial L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t)}{\partial \dot{r}_a} \quad (4.77)$$

der kanonische Impuls des Teilchens ist. Auflösen dieser Definitionsgleichung für p_a nach der Geschwindigkeit \dot{r}_a des Teilchens liefert diese als Funktion des kanonischen Impulses

$$\dot{r}_a = \dot{r}_a(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t). \quad (4.78)$$

Einsetzen ergibt dann die Hamiltonfunktion $H = H(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$.

In der Thermodynamik ist die *Freie Energie* $F = E - TS$ definiert als Legendre-Transformierte der inneren Energie $E = E(S, N, V)$ bzgl. der konjugierten Variablen S und T . Mit Hilfe des ersten Hauptsatzes

$$dE = TdS + \mu dN - PdV \quad (4.79)$$

folgt dann

$$\begin{aligned} dF &= -SdT + \mu dN - PdV \\ F &= F(T, N, V). \end{aligned} \quad (4.80)$$

Das chemische Potential μ erhält man hieraus als Ableitung der freien Energie F nach der Teilchenzahl N zu

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}. \quad (4.81)$$

4.4 Legendre Transformation und Thermodynamische Potentiale

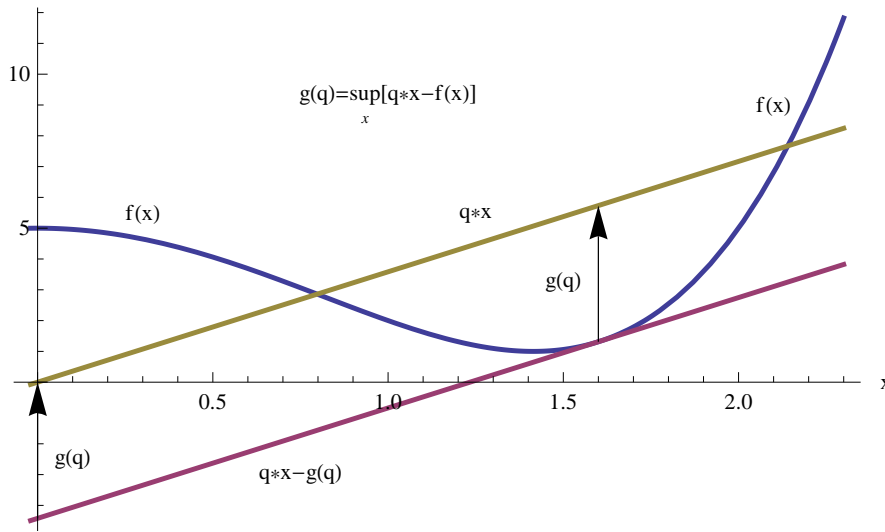


Abbildung 4.2: Die Funktion $g(q) = \sup_x [qx - f(x)]$ definiert die Legendre-Transformation der Funktion $f(x)$.

Entsprechend ist der Druck P als Ableitung der freien Energie F nach dem Volumen V gegeben zu

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (4.82)$$

Die *Enthalpie* $I = E + PV$ entsteht als Legendre-Transformierte der inneren Energie $E = E(S, N, V)$ bzgl. der konjugierten Variablen V und P :

$$\begin{aligned} dI &= TdS + \mu dN + |V| dP \\ I &= I(S, N, P). \end{aligned} \quad (4.83)$$

Die *Gibbs-Energie* $G = F + PV$ entsteht als Legendre-Transformierte der Freien Energie $F = F(T, N, V)$ bzgl. der konjugierten Variablen V und P :

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + \mu dN + |V| dP \\ G &= G(T, N, P). \end{aligned} \quad (4.84)$$

Die Druckabhängigkeit der Gibbs-Energie einer Substanz folgt aus der Forderung

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} = |V|. \quad (4.85)$$

Entsprechend erhält man die Temperaturabhängigkeit aus der Forderung

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{T,N} = -S. \quad (4.86)$$

4 Thermodynamische Relationen

In einem einkomponentigen (homogenen) System kann man aufgrund der Gibbs-Duhem Relation (3.184) auch schreiben

$$G = \mu N. \quad (4.87)$$

Besteht ein System dagegen aus mehreren verschiedenen Sorten von Teilchen, z.B. eine Mischung von N_A Molekülen der Sorte A und N_B Molekülen der Sorte B , so lautet die entsprechende Verallgemeinerung

$$G = \sum_{j \in \{A, B\}} \mu_j N_j. \quad (4.88)$$

Allerdings ist sorgfältig darauf zu achten, dass für Mischungen in der Regel gilt $\mu_j \neq \mu_j^{(0)}$, wobei $\mu_j^{(0)}$ dasjenige chemische Potential bezeichnet, das sich einstellen würde, wenn man ein *gleich* großes System mit nur *einer* Teilchensorte, z.B. $j = A$, betrachtet!

Das Großkanonische Potential $\Omega = F - \mu N$ entsteht als Legendre-Transformierte der Freien Energie $F = F(T, N, V)$ bzgl. der konjugierten Variablen N und μ :

$$\begin{aligned} d\Omega &= -SdT - Nd\mu - PdV \\ \Omega &= \Omega(T, \mu, V). \end{aligned} \quad (4.89)$$

Man kann aufgrund der Gibbs-Duhem Relation (3.184) für ein homogenes System auch schreiben

$$\Omega = -P|V|. \quad (4.90)$$

Es existiert jedoch kein thermodynamisches Potential, das nur von intensiven Variablen T, μ, P abhängt. Versucht man die entsprechende Legendre-Transformation, so erhält man in Übereinstimmung mit (3.184) „Null“.

Potentiale wie $E - \mu N$ oder $E - \mu N + P|V|$ zu konstruieren wäre logisch möglich, jedoch sind diese Potentiale in den Anwendungen der Thermodynamik nicht gebräuchlich.

4.5 Ein allgemeines Variationsprinzip für das großkanonische Potential

Wir beweisen jetzt ein sehr nützliches Variationsprinzip der statistischen Physik. Sei $\hat{\rho}$ ein beliebiger statistischer Operator. Dann gilt für das Funktional

$$\Omega[\hat{\rho}] = \text{Tr} \left[\hat{\rho} \circ \left(\hat{H} - \mu \hat{N} + k_B T \ln \hat{\rho} \right) \right] \quad (4.91)$$

das Variationsprinzip

$$\Omega[\hat{\rho}_{GK}] \leq \Omega[\hat{\rho}], \quad (4.92)$$

4.5 Ein allgemeines Variationsprinzip für das großkanonische Potential

wobei $\hat{\rho}_{GK}$ der statistische Operator des großkanonischen Ensembles ist, siehe (3.165). Oft wird die Ungleichung (4.92) auch als das Variationsprinzip von Gibbs-Bogoliubov bezeichnet. Wie wir noch sehen werden, ist (4.92) eine Verallgemeinerung des bekannten Variationsprinzips der Quantenmechanik für den Grundzustand $|\Psi_G\rangle$ eines Hamilton-Operators \hat{H} :

$$E_G = \frac{\langle \Psi_G, \hat{H} \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G, \Psi_G \rangle} \leq \frac{\langle \Psi, \hat{H} \Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle}. \quad (4.93)$$

Einsetzen von $\hat{\rho}_{GK}$ gemäß (3.165) in das Funktional liefert sofort

$$\begin{aligned} \Omega[\hat{\rho}_{GK}] &= \langle \hat{H} - \mu \hat{N} \rangle_{GK} + k_B T \cdot \langle \ln \hat{\rho}_{GK} \rangle_{GK} \\ &= -k_B T \cdot \ln Z_{GK} = \Omega(T, \mu, V) \\ &= E - \mu N - TS, \end{aligned} \quad (4.94)$$

wobei

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle_{GK} &= \text{Tr}(\hat{\rho}_{GK} \circ \hat{A}) \\ E - \mu N &= \langle \hat{H} - \mu \hat{N} \rangle_{GK} \\ S &= -k_B \langle \ln \hat{\rho}_{GK} \rangle_{GK} = -k_B \cdot \text{Tr}(\hat{\rho}_{GK} \circ \ln \hat{\rho}_{GK}). \end{aligned} \quad (4.95)$$

Elementare Umstellungen ergeben

$$\begin{aligned} \Omega[\hat{\rho}] &= \text{Tr}[\hat{\rho} \circ (\hat{H} - \mu \hat{N} + k_B T \ln \hat{\rho})] \\ &= k_B T \cdot \left\{ -\text{Tr} \left[\hat{\rho} \circ \ln \exp \left(-\frac{\hat{H} - \mu \hat{N}}{k_B T} \right) \right] + \text{Tr}(\hat{\rho} \circ \ln \hat{\rho}) \right\} \\ &= k_B T \left\{ \begin{aligned} &-\text{Tr} \left[\hat{\rho} \circ \left(\ln \left[\frac{1}{Z_{GK}} \exp \left(-\frac{\hat{H} - \mu \hat{N}}{k_B T} \right) \right] + \ln(Z_{GK}) \cdot \hat{1} \right) \right] \\ &+ \text{Tr}(\hat{\rho} \circ \ln \hat{\rho}) \end{aligned} \right\} \\ &= k_B T \left\{ \begin{aligned} &-\text{Tr}[\hat{\rho} \circ (\ln \hat{\rho}_{GK} + \ln(Z_{GK}) \cdot \hat{1})] \\ &+ \text{Tr}(\hat{\rho} \circ \ln \hat{\rho}) \end{aligned} \right\} \\ &= k_B T \left\{ \begin{aligned} &\underbrace{-\text{Tr}[\hat{\rho}] \ln(Z_{GK})}_{=1} \\ &+ \text{Tr}(\hat{\rho} \circ \ln \hat{\rho}) - \text{Tr}(\hat{\rho} \circ \ln \hat{\rho}_{GK}) \end{aligned} \right\} \\ &= \Omega[\hat{\rho}_{GK}] + k_B T \cdot [\text{Tr}(\hat{\rho} \circ \ln \hat{\rho}) - \text{Tr}(\hat{\rho} \circ \ln \hat{\rho}_{GK})]. \end{aligned} \quad (4.96)$$

4 Thermodynamische Relationen

Somit ist gezeigt

$$\Omega[\hat{\rho}_{GK}] - \Omega[\hat{\rho}] = k_B T \cdot \text{Tr}[\hat{\rho} \circ (\ln \hat{\rho}_{GK} - \ln \hat{\rho})]. \quad (4.97)$$

Wir betrachten jetzt die Spektraldarstellung des statistischen Operators $\hat{\rho}$. Da $\hat{\rho}$ ein hermitescher positiv semi-definiter Operator ist, existiert eine *Spektraldarstellung* der Gestalt

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \sum_m \rho_m |\Phi_m\rangle \langle \Phi_m| & (4.98) \\ 0 &\leq \rho_m \leq 1 \\ \sum_m \rho_m &= 1 \\ \langle \Phi_m, \Phi_n \rangle &= \delta_{n,m} \\ \sum_m |\Phi_m\rangle \langle \Phi_m| &= \hat{1}. \end{aligned}$$

Dann gilt wegen der Projekteigenschaft von $|\Phi_m\rangle \langle \Phi_m|$ die Spektraldarstellung

$$\ln \hat{\rho} = \sum_m \ln(\rho_m) |\Phi_m\rangle \langle \Phi_m|. \quad (4.99)$$

Ebenfalls betrachten wir die Spektraldarstellung des statistischen Operators $\hat{\rho}_{GK}$, siehe (3.165):

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{GK} &= \sum_N \sum_n p_n^{(N)} |\Psi_{n,N}\rangle \langle \Psi_{n,N}| = \sum_l p_l |\Psi_l\rangle \langle \Psi_l| & (4.100) \\ l &= (N, n). \end{aligned}$$

Hier bezeichnet $l = (n, N)$ einen Multiindex. Die Zustände $|\Psi_l\rangle$ bilden als Eigenzustände des hermiteschen Operators $\hat{H} - \mu \hat{N}$ ein VONS. Dann folgt wegen der Projekteigenschaft von $|\Psi_l\rangle \langle \Psi_l|$ die Spektraldarstellung

$$\ln \hat{\rho}_{GK} = \sum_l \ln(p_l) |\Psi_l\rangle \langle \Psi_l|. \quad (4.101)$$

Wir berechnen jetzt alle Spuren als Summe von Diagonalmatrixelementen in der Basis der Zustände $|\Psi_n\rangle$, die ja laut Voraussetzung ein VONS bilden:

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}_{GK}) &= \sum_l \langle \Psi_l | \hat{\rho} \ln \hat{\rho}_{GK} | \Psi_l \rangle = \sum_l \sum_m |\langle \Psi_l, \Phi_m \rangle|^2 \rho_m \ln p_l & (4.102) \\ \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) &= \sum_l \langle \Psi_l | \hat{\rho} \ln \hat{\rho} | \Psi_l \rangle = \sum_l \sum_m |\langle \Psi_l, \Phi_m \rangle|^2 \rho_m \ln \rho_m. \end{aligned}$$

4.5 Ein allgemeines Variationsprinzip für das großkanonische Potential

Einsetzen ergibt

$$\text{Tr}[\hat{\rho} \circ (\ln \hat{\rho}_{GK} - \ln \hat{\rho})] = \sum_l \sum_m |\langle \Psi_l, \Phi_m \rangle|^2 \rho_m (\ln p_l - \ln \rho_m). \quad (4.103)$$

Nun gilt immer für $z > 0$

$$\ln z = \int_1^z \frac{d\zeta}{\zeta} < z - 1, \quad (4.104)$$

denn wegen $\frac{1}{\zeta} < 1$ für $\zeta > 1$ folgt für $z > 1$ sofort

$$\ln z = \int_1^z \frac{d\zeta}{\zeta} < \int_1^z d\zeta = z - 1. \quad (4.105)$$

Die Eigenschaft $-\frac{1}{\zeta} < -1$ für $0 < \zeta < 1$ impliziert für $0 < z < 1$ entsprechend

$$\ln z = \int_1^z \frac{d\zeta}{\zeta} = - \int_z^1 \frac{d\zeta}{\zeta} < - \int_z^1 d\zeta = -(1 - z) = z - 1. \quad (4.106)$$

Mit $z = \frac{y}{x}$ erhalten wir dann aus (4.104) sofort

$$x \cdot (\ln y - \ln x) \leq y - x. \quad (4.107)$$

Dementsprechend dürfen wir jetzt schreiben

$$\begin{aligned} \text{Tr}[\hat{\rho} \circ (\ln \hat{\rho}_{GK} - \ln \hat{\rho})] &= \sum_l \sum_m |\langle \Psi_l, \Phi_m \rangle|^2 \rho_m (\ln p_l - \ln \rho_m) \quad (4.108) \\ &\leq \sum_l \sum_m |\langle \Psi_l, \Phi_m \rangle|^2 (p_l - \rho_m). \end{aligned}$$

Nun gilt gemäß unserer Voraussetzungen

$$\begin{aligned} \sum_l |\langle \Psi_l, \Phi_m \rangle|^2 &= \langle \Phi_m | \underbrace{\sum_l |\Psi_l\rangle \langle \Psi_l|}_{=\hat{1}} | \Phi_m \rangle = \langle \Phi_m, \Phi_m \rangle = 1 \quad (4.109) \\ \sum_m |\langle \Psi_l, \Phi_m \rangle|^2 &= \langle \Psi_l | \underbrace{\sum_m |\Phi_m\rangle \langle \Phi_m|}_{=\hat{1}} | \Psi_l \rangle = \langle \Psi_l, \Psi_l \rangle = 1. \end{aligned}$$

Dann ist

$$\sum_l \sum_m |\langle \Psi_l, \Phi_m \rangle|^2 (p_l - \rho_m) = \sum_l p_l - \sum_m \rho_m = 1 - 1 = 0. \quad (4.110)$$

4 Thermodynamische Relationen

Es folgt

$$\text{Tr}[\hat{\rho} \circ (\ln \hat{\rho}_{GK} - \ln \hat{\rho})] \leq 0. \quad (4.111)$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur für den Fall $\hat{\rho} \equiv \hat{\rho}_{GK}$.

Einsetzen in die Identität (4.97) ergibt sofort

$$\Omega[\hat{\rho}_{GK}] - \Omega[\hat{\rho}] \leq 0, \quad (4.112)$$

was äquivalent zur eingangs aufgestellten Behauptung ist. Das Variationsprinzip von Gibbs-Bogoliubov für das großkanonische Potential ist damit bewiesen.

5 Ideale Quantengase

5.1 Das Photonen Gas

Bemerkung: Wenn man z.B. eine Glühfadenlampe einschaltet, wird über den Ohmschen Widerstand des Fadens elektrische Energie in Joulesche Wärme umgewandelt. Mit zunehmender Temperatur fängt der Faden an zu glühen, es erscheint sichtbares Licht. Um diese Strahlung im thermischen Gleichgewicht zu untersuchen, werden in der experimentellen Physik geschlossene Hohlräume mit spiegelnden Randbedingungen für elektromagnetische Wellen betrachtet. Im 19. Jahrhundert war diese Strahlung, wie sie durch eine kleine Apertur (ein Loch) aus dem Inneren solcher Öfen austritt, im Fokus der Aufmerksamkeit der Physiker, weil die beobachtete spektrale Verteilung dieser „Hohlraumstrahlung“ mit Vorstellungen der klassischen Elektrodynamik überhaupt nicht zu erklären war. Weil von außen einfallendes Licht praktisch nicht mehr aus dem Hohlraum austreten kann, erscheint die Apertur einem Betrachter (wenn die Temperatur des Hohlraums hinreichend niedrig ist) von außen wie ein *schwarzer Körper*. So ein schwarzer Körper bezeichnet im allgemeinen Sprachgebrauch einen (fiktiven) Gegenstand, der kein Licht reflektiert, der also die gesamte auftreffende Strahlung absorbiert. Die emittierte spektrale Verteilung der Schwarzkörperstrahlung ist erstaunlicherweise überhaupt nicht vom Material der Wände im Hohlraum abhängig, sondern nur von deren Temperatur. Oberhalb von ca. 900 K erscheint ein schwarzer Körper rot, bei noch höheren Temperaturen weiß glühend.

Im Jahr 1899 führten Otto Lummer und Ernst Pringsheim sorgfältige Messungen zur Hohlraumstrahlung durch. Ihre experimentellen Resultate bildeten ein Jahr später die Grundlage für die revolutionäre Quantentheorie von Max Planck, der sich entschloss, zur Erklärung der spektralen Verteilung der aus einem Hohlraum emittierten Strahlung mit den Vorstellungen der klassischen Physik radikal zu brechen. Planck stellte sich vor, dass elektromagnetische Feldenergie bei einer Frequenz f nicht gleichförmig, sondern nur in Form *diskreter* Energiepakete $E = hf$ von den *Wänden des Hohlraums* absorbiert bzw. emittiert wird. Dies ist der Kern der Quantenhypothese von Max Planck, die im Jahr 1905 Albert Einstein dazu anregte, die *Lichtquantenhypothese* aufzustellen, nach der jetzt die Energie der elektromagnetischen Strahlung selbst gemäß $E = hf$ gequantelt ist. Die eigentliche Quantenfeldtheorie des Lichtes wurde ab dem

Jahr 1925 beginnend mit Arbeiten von Max Born, Pascual Jordan und Werner Heisenberg entwickelt. Die Pionierarbeiten zur Licht-Materie Wechselwirkung gehen auf die Arbeiten von P. Dirac aus dem Jahr 1927 zurück. Die bis heute gültige Theorie der elektromagnetischen Strahlung, welche auch die relativistische Licht-Materie Wechselwirkung beschreibt, ist die Quantenelektrodynamik (QED), die unabhängig von Richard P. Feynman, Julian Schwinger und Shini-chirō Tomonaga zwischen 1946 und 1950 begründet wurde.

5.1.1 Elektromagnetische Moden im Hohlraum

Wir betrachten einen metallischen Hohlwürfel V mit Kantenlänge L . Wir verabreden, den Nullpunkt des kartesischen Koordinatensystems in die untere linke Ecke des Würfels zu positionieren. Uns interessieren Lösungen der Maxwell-Gleichungen für das elektrische Feld $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ und das magnetische Induktionsfeld $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ im Inneren des Hohlwürfels. Der Einfachheit halber betrachten wir das Innere des Hohlwürfels als Vakuum:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{0} \\ \operatorname{div} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{0}. \end{aligned} \tag{5.1}$$

Die Wände ∂V des Hohlraums sehen wir als *ideale* Leiter an, d.h. die Randbedingungen für \mathbf{E} und \mathbf{B} lauten, wenn der Einheitsvektor \mathbf{n} jeweils den Normalenvektor auf einer der sechs Wände des Hohlwürfels bezeichnet:

$$\begin{aligned} [\mathbf{n} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)]_{\mathbf{r} \in \partial V} &= 0 \\ [\mathbf{n} \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)]_{\mathbf{r} \in \partial V} &= \mathbf{0}. \end{aligned} \tag{5.2}$$

O.B.d.A. zeichnen wir jetzt die Achse \mathbf{e}_z aus und zerlegen das elektrische Feld $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ und das magnetische Induktionsfeld $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ jeweils in zwei Anteile, und zwar den transversal elektrischen Anteil (TE) und den transversal magnetischen Anteil (TM) :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{B}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{B}^{(TM)}(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \tag{5.3}$$

wobei

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}^{(TM)}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{rot rot} \left[u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_z \right] \\
 \mathbf{B}^{(TM)}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{rot} \left[u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_z \right] \\
 \mathbf{E}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{rot} \left[u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_z \right] \\
 \mathbf{B}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{rot rot} \left[u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_z \right].
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

Die Felder $\mathbf{E}^{(TM)}(\mathbf{r}, t)$ und $\mathbf{B}^{(TM)}(\mathbf{r}, t)$ bzw. $\mathbf{E}^{(TE)}(\mathbf{r}, t)$ und $\mathbf{B}^{(TE)}(\mathbf{r}, t)$ sind Lösungen der homogenen Maxwell-Gleichungen, falls $u^{(TM)}(\mathbf{r}, t)$ und $u^{(TE)}(\mathbf{r}, t)$ Lösung der homogenen skalaren Wellengleichung sind:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial^2}{\partial r_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) u^{(\lambda)}(\mathbf{r}, t) &= 0 \\
 \lambda &\in \{TM, TE\}.
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Um dies einzusehen beachten wir

$$\begin{aligned}
 \mathbf{div rot} \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) &= 0 \text{ für jedes Vektorfeld } \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \\
 \mathbf{rot} [u(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_z] &= \left(\frac{\partial}{\partial r_y} \mathbf{e}_x - \frac{\partial}{\partial r_x} \mathbf{e}_y \right) u(\mathbf{r}, t) \\
 \mathbf{rot rot} [u(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_z] &= \left[\frac{\partial}{\partial r_z} \frac{\partial}{\partial r_x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial}{\partial r_z} \frac{\partial}{\partial r_y} \mathbf{e}_y + \left(-\frac{\partial^2}{\partial r_x^2} - \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} \right) \mathbf{e}_z \right] u(\mathbf{r}, t) \\
 \mathbf{rot rot rot} [u(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_z] &= \left[\begin{array}{l} -\frac{\partial}{\partial r_y} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_z^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} \right) \mathbf{e}_x \\ + \frac{\partial}{\partial r_x} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_z^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} \right) \mathbf{e}_y \\ + \left(\frac{\partial}{\partial r_x} \frac{\partial}{\partial r_z} \frac{\partial}{\partial r_y} - \frac{\partial}{\partial r_y} \frac{\partial}{\partial r_z} \frac{\partial}{\partial r_x} \right) \mathbf{e}_z \end{array} \right] u(\mathbf{r}, t) \\
 &= \left(-\frac{\partial}{\partial r_y} \mathbf{e}_x + \frac{\partial}{\partial r_x} \mathbf{e}_y \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_z^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} \right) u(\mathbf{r}, t).
 \end{aligned}$$

Dann folgt natürlich

$$\begin{aligned}
 \mathbf{div} \left[\mathbf{E}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \right] &= 0 \\
 \mathbf{div} \left[\mathbf{B}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{B}^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \right] &= 0.
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

Ferner

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{rot} \mathbf{E}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) & (5.7) \\
 = & -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{rot} \mathbf{rot} \left[u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_z \right] + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{rot} \mathbf{rot} \left[u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_z \right] \\
 = & \mathbf{0}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{rot} \mathbf{E}^{(TM)}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}^{(TM)}(\mathbf{r}, t) & (5.8) \\
 = & \mathbf{rot} \mathbf{rot} \mathbf{rot} \left[u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_z \right] + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{rot} \left[u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_z \right] \\
 = & \left(-\frac{\partial}{\partial r_y} \mathbf{e}_x + \frac{\partial}{\partial r_x} \mathbf{e}_y \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_z^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \\
 = & \mathbf{0}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{rot} \mathbf{B}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) & (5.9) \\
 = & \mathbf{rot} \mathbf{rot} \mathbf{rot} \left[u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_z \right] + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{rot} \left[u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_z \right] \\
 = & \left\{ \begin{aligned} & \left(-\frac{\partial}{\partial r_y} \mathbf{e}_x + \frac{\partial}{\partial r_x} \mathbf{e}_y \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_z^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} \right) u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \\ & + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\frac{\partial}{\partial r_y} \mathbf{e}_x - \frac{\partial}{\partial r_x} \mathbf{e}_y \right) u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \right\} \\
 = & \left(-\frac{\partial}{\partial r_y} \mathbf{e}_x + \frac{\partial}{\partial r_x} \mathbf{e}_y \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_z^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \\
 = & \mathbf{0}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{rot} \mathbf{B}^{(TM)}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}^{(TM)}(\mathbf{r}, t) & (5.10) \\
 = & \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{rot} \mathbf{rot} \left[u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_z \right] - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{rot} \mathbf{rot} \left[u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_z \right] \\
 = & \mathbf{0}.
 \end{aligned}$$

Die kartesischen Komponenten von $\mathbf{E}^{(TM)}(\mathbf{r}, t)$ und $\mathbf{B}^{(TM)}(\mathbf{r}, t)$ bzw. $\mathbf{E}^{(TE)}(\mathbf{r}, t)$ und $\mathbf{B}^{(TE)}(\mathbf{r}, t)$ sind demnach als Ableitung nur einer skalaren Funktion $u^{(TM)}(\mathbf{r}, t)$

bzw. $u^{(TM)}(\mathbf{r}, t)$ darstellbar:

$$B_x^{(TE)}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial r_z} \frac{\partial}{\partial r_x} u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \quad (5.11)$$

$$B_y^{(TE)}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial r_z} \frac{\partial}{\partial r_y} u^{(TE)}(\mathbf{r}, t)$$

$$B_z^{(TE)}(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\partial^2}{\partial r_x^2} - \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} \right) u^{(TE)}(\mathbf{r}, t)$$

$$E_x^{(TE)}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial r_y} u^{(TE)}(\mathbf{r}, t)$$

$$E_y^{(TE)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial r_x} u^{(TE)}(\mathbf{r}, t)$$

$$E_z^{(TE)}(\mathbf{r}, t) = 0,$$

und entsprechend

$$E_x^{(TM)}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial r_z} \frac{\partial}{\partial r_x} u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \quad (5.12)$$

$$E_y^{(TM)}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial r_z} \frac{\partial}{\partial r_y} u^{(TM)}(\mathbf{r}, t)$$

$$E_z^{(TM)}(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\partial^2}{\partial r_x^2} - \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} \right) u^{(TM)}(\mathbf{r}, t)$$

$$B_x^{(TM)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial r_y} u^{(TM)}(\mathbf{r}, t)$$

$$B_y^{(TM)}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial r_x} u^{(TM)}(\mathbf{r}, t)$$

$$B_z^{(TM)}(\mathbf{r}, t) = 0.$$

Für transversal magnetische Felder ist $B_z^{(TM)} \equiv 0$, während bei den transversal elektrischen Feldern gilt $E_z^{(TE)} \equiv 0$. Dieser Eigenschaft sind die eingangs gewählten Bezeichnungen TM (transversal magnetisch) und TE (transversal elektrisch) geschuldet. Deshalb lauten auch die Randbedingungen für die beiden skalaren Funktionen $u^{(TM)}(\mathbf{r}, t)$ und $u^{(TE)}(\mathbf{r}, t)$ auf den Seitenflächen des Wür-

fels jetzt unterschiedlich:

$$\begin{aligned} \left[u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \right]_{r_x=0} &= 0 = \left[u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \right]_{r_x=L} \\ \left[u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \right]_{r_y=0} &= 0 = \left[u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \right]_{r_y=L} \\ \left[\frac{\partial}{\partial r_z} u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \right]_{r_z=0} &= 0 = \left[\frac{\partial}{\partial r_z} u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \right]_{r_z=L}, \end{aligned} \quad (5.13)$$

und

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial r_x} u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \right]_{r_x=0} &= 0 = \left[\frac{\partial}{\partial r_x} u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \right]_{r_x=L} \\ \left[\frac{\partial}{\partial r_y} u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \right]_{r_y=0} &= 0 = \left[\frac{\partial}{\partial r_y} u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \right]_{r_y=L} \\ \left[u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \right]_{r_z=0} &= 0 = \left[u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \right]_{r_z=L}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Allgemeine Lösungen der Wellengleichungen (5.5) zu den Randbedingungen (5.14) und (5.13) besitzen die Form

$$u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) = \sum_{m_x=0}^{\infty} \sum_{m_y=0}^{\infty} \sum_{m_z=1}^{\infty} u_{\mathbf{m}}^{(TE)}(t) \cos\left(\frac{m_x \pi}{L} r_x\right) \cos\left(\frac{m_y \pi}{L} r_y\right) \sin\left(\frac{m_z \pi}{L} r_z\right) \quad (5.15)$$

$$u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) = \sum_{m_x=1}^{\infty} \sum_{m_y=1}^{\infty} \sum_{m_z=0}^{\infty} u_{\mathbf{m}}^{(TM)}(t) \sin\left(\frac{m_x \pi}{L} r_x\right) \sin\left(\frac{m_y \pi}{L} r_y\right) \cos\left(\frac{m_z \pi}{L} r_z\right). \quad (5.16)$$

Die Indexmengen für die TE-Moden und die TM-Moden sind offensichtlich ungleich (!), was den unterschiedlichen Randbedingungen geschuldet ist.

Nach dem Gesagten werden die homogenen skalaren Wellengleichungen (5.5) offensichtlich erfüllt, wenn nur die Amplituden $u_{\mathbf{m}}^{(TE)}(t)$ und $u_{\mathbf{m}}^{(TM)}(t)$ beide der Differentialgleichung (DGL) eines *harmonischen* Oszillators genügen:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_{\mathbf{m}}^2 \right) u^{(\lambda)}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (5.17)$$

$$\lambda \in \{TE, TM\}$$

$$\omega_{\mathbf{m}} = c \frac{\pi}{L} \sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2}.$$

Wir verabreden jetzt

$$\sum_{\mathbf{m}} f_{\mathbf{m}} = \begin{cases} \sum_{m_x=0}^{\infty} \sum_{m_y=0}^{\infty} \sum_{m_z=1}^{\infty} f_{\mathbf{m}} & \text{für TE-Moden,} \\ \sum_{m_x=1}^{\infty} \sum_{m_y=1}^{\infty} \sum_{m_z=0}^{\infty} f_{\mathbf{m}} & \text{für TM-Moden.} \end{cases} \quad (5.18)$$

Offensichtlich bilden die erlaubten Wellenzahlen $\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} \mathbf{m} = \frac{\pi}{L} (m_x, m_y, m_z)$ für die Moden $u_{\mathbf{m}}^{(TE)}$ und $u_{\mathbf{m}}^{(TM)}$ ein Gitter im ersten Oktanten des kartesischen Raumes \mathbb{R}^3 . Hervorzuheben ist hier, dass die kleinstmögliche Eigenfrequenz für TE-Moden sich von derjenigen für TM-Moden unterscheidet!

Einsetzen der Modenentwicklung (5.15) ergibt jetzt für die zugehörigen elektromagnetischen Felder:

$$\begin{aligned}
 B_x^{(TE)}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\partial}{\partial r_z} \frac{\partial}{\partial r_x} u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \\
 &= \frac{\pi^2}{L^2} \sum_{\mathbf{m}} u_{\mathbf{m}}^{(TE)}(t) m_x m_z \sin\left(\frac{m_x \pi}{L} r_x\right) \cos\left(\frac{m_y \pi}{L} r_y\right) \cos\left(\frac{m_z \pi}{L} r_z\right) \\
 B_y^{(TE)}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\partial}{\partial r_z} \frac{\partial}{\partial r_y} u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \\
 &= \frac{\pi^2}{L^2} \sum_{\mathbf{m}} u_{\mathbf{m}}^{(TE)}(t) m_y m_z \cos\left(\frac{m_x \pi}{L} r_x\right) \sin\left(\frac{m_y \pi}{L} r_y\right) \cos\left(\frac{m_z \pi}{L} r_z\right) \\
 B_z^{(TE)}(\mathbf{r}, t) &= \left(-\frac{\partial^2}{\partial r_x^2} - \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} \right) u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \\
 &= \frac{\pi^2}{L^2} \sum_{\mathbf{m}} u_{\mathbf{m}}^{(TE)}(t) (m_x^2 + m_y^2) \cos\left(\frac{m_x \pi}{L} r_x\right) \cos\left(\frac{m_y \pi}{L} r_y\right) \sin\left(\frac{m_z \pi}{L} r_z\right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_x^{(TE)}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial r_y} u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \\
 &= \frac{\pi}{L} \sum_{\mathbf{m}} \frac{\partial}{\partial t} u_{\mathbf{m}}^{(TE)}(t) m_y \cos\left(\frac{m_x \pi}{L} r_x\right) \sin\left(\frac{m_y \pi}{L} r_y\right) \sin\left(\frac{m_z \pi}{L} r_z\right) \\
 E_y^{(TE)}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial r_x} u^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \\
 &= -\frac{\pi}{L} \sum_{\mathbf{m}} \frac{\partial}{\partial t} u_{\mathbf{m}}^{(TE)}(t) m_x \sin\left(\frac{m_x \pi}{L} r_x\right) \cos\left(\frac{m_y \pi}{L} r_y\right) \sin\left(\frac{m_z \pi}{L} r_z\right) \\
 E_z^{(TE)}(\mathbf{r}, t) &= 0,
 \end{aligned}$$

und entsprechend

$$\begin{aligned}
 E_x^{(TM)}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\partial}{\partial r_z} \frac{\partial}{\partial r_x} u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \\
 &= \frac{\pi^2}{L^2} \sum_{\mathbf{m}} u_{\mathbf{m}}^{(TM)}(t) m_x m_z \cos\left(\frac{m_x \pi}{L} r_x\right) \sin\left(\frac{m_y \pi}{L} r_y\right) \sin\left(\frac{m_z \pi}{L} r_z\right)
 \end{aligned} \tag{5.19}$$

$$\begin{aligned}
 E_y^{(TM)}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\partial}{\partial r_z} \frac{\partial}{\partial r_y} u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \\
 &= \frac{\pi^2}{L^2} \sum_{\mathbf{m}} u_{\mathbf{m}}^{(TM)}(t) m_y m_z \sin\left(\frac{m_x \pi}{L} r_x\right) \cos\left(\frac{m_y \pi}{L} r_y\right) \sin\left(\frac{m_z \pi}{L} r_z\right) \\
 E_z^{(TM)}(\mathbf{r}, t) &= \left(-\frac{\partial^2}{\partial r_x^2} - \frac{\partial^2}{\partial r_y^2}\right) u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \\
 &= \frac{\pi^2}{L^2} \sum_{\mathbf{m}} u_{\mathbf{m}}^{(TM)}(t) (m_x^2 + m_y^2) \sin\left(\frac{m_x \pi}{L} r_x\right) \sin\left(\frac{m_y \pi}{L} r_y\right) \cos\left(\frac{m_z \pi}{L} r_z\right) \\
 B_x^{(TM)}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial r_y} u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \\
 &= -\frac{\pi}{L} \sum_{\mathbf{m}} \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} u_{\mathbf{m}}^{(TM)}(t) m_y \sin\left(\frac{m_x \pi}{L} r_x\right) \cos\left(\frac{m_y \pi}{L} r_y\right) \cos\left(\frac{m_z \pi}{L} r_z\right) \\
 B_y^{(TM)}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial r_x} u^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \\
 &= \frac{\pi}{L} \sum_{\mathbf{m}} \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} u_{\mathbf{m}}^{(TM)}(t) m_x \cos\left(\frac{m_x \pi}{L} r_x\right) \sin\left(\frac{m_y \pi}{L} r_y\right) \cos\left(\frac{m_z \pi}{L} r_z\right) \\
 B_z^{(TM)}(\mathbf{r}, t) &= 0.
 \end{aligned}$$

Wir prüfen leicht nach, dass die Randbedingungen (5.2) für die elektromagnetischen Felder $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ und $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ auf den 6 leitenden Innenwänden des Hohlwürfels erfüllt sind.

Die zugeordnete elektromagnetische Feldenergie \mathcal{H} der Moden im Hohlraum ist das Integral über die Energiedichte

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\mu_0} \int_V d^3r \left[\frac{1}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \right]. \quad (5.20)$$

Mit Hilfe der Orthogonalitätsrelationen

$$\begin{aligned}
 m_a, m'_a &\in \mathbb{N} \\
 \int_0^L dr_a \cos\left(\frac{m_a \pi}{L} r_a\right) \cos\left(\frac{m'_a \pi}{L} r_a\right) &= \frac{L}{2} \delta_{m_a, m'_a} \\
 \int_0^L dr_a \sin\left(\frac{m_a \pi}{L} r_a\right) \sin\left(\frac{m'_a \pi}{L} r_a\right) &= \frac{L}{2} \delta_{m_a, m'_a}
 \end{aligned} \quad (5.21)$$

folgen jetzt für die elektromagnetischen Felder die Orthogonalitätsrelation:

$$\int_V d^3r \mathbf{E}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \quad (5.22)$$

$$\begin{aligned}
 &= \int_V d^3r \left[E_x^{(TE)}(\mathbf{r}, t) E_x^{(TM)}(\mathbf{r}, t) + E_y^{(TE)}(\mathbf{r}, t) E_y^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \right] \\
 &= \int_0^L dr_x \int_0^L dr_y \int_0^L dr_z \left\{ \begin{aligned} &\times \left[\frac{\pi}{L} \sum_{\mathbf{m}} \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} u_{\mathbf{m}}^{(TE)}(t) m_y \cos\left(\frac{m_x \pi}{L} r_x\right) \sin\left(\frac{m_y \pi}{L} r_y\right) \sin\left(\frac{m_z \pi}{L} r_z\right) \right] \\ &\times \left[\frac{\pi^2}{L^2} \sum_{\mathbf{m}'} u_{\mathbf{m}'}^{(TM)}(t) m'_x m'_z \cos\left(\frac{m'_x \pi}{L} r_x\right) \sin\left(\frac{m'_y \pi}{L} r_y\right) \sin\left(\frac{m'_z \pi}{L} r_z\right) \right] \\ &+ \left[-\frac{\pi}{L} \sum_{\mathbf{m}} \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} u_{\mathbf{m}}^{(TE)}(t) m_x \sin\left(\frac{m_x \pi}{L} r_x\right) \cos\left(\frac{m_y \pi}{L} r_y\right) \sin\left(\frac{m_z \pi}{L} r_z\right) \right] \\ &\times \left[\frac{\pi^2}{L^2} \sum_{\mathbf{m}'} u_{\mathbf{m}'}^{(TM)}(t) m'_y m'_z \sin\left(\frac{m'_x \pi}{L} r_x\right) \cos\left(\frac{m'_y \pi}{L} r_y\right) \sin\left(\frac{m'_z \pi}{L} r_z\right) \right] \end{aligned} \right\} \\
 &= \left(\frac{\pi}{L}\right)^3 \left(\frac{L}{2}\right)^3 \sum_{\mathbf{m}} m_x m_y m_z \left[\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} u_{\mathbf{m}}^{(TE)}(t) u_{\mathbf{m}}^{(TM)}(t) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} u_{\mathbf{m}}^{(TE)}(t) u_{\mathbf{m}}^{(TM)}(t) \right] \\
 &= 0,
 \end{aligned}$$

und entsprechend:

$$\begin{aligned}
 &\int_V d^3r \mathbf{B}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{B}^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \tag{5.23} \\
 &= \int_V d^3r \left[B_x^{(TE)}(\mathbf{r}, t) B_x^{(TM)}(\mathbf{r}, t) + B_y^{(TE)}(\mathbf{r}, t) B_y^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \right] \\
 &= 0.
 \end{aligned}$$

Demnach besteht die Feldenergie aus zwei Anteilen

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= \mathcal{H}^{(TE)} + \mathcal{H}^{(TM)} \tag{5.24} \\
 \mathcal{H}^{(TE)} &= \frac{1}{2\mu_0} \int_V d^3r \left[\frac{1}{c^2} \mathbf{E}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{B}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{B}^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \right] \\
 \mathcal{H}^{(TM)} &= \frac{1}{2\mu_0} \int_V d^3r \left[\frac{1}{c^2} \mathbf{E}^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}^{(TM)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{B}^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{B}^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \right].
 \end{aligned}$$

Wir erhalten unter Verwendung von (5.21) nach längerer Zwischenrechnung das Ergebnis

$$\mathcal{H}^{(TE)} = \frac{1}{2\mu_0} \int_V d^3r \left[\begin{aligned} &\frac{1}{c^2} \left[\begin{aligned} &E_x^{(TE)}(\mathbf{r}, t) E_x^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \\ &+ E_y^{(TE)}(\mathbf{r}, t) E_y^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \right] \\ &+ B_x^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \cdot B_x^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \\ &+ B_y^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \cdot B_y^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \\ &+ B_z^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \cdot B_z^{(TE)}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \right] \tag{5.25}
 \end{aligned}$$

$$= \left(\frac{L}{2}\right)^3 \sum_{\mathbf{m}} \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{c^2} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \left[\frac{\partial}{\partial t} u_{\mathbf{m}}^{(TE)}(t) \right]^2 (m_x^2 + m_y^2) \\ & + \left(\frac{\pi^2}{L^2}\right)^2 \left[u_{\mathbf{m}}^{(TE)}(t) \right]^2 (m_x^2 + m_y^2)(m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) \end{aligned} \right\},$$

und

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(TM)} &= \frac{1}{2\mu_0} \int_V d^3r \left[\begin{aligned} & \frac{1}{c^2} \left[\begin{aligned} & E_x^{(TM)}(\mathbf{r}, t) E_x^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \\ & + E_y^{(TM)}(\mathbf{r}, t) E_y^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \\ & + E_z^{(TM)}(\mathbf{r}, t) E_z^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \right] \\ & + B_x^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \cdot B_x^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \\ & + B_y^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \cdot B_y^{(TM)}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \right] \quad (5.26) \\ &= \left(\frac{L}{2}\right)^3 \sum_{\mathbf{m}} \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{\pi^2}{L^2}\right)^2 \left[u_{\mathbf{m}}^{(TM)}(t) \right]^2 (m_x^2 + m_y^2)(m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) \\ & + \frac{1}{c^2} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \left[\frac{\partial}{\partial t} u_{\mathbf{m}}^{(TM)}(t) \right]^2 (m_x^2 + m_y^2) \end{aligned} \right\}. \end{aligned}$$

Insgesamt folgt

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}^{(TE)} + \mathcal{H}^{(TM)} \quad (5.27) \\ &= \left(\frac{L}{2}\right)^3 \sum_{\lambda \in \{TE, TM\}} \sum_{\mathbf{m}} \left(\frac{\pi^2}{L^2} \frac{m_x^2 + m_y^2}{c^2} \right) \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial t} u_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}(t) \right]^2 \\ & + \left[u_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}(t) \right]^2 c^2 \frac{\pi^2}{L^2} (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) \end{aligned} \right\} \\ &= \left(\frac{L}{2}\right)^3 \sum_{\lambda \in \{TE, TM\}} \sum_{\mathbf{m}} \left(\frac{\pi^2}{L^2} \frac{m_x^2 + m_y^2}{c^2} \right) \left(\left[\frac{\partial}{\partial t} u_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}(t) \right]^2 + \omega_{\mathbf{m}}^2 \left[u_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}(t) \right]^2 \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda \in \{TE, TM\}} \sum_{\mathbf{m}} \left(\left[p_{\mathbf{m}}^{(\lambda)} \right]^2 + \omega_{\mathbf{m}}^2 \left[q_{\mathbf{m}}^{(\lambda)} \right]^2 \right). \end{aligned}$$

Hier ist

$$\begin{aligned}\omega_{\mathbf{m}}^2 &= c^2 \cdot \frac{\pi^2}{L^2} (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) \\ \lambda &\in \{TE, TM\} \\ q_{\mathbf{m}}^{(\lambda)} &= \sqrt{2} \cdot \left(\frac{L}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\pi}{L} \frac{\sqrt{m_x^2 + m_y^2}}{c} \cdot u_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}(t) \\ p_{\mathbf{m}}^{(\lambda)} &= \sqrt{2} \cdot \left(\frac{L}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\pi}{L} \frac{\sqrt{m_x^2 + m_y^2}}{c} \cdot \frac{\partial}{\partial t} u_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}(t).\end{aligned}\quad (5.28)$$

Die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen für diese „Impulse“ und „Orte“ $p_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}$, $q_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}$ lauten jetzt

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} q_{\mathbf{m}}^{(\lambda)} &= \frac{\partial}{\partial p_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}} \mathcal{H} = p_{\mathbf{m}}^{(\lambda)} \\ \frac{\partial}{\partial t} p_{\mathbf{m}}^{(\lambda)} &= -\frac{\partial}{\partial q_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}} \mathcal{H} = -\omega_{\mathbf{m}}^2 q_{\mathbf{m}}^{(\lambda)} \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_{\mathbf{m}}^2\right) q_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}(t) &= 0.\end{aligned}\quad (5.29)$$

Die verallgemeinerten Koordinaten $q_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}(t)$ sind demnach Lösungen der DGL eines harmonischen Oszillators. Zwecks Quantisierung des elektromagnetischen Feldes ordnen wir den kanonisch konjugierten Größen $q_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}$ und $p_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}$ nun einen Satz von hermiteschen Operatoren zu:

$$\begin{aligned}q_{\mathbf{m}}^{(\lambda)} &\rightarrow \hat{q}_{\mathbf{m}}^{(\lambda)} \\ p_{\mathbf{m}}^{(\lambda)} &\rightarrow \hat{p}_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}.\end{aligned}\quad (5.30)$$

Für diese Operatoren fordern wir die kanonischen Kommutatorrelationen der Quantenmechanik:

$$\begin{aligned}\lambda, \lambda' &\in \{TE, TM\} \\ \left[\hat{q}_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}, \hat{q}_{\mathbf{m}'}^{(\lambda')}\right]_- &= \hat{0} = \left[\hat{p}_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}, \hat{p}_{\mathbf{m}'}^{(\lambda')}\right]_- \\ \left[\hat{p}_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}, \hat{q}_{\mathbf{m}'}^{(\lambda')}\right]_- &= \frac{\hbar}{i} \delta_{\lambda, \lambda'} \delta_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} \hat{1}.\end{aligned}$$

In der QED werden so aus den kartesischen (transversalen) Komponenten der elektrischen Feldstärke $E_a(\mathbf{r}, t)$ bzw. der Feldstärke der magnetischen Induktion

$B_a(\mathbf{r}, t)$ nun Feldoperatoren $\hat{E}_a(\mathbf{r})$ bzw. $\hat{B}_a(\mathbf{r})$ mit Kommutatorrelation

$$\left[\hat{E}_a(\mathbf{r}), \hat{B}_b(\mathbf{r}') \right]_- = \frac{\hbar}{i} \epsilon_{abc} \frac{\partial}{\partial r_c} \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ a, b, c \in \{x, y, z\}.$$

Nach dem Gesagten ist jetzt klar, dass der Hamilton-Operator für das Lichtquantenfeld in der Besetzungsdarstellung für den harmonischen Oszillator die folgende Gestalt annimmt:

$$\hat{H} = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{m_x=0}^{\infty} \sum_{m_y=0}^{\infty} \sum_{m_z=1}^{\infty} \hbar \omega_{\mathbf{m}} \left[\left(\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TE)} + \frac{1}{2} \cdot \hat{1}^{(TE)} \right) \otimes \hat{1}^{(TM)} \right] \\ + \sum_{m_x=1}^{\infty} \sum_{m_y=1}^{\infty} \sum_{m_z=0}^{\infty} \hbar \omega_{\mathbf{m}} \left[\hat{1}^{(TE)} \otimes \left(\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TM)} + \frac{1}{2} \cdot \hat{1}^{(TM)} \right) \right] \end{array} \right\}. \quad (5.31)$$

Die Besetzungszahloperatoren $\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TE)}$ und $\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TM)}$ haben ganzzahlige Eigenwerte

$$n_{\mathbf{m}}^{(TE)}, n_{\mathbf{m}}^{(TM)} \in \{0, 1, 2, 3, \dots\}.$$

Das quantisierte elektromagnetische Feld ist somit äquivalent zu einem System von entkoppelten harmonischen Oszillatoren. Der konstante Term proportional zu $\hat{1}^{(TE)} \otimes \hat{1}^{(TM)}$ mit Besetzungszahl Null, $n_{\mathbf{m}}^{(TE)} = 0 = n_{\mathbf{m}}^{(TM)}$, bezeichnet die sog. „Vakuum-Energie“:

$$E_V = \sum_{m_x=0}^{\infty} \sum_{m_y=0}^{\infty} \sum_{m_z=1}^{\infty} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{m}}}{2} + \sum_{m_x=1}^{\infty} \sum_{m_y=1}^{\infty} \sum_{m_z=0}^{\infty} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{m}}}{2}. \quad (5.32)$$

Das Auftreten einer unendlich großen „Vakuum-Energie“ in der Theorie der Lichtquanten war zu Beginn der Quantenelektrodynamik ein berühmtes Problem.

Für die im Jahr 1905 aufgestellte Lichtquantenhypothese wurde Albert Einstein 1921 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Der Begriff Photon wurde erst 1926 durch den Chemiker Gilbert Newton Lewis für die elementare Anregung des quantisierten elektromagnetischen Feldes eingeführt.

5.1.2 Zustandsgleichung für thermische Photonen im Hohlraum

Wie wir gezeigt haben, gibt es im Strahlungshohlraum zu jedem Wellenzahlvektor $\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} \mathbf{m}$ zwei orthogonale Moden, genannt TE und TM, mit Energie $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar c |\mathbf{k}| = \hbar \omega_{\mathbf{m}}$. Da Photonen von der Materie, aus der die Wände des Hohlraumes ja bestehen, *emittiert* und auch *absorbiert* werden können, gibt es keine Teilchenzahl-Erhaltung für Photonen.

Wir ziehen jetzt die Vakuum-Energie ab und schreiben für den Hamilton-Operator der Photonenanregungen:

$$\hat{H}^{(ph)} = \sum_{\mathbf{m}} \hbar\omega_{\mathbf{m}} \left(\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TE)} \otimes \hat{1}^{(TM)} + \hat{1}^{(TE)} \otimes \hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TM)} \right). \quad (5.33)$$

Das Exponential des Hamilton-Operators ist demnach ein Kroneckerprodukt der Exponentiale für TE-Moden und TM-Moden:

$$\begin{aligned} e^{-\beta\hat{H}^{(ph)}} &= e^{-\beta\sum_{\mathbf{m}}\hbar\omega_{\mathbf{m}}\left(\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TE)}\otimes\hat{1}^{(TM)}+\hat{1}^{(TE)}\otimes\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TM)}\right)} \\ &= e^{-\beta\sum_{\mathbf{m}}\hbar\omega_{\mathbf{m}}\left(\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TE)}\otimes\hat{1}^{(TM)}\right)} \circ e^{-\beta\sum_{\mathbf{m}}\hbar\omega_{\mathbf{m}}\left(\hat{1}^{(TE)}\otimes\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TM)}\right)} \\ &= e^{-\left(\beta\sum_{\mathbf{m}}\hbar\omega_{\mathbf{m}}\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TE)}\right)\otimes\hat{1}^{(TM)}} \circ e^{\hat{1}^{(TE)}\otimes\left(-\beta\sum_{\mathbf{m}}\hbar\omega_{\mathbf{m}}\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TM)}\right)} \\ &= \left(e^{-\beta\sum_{\mathbf{m}}\hbar\omega_{\mathbf{m}}\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TE)}} \otimes \hat{1}^{(TM)}\right) \circ \left(\hat{1}^{(TE)} \otimes e^{-\beta\sum_{\mathbf{m}}\hbar\omega_{\mathbf{m}}\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TM)}}\right) \\ &= e^{-\beta\sum_{\mathbf{m}}\hbar\omega_{\mathbf{m}}\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TE)}} \otimes e^{-\beta\sum_{\mathbf{m}}\hbar\omega_{\mathbf{m}}\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TM)}}. \end{aligned}$$

Dann folgt die großkanonische Zustandssumme des Photonengases zu

$$\begin{aligned} Z_{GK} &= \text{Tr}\left(e^{-\beta\hat{H}^{(ph)}}\right) \\ &= \text{Tr}\left[e^{-\beta\sum_{\mathbf{m}\in I^{(TE)}}\hbar\omega_{\mathbf{m}}\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TE)}}\right] \cdot \text{Tr}\left[e^{-\beta\sum_{\mathbf{m}\in I^{(TM)}}\hbar\omega_{\mathbf{m}}\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TM)}}\right] \\ &= \prod_{\mathbf{m}\in I^{(TE)}} \text{tr}\left(e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TE)}}\right) \cdot \prod_{\mathbf{m}\in I^{(TM)}} \text{tr}\left(e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(TM)}}\right) \\ &= \left(\prod_{\mathbf{m}\in I^{(TE)}} \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}}}\right) \left(\prod_{\mathbf{m}\in I^{(TM)}} \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}}}\right), \end{aligned} \quad (5.34)$$

wobei

$$\begin{aligned} I^{(TE)} &= \{(m_x, m_y, m_z) \mid [0 \leq m_x < \infty] \wedge [0 \leq m_y < \infty] \wedge [1 \leq m_z < \infty]\} \\ I^{(TM)} &= \{(m_x, m_y, m_z) \mid [1 \leq m_x < \infty] \wedge [1 \leq m_y < \infty] \wedge [0 \leq m_z < \infty]\} \end{aligned} \quad (5.35)$$

die zugehörigen Indextmengen für die TE- bzw. die TM-Moden bezeichnet. Mit

$$\begin{aligned} \lambda &\in \{TE, TM\} \\ \text{tr}\left(e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}\hat{n}_{\mathbf{m}}^{(\lambda)}}\right) &= \sum_{n'=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}}\right)^{n'} = \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}}} \end{aligned} \quad (5.36)$$

folgt dann

$$Z_{GK} = \left(\prod_{\mathbf{m} \in I^{(TE)}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{m}}}} \right) \left(\prod_{\mathbf{m} \in I^{(TM)}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{m}}}} \right). \quad (5.37)$$

Somit erhalten wir für das großkanonische Potential des Photonengases das Ergebnis

$$\begin{aligned} -\Omega &= P|V| = k_B T \ln Z_{GK} \\ &= k_B T \left[\sum_{\mathbf{m} \in I^{(TE)}} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{m}}}} \right) + \sum_{\mathbf{m} \in I^{(TM)}} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{m}}}} \right) \right] \\ &= -k_B T \left[\sum_{\mathbf{m} \in I^{(TE)}} + \sum_{\mathbf{m} \in I^{(TM)}} \right] \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{m}}}). \end{aligned} \quad (5.38)$$

Für Hohlraumstrahlung mit genügend kleiner Wellenlänge, $\frac{\lambda}{L} \ll 1$, kommt es auf den Unterschied der Indexmengen $I^{(TE)}$ und $I^{(TM)}$ für die TE- und TM-Moden nicht an. Dann folgt

$$\begin{aligned} P|V| &= -2k_B T \int_{m_x > 0, m_y > 0, m_z > 0} d^3 m \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{m}}}) \\ &= -2k_B T \left(\frac{L}{\pi} \right)^3 \int_{k_x > 0, k_y > 0, k_z > 0} d^3 k \ln(1 - e^{-\beta \hbar c |\mathbf{k}|}). \end{aligned} \quad (5.39)$$

Einführen von Kugelkoordinaten liefert nach Kürzen des Volumenfaktors $|V| = L^3$:

$$P = -k_B T \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar c k}). \quad (5.40)$$

Mit der Substitution

$$s = \beta \hbar c k \quad (5.41)$$

folgt sofort

$$P = \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \frac{1}{\pi^2} \left[- \int_0^\infty ds s^2 \ln(1 - e^{-s}) \right]. \quad (5.42)$$

Wir berechnen jetzt das Integral:

$$\begin{aligned}
 - \int_0^\infty ds s^2 \ln(1 - e^{-s}) &= \sum_{j=1}^\infty \int_0^\infty ds s^2 \frac{e^{-s \cdot j}}{j} & (5.43) \\
 &\stackrel{t=s \cdot j}{=} \sum_{j=1}^\infty \int_0^\infty ds s^2 \frac{e^{-s \cdot j}}{j} \\
 &= \sum_{j=1}^\infty \underbrace{\frac{1}{j^4}}_{=\zeta(4)=\frac{\pi^4}{90}} \underbrace{\int_0^\infty dt t^2 e^{-t}}_{=\Gamma(3)=2!=2} \\
 &= \frac{\pi^4}{45}.
 \end{aligned}$$

Hier bezeichnet

$$\zeta(n) = \sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^n} \tag{5.44}$$

die Riemannsche Zetafunktion.

Für gerade natürliche Zahlen $n = 2m$ mit $m \in \mathbb{N}$ sind die Werte der Riemannschen Zetafunktion exakt bekannt. Sie folgen z.B. aus der bekannten Identität

$$\cot z = \sum_{j=-\infty}^\infty \frac{1}{z - j \cdot \pi}. \tag{5.45}$$

Diese schreiben wir um zu

$$\frac{z \cdot \cos z}{\sin z} = 1 + \sum_{j=1}^\infty \frac{2z^2}{z^2 - j^2 \pi^2}. \tag{5.46}$$

Wir nehmen jetzt an $|z| \ll 1$. Eine Taylor-Entwicklung bzgl. der Variablen z auf beiden Seiten liefert

$$\begin{aligned}
 1 + \sum_{j=1}^\infty \frac{2z^2}{z^2 - j^2 \pi^2} &= 1 - \sum_{m=1}^\infty \frac{2\zeta(2m)}{\pi^{2m}} z^{2m} & (5.47) \\
 \frac{z \cdot \cos z}{\sin z} &= 1 - \frac{1}{3} z^2 - \frac{1}{45} z^4 - \frac{2}{945} z^6 + O(z^8).
 \end{aligned}$$

Es folgt durch Koeffizientenvergleich der Potenzen z^{2m} für $m = 1, 2, 3, \dots$ auf beiden Seiten

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} \approx 1.64493 \quad (5.48)$$

$$\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \approx 1.08232$$

$$\zeta(6) = \frac{\pi^6}{945} \approx 1.01734.$$

Für ungerade natürliche Zahlen $n = 2m + 1$ sind die Werte von $\zeta(2m + 1)$ nicht in geschlossener Form bekannt. Numerisch berechnet man unschwer

$$\zeta(3) \approx 1.20206 \quad (5.49)$$

$$\zeta(5) \approx 1.03693.$$

Die Gammafunktion

$$\Gamma(z+1) = z! = \int_0^\infty dt t^z e^{-t} \quad (5.50)$$

$$\Gamma(z+1) = z \cdot \Gamma(z)$$

als Verallgemeinerung der Fakultät ist uns ja bereits an anderer Stelle begegnet. Für $z = -\frac{1}{2}$ gilt

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) &= \int_0^\infty dt t^{-\frac{1}{2}} e^{-t} \quad (5.51) \\ &\stackrel{t=s^2}{=} 2 \int_0^\infty ds e^{-s^2} \\ &= \int_{-\infty}^\infty ds e^{-s^2} \\ &= \sqrt{\pi}. \end{aligned}$$

Hieraus folgt sofort

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \Gamma\left(\frac{1}{2} + 1\right) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \quad (5.52)$$

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \Gamma\left(\frac{3}{2} + 1\right) = \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3}{4} \sqrt{\pi}$$

usw.

Demnach ist der Strahlungsdruck der Photonen im Hohlraum (unabhängig vom Volumen) gegeben zu

$$P = \frac{(k_B T)^4 \pi^2}{(\hbar c)^3 45} = \frac{4\sigma}{3c} T^4. \quad (5.53)$$

Die Konstante σ heißt Stefan-Boltzmann-Konstante

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-8} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}} \right]. \quad (5.54)$$

Die kalorische Zustandsgleichung des Photonengases ergibt sich aus dem thermischen Erwartungswert zu

$$\begin{aligned} E &= \langle \hat{H}^{(ph)} \rangle_{GK} = \frac{\text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}^{(ph)}} \hat{H}^{(ph)} \right)}{\text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}^{(ph)}} \right)} \\ &= T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{GK} \\ &= T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P|V|}{T} \right) \\ &= \frac{4\sigma}{c} |V| T^4. \end{aligned} \quad (5.55)$$

Dann folgt die Beziehung

$$P|V| = \frac{1}{3} E. \quad (5.56)$$

Der Faktor $\frac{1}{3}$ folgt aus einer zum Virial-Satz (2.137) analogen Überlegung, wenn man anstelle eines idealen Gases massiver Teilchen mit quadratischer Dispersionsrelation $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m_A}$ nun ein ideales Gas von Teilchen *ohne* Masse mit *relativistischer* Dispersionsrelation $\varepsilon_{\mathbf{p}} = c|\mathbf{p}|$ betrachtet.

Die Wahrscheinlichkeit $p_{\mathbf{m}}(n)$ dafür, dass z.B. eine TE-Mode bzw. eine TM-Mode mit Energie $\hbar\omega_{\mathbf{m}}$ genau n -fach besetzt ist, ergibt sich mit dem Boltzmann-Faktor $e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}}$ zu

$$p_{\mathbf{m}}(n) = \frac{\left[e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}} \right]^n}{\sum_{n'=0}^{\infty} \left[e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}} \right]^{n'}} = \left[e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}} \right]^n \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}} \right). \quad (5.57)$$

Daraus folgt die mittlere Besetzungszahl für TE-Moden (entsprechend für TM-Moden) zu

$$\begin{aligned} \lambda &\in \{TE, TM\} \\ n_{\mathbf{m}}(T) &= \langle \hat{n}_{\mathbf{m}}^{(\lambda)} \rangle_{GK} = \sum_{n'=0}^{\infty} p_{\mathbf{m}}(n') \cdot n' \\ &= \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}} \right) \sum_{n'=0}^{\infty} \left[e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}} \right]^{n'} \cdot n' \end{aligned} \quad (5.58)$$

$$\begin{aligned}
 &= (1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}}) (e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}} + 2e^{-2\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}} + 3e^{-3\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}} + \dots) \\
 &= e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}} + e^{-2\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}} + e^{-3\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}} + \dots \\
 &= e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}} \sum_{n_{\mathbf{m}}=0}^{\infty} [e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}}]^{n_{\mathbf{m}}} \\
 &= \frac{e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}}} \\
 &= \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}} - 1}.
 \end{aligned}$$

Die Funktion $n_{\mathbf{m}}(T)$ ist die Bose-Verteilungsfunktion. Für hohe Temperaturen $\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}} \ll 1$ geht sie in die Boltzmann-Verteilungsfunktion über.

Die mittlere Photonenzahl (TE- und TM-Moden zusammen betrachtet ergeben im thermodynamischen Limes einen Faktor 2) ist dann

$$\begin{aligned}
 N_{ph} &= \sum_{\lambda \in \{TE, TM\}} \sum_{\mathbf{m} \in I^{(\lambda)}} \langle \hat{n}_{\mathbf{m}}^{(\lambda)} \rangle_{GK} & (5.59) \\
 &= 2 \sum_{\mathbf{m}} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{m}}} - 1} \\
 &\rightarrow \frac{|V|}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \int_0^{\infty} ds \frac{s^2}{e^s - 1}.
 \end{aligned}$$

Wir berechnen jetzt das Integral:

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} ds \frac{s^2}{e^s - 1} &= \int_0^{\infty} ds \frac{s^2 e^{-s}}{1 - e^{-s}} & (5.60) \\
 &= \sum_{j=1}^{\infty} \int_0^{\infty} ds s^2 e^{-s \cdot j} \\
 &= \underbrace{\sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^3}}_{=\zeta(3) \approx 1.202} \underbrace{\int_0^{\infty} dt t^2 e^{-t}}_{=\Gamma(3) = 2! = 2}.
 \end{aligned}$$

Also folgt die mittlere Anzahl von Photonen zu

$$N_{ph} = |V| \cdot \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \frac{2\zeta(3)}{\pi^2}. \quad (5.61)$$

Die Entropie der Hohlraumstrahlung folgt aus dem großkanonischen Potential

Ω zu

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (P|V|) \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{3} E \right) \\ &= \frac{16\sigma}{3c} |V| T^3. \end{aligned} \quad (5.62)$$

Mit den obigen Ausdrücken im thermischen Gleichgewicht dürfen wir jetzt schreiben:

$$\begin{aligned} N_{ph} &= 0.244 \cdot |V| \cdot \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \\ S &= 3.6 \cdot k_B \cdot N_{ph} \\ P \cdot |V| &= 0.9 \cdot N_{ph} \cdot k_B T. \end{aligned} \quad (5.63)$$

Die Gibbs-Duhem Relation (3.183) für *homogene* Systeme ergibt

$$\begin{aligned} \mu N_{ph} &= E - TS + PV \\ &= \left(4 - \frac{16}{3} + \frac{4}{3} \right) \frac{\sigma}{c} |V| T^4 \\ &= 0. \end{aligned} \quad (5.64)$$

Da die mittlere Photonenzahl N_{ph} für endlich große Temperatur T ungleich Null ist, folgt somit

$$\mu = 0. \quad (5.65)$$

Das chemische Potential μ für die Photonen der Hohlraumstrahlung ist im thermischen Gleichgewicht demnach *identisch Null*.

Wir können diese Aussage unmittelbar im Rahmen der Thermodynamik verifizieren. Das Ergebnis ist nicht unerwartet, denn die Zahl N_{ph} der Photonen ist durch keinen Erhaltungssatz eingeschränkt. Photonen entstehen oder vergehen spontan (Emission und Absorption). Die Photonenzahl adjustiert sich immer so, dass die Entropie S im thermischen Gleichgewicht maximal wird:

$$0 = \left(\frac{\partial S}{\partial N_{ph}} \right)_{T,V} = -\frac{\mu}{T}. \quad (5.66)$$

Stefan-Boltzmann Strahlungsgesetz Die Strahlungsenergie dE_ω im Volumen $|V| = L^3$ pro Frequenzintervall $d\omega$ ist mit

$$\omega_{\mathbf{m}} = c \frac{\pi}{L} |\mathbf{m}| = c |\mathbf{k}| \quad (5.67)$$

gegeben zu

$$\begin{aligned}
 dE_\omega &= \hbar\omega_{\mathbf{m}} \cdot 2n_{\mathbf{m}}^{(B)}(T) \cdot d^3m & (5.68) \\
 &= \frac{2\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \cdot \underbrace{\frac{4\pi}{8}}_{\text{Raumwinkel 1. Oktant}} \cdot |m|^2 d|m| \\
 &= \frac{2\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \frac{\pi}{2} \cdot \omega^2 \frac{L^3}{c^3\pi^3} d\omega \\
 &= |V| \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \\
 &= |V| \cdot u(\omega, T) d\omega.
 \end{aligned}$$

Hier ist

$$\begin{aligned}
 u(\omega, T) &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} & (5.69) \\
 \beta &= \frac{1}{k_B T}
 \end{aligned}$$

die berühmte spektrale Verteilung der Energiedichte der Schwarzkörperstrahlung, wie sie von Max Planck im Jahr 1900 entdeckt wurde. In Abb. (5.1) ist die dimensionslose Funktion $\pi^2 c^3 \hbar^2 \beta^3 \cdot u(\omega, T) = \frac{x^3}{e^x - 1}$ aufgetragen gegen $x = \beta\hbar\omega$.

Im Experiment wird der spektrale Energiefluß $I(\omega, T)$ gemessen, wie er aus einer (infinitesimal kleinen) Öffnung des Hohlraums (5.2) in die Außenwelt abgestrahlt wird. Die Strahlungsenergie mit Frequenz zwischen ω und $\omega + d\omega$ in einem bestimmten Volumenelement $d^3r = r^2 dr d\Omega = r^2 dr \cdot \sin\vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi$ im Abstand r vom Ursprung ist gegeben zu $d^3r \cdot u(\omega, T) d\omega$. Diese propagiert mit Geschwindigkeit c in alle (!) Richtungen. Betrachte jetzt ein kleines Loch (Apertur) in einer Wand des Hohlraumes, mit Flächenelement ΔF und Normalenvektor $\mathbf{n} = \cos\vartheta \cdot \mathbf{e}_z$. Wir legen den Mittelpunkt des Flächenelements mit dem Ursprung zusammen, so dass jetzt das betrachtete strahlende Volumenelement d^3r von der Apertur mit Fläche ΔF einen Abstand r besitzt. Nur der Bruchteil $\frac{\Delta F \cos\vartheta}{4\pi r^2}$ der vom Volumenelement d^3r emittierten Strahlung kann überhaupt bei ΔF ankommen, und somit in die Außenwelt gelangen. Dann ist die gesamte Strahlungsenergie $dE_\omega = I(\omega, T) d\omega \cdot \Delta F \cdot dt$, die durch die Fläche ΔF während einer Zeit dt hindurch fließt, gegeben durch eine Integration über die Halbkugel

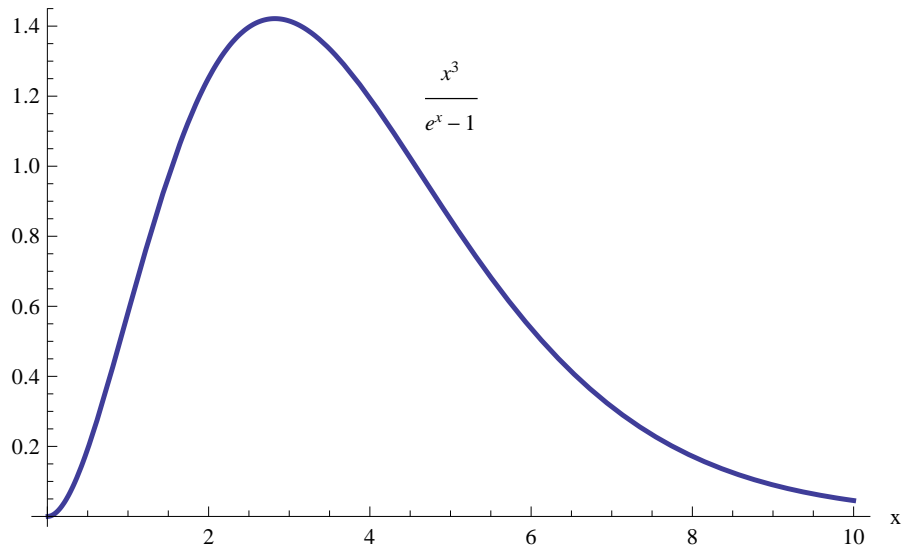


Abbildung 5.1: Die von Planck vorgeschlagene spektrale Verteilungsfunktion.

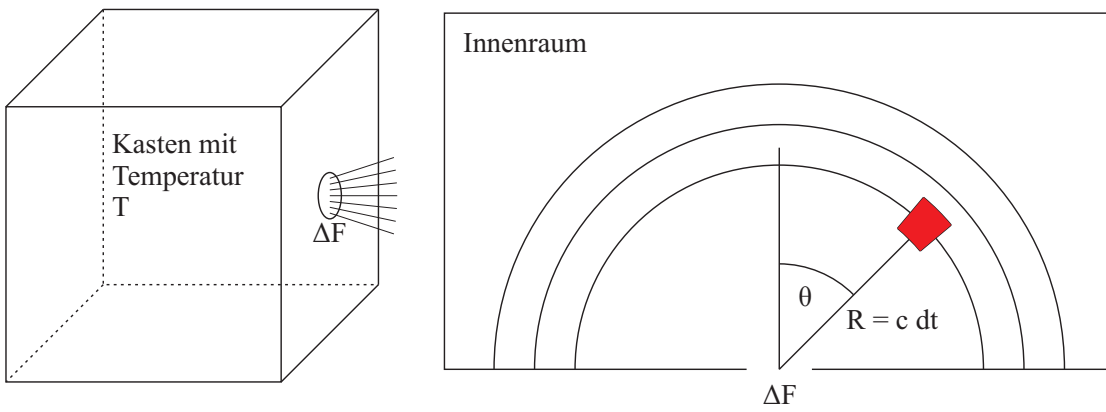


Abbildung 5.2: Hohlraum mit Apertur

gel $r_z > 0$ mit Radius $R = cdt$:

$$\begin{aligned}
 dE_\omega &= \int_0^{cdt} dr r^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{\Delta F \cos \vartheta}{4\pi r^2} \cdot u(\omega, T) d\omega & (5.70) \\
 &= \int_0^{cdt} dr \cdot \frac{1}{4\pi} \cdot \underbrace{\int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \sin \vartheta \cos \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \Delta F}_{=\pi} \cdot u(\omega, T) d\omega \\
 &= cdt \cdot \frac{\Delta F}{4} \cdot u(\omega, T) d\omega.
 \end{aligned}$$

Also folgt die in den Halbraum (Außenraum) abgestrahlte spektrale (!) Strahlungsleistung pro Aperturfläche ΔF zu

$$\frac{1}{\Delta F} \frac{dE_\omega}{dt} = I(\omega, T) d\omega = \frac{c}{4} u(\omega, T) d\omega. \quad (5.71)$$

Damit ergibt sich für den spektralen Energiefluss $I(\omega, T)$, der durch die Aperturfläche ΔF in den freien Raum abgestrahlt wird, der Wert

$$I(\omega, T) = \frac{c}{4} u(\omega, T). \quad (5.72)$$

Die gesamte Energieflussdichte der Hohlraumstrahlung folgt dann zu

$$\begin{aligned}
 I(T) &= \int_0^\infty d\omega I(\omega, T) = \frac{c}{4} \int_0^\infty d\omega u(\omega, T) & (5.73) \\
 &= \frac{1}{4\pi^2 c^2} \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \\
 &= \frac{1}{4\pi^2 c^2} \frac{\hbar}{(\beta \hbar)^4} \int_0^\infty ds \frac{s^3}{e^s - 1} \\
 &= \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} T^4.
 \end{aligned}$$

Das Integral berechnen wir (der oben vorgestellten Methode folgend) zu

$$\begin{aligned}
 \int_0^\infty ds \frac{s^3}{e^s - 1} &= \int_0^\infty ds \frac{s^3 e^{-s}}{1 - e^{-s}} & (5.74) \\
 &= \sum_{j=1}^\infty \int_0^\infty ds s^3 e^{-s \cdot j} \\
 &= \sum_{j=1}^\infty \underbrace{\frac{1}{j^4}}_{=\zeta(4)=\frac{\pi^4}{90}} \underbrace{\int_0^\infty dt t^3 e^{-t}}_{=\Gamma(4)=3!=6} \\
 &= \frac{\pi^4}{15}. & (5.75)
 \end{aligned}$$

Es folgt schließlich die Gesamtenergieflussdichte der Hohlraumstrahlung in einen Halbraum (!) zu

$$I(T) = \sigma T^4. \quad (5.76)$$

Dies ist das berühmte *Stefan-Boltzmann Strahlungsgesetz*. Die Fläche unter der Planckschen Kurve $u(\omega, T)$ wächst proportional zu T^4 .

Für kleine Frequenzen ergibt sich das aus der klassischen Physik bekannte Ergebnis von Rayleigh-Jeans

$$\begin{aligned}
 \hbar\omega &\ll k_B T & (5.77) \\
 u(\omega, T) &\rightarrow u_{RJ}(\omega, T) = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2.
 \end{aligned}$$

Die Position ω_{\max} des Maximums der Planckschen Kurve auf der Frequenzachse ergibt sich aus der Forderung

$$\lim_{x \rightarrow x_{\max}} \frac{d}{dx} \left(\frac{x^3}{e^x - 1} \right) \stackrel{!}{=} 0 \quad (5.78)$$

numerisch zu

$$x_{\max} = 2.82144. \quad (5.79)$$

Demnach ist ω_{\max} proportional zur Temperatur

$$\hbar\omega_{\max} = 2.82 \cdot k_B T. \quad (5.80)$$

Dies ist das sog. Verschiebungsgesetz der Hohlraumstrahlung, das von Wien aufgrund experimenteller Befunde postuliert wurde. Für hohe Frequenzen folgt die von Wien aufgrund empirischer Befunde hergeleitete Asymptotik

$$\begin{aligned}
 \hbar\omega &\gg k_B T & (5.81) \\
 u(\omega, T) &\rightarrow u_W(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\beta \hbar \omega}.
 \end{aligned}$$

5.2 Ideale einatomige Quantengase

Wir betrachten ein einatomiges Gas, bestehend aus einer Anzahl N von *identischen* Atomen mit Masse m_A und Spin s . Die Eigenwerte und Eigenfunktionen sind uns bereits im Kapitel 2.2 „ununterscheidbare Teilchen im Kasten“ begegnet. Man kann für den Hamilton-Operator eines nicht wechselwirkenden Systems in der sog. Besetzungszahldarstellung auch schreiben

$$\hat{H} = \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} \hat{n}_{\mathbf{m}, s_z}, \quad (5.82)$$

wobei der Operator $\hat{n}_{\mathbf{m}, s_z}$ zählt, wie oft ein Einteilchenzustand $\phi_{\mathbf{m}, s_z}(\mathbf{r})$ mit Energie-Eigenwert $\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z}$ besetzt ist.

Atome mit ganzzahligem Spin $s \in \{0, 1, 2, \dots\}$ sind Bosonen, die mit halbzahligen Spin $s \in \{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots\}$ sind Fermionen. Somit sind die Eigenwerte von $\hat{n}_{\mathbf{m}, s_z}$, die sog. Besetzungszahlen $n_{\mathbf{m}, s_z}$, für Bosonen natürliche Zahlen (Null eingeschlossen), also $n_{\mathbf{m}, s_z} \in \mathbb{N}_0 = \{0, 1, 2, 3, \dots\}$, während für Fermionen aufgrund des Pauli-Prinzips die Besetzungszahl nur den Wert Null oder Eins annehmen kann, d.h. $n_{\mathbf{m}, s_z} \in \{0, 1\}$. Der Anzahl N der Atome ist in der Besetzungsdarstellung der Teilchenzahl-Operator \hat{N} zugeordnet

$$\hat{N} = \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \hat{n}_{\mathbf{m}, s_z}. \quad (5.83)$$

Zur Berechnung der großkanonischen Zustandssumme $Z_{GK}^{(B,F)}$ für Bosonen bzw. Fermionen muss jetzt für jeden Einteilchenzustand $\phi_{\mathbf{m}, s_z}(\mathbf{r})$ mit Quantenzahl (\mathbf{m}, s_z) über alle möglichen (!) Besetzungszahlen $n_{\mathbf{m}, s_z}$ summiert werden. Dieses Problem ist uns bereits bei der Diskussion des Photonen Gases im Hohlraum begegnet, weshalb wir uns jetzt kurz fassen wollen. Unter der Annahme $\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu > 0$ folgt nun für die großkanonische Zustandssumme das Ergebnis

$$\begin{aligned} Z_{GK}^{(B)} &= \text{Tr} \left[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right] = \sum_{\{n_{\mathbf{m}, s_z}\}} \exp \left[-\beta \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} (\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu) \hat{n}_{\mathbf{m}, s_z} \right] \\ &= \prod_{-s \leq s_z \leq s} \prod_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \left[\sum_{n_{\mathbf{m}, s_z}=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu) n_{\mathbf{m}, s_z}} \right] = \prod_{-s \leq s_z \leq s} \prod_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu)}} \end{aligned} \quad (5.84)$$

$$\begin{aligned}
 Z_{GK}^{(F)} &= \text{Tr} \left[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right] = \sum_{\{n_{\mathbf{m},s_z}\}} \exp \left[-\beta \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} (\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu) \hat{n}_{\mathbf{m},s_z} \right] \quad (5.85) \\
 &= \prod_{-s \leq s_z \leq s} \prod_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \left[\sum_{n_{\mathbf{m},s_z} \in \{0,1\}} e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu) n_{\mathbf{m},s_z}} \right] = \prod_{-s \leq s_z \leq s} \prod_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right).
 \end{aligned}$$

Aus der Kenntnis von $Z_{GK}^{(B,F)}$ ergibt sich das großkanonische Potential $\Omega^{(B,F)}$ zu

$$\Omega^{(B,F)} = -k_B T \ln Z_{GK}^{(B,F)} = \pm k_B T \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \ln \left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right). \quad (5.86)$$

Das obere Vorzeichen gilt hier für Bosonen, das untere für Fermionen. Wir berechnen als nächstes die mittleren Besetzungszahlen $\langle \hat{n}_{\mathbf{m},s_z} \rangle_{GK}$ für Bosonen bzw. für Fermionen.

Thermische Besetzungszahl für Bosonen. Die Wahrscheinlichkeit $p_{\mathbf{m},s_z}^{(B)}(n)$ dafür, dass z.B. ein Einteilchenzustand $\phi_{\mathbf{m},s_z}(\mathbf{r})$ mit Energie-Eigenwert $\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}$ in einem Bose-Gas genau n -fach besetzt ist, ergibt sich aus dem Boltzmann-Faktor zu

$$p_{\mathbf{m},s_z}^{(B)}(n) = \frac{\left[e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right]^n}{\sum_{n'=0}^{\infty} \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right]^{n'}} = \left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right] \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right]^n. \quad (5.87)$$

Somit folgt für Bosonen als thermische Besetzungszahl für den Einteilchenzustand $\phi_{\mathbf{m},s_z}(\mathbf{r})$ der Erwartungswert

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{n}_{\mathbf{m},s_z} \rangle_{GK} &= \sum_{n'=0}^{\infty} p_{\mathbf{m},s_z}^{(B)}(n') n' \quad (5.88) \\
 &= \left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right] \sum_{n'=0}^{\infty} \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right]^{n'} \cdot n' \\
 &= \left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right] \left\{ e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} + 2 \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right]^2 + 3 \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right]^3 + \dots \right\} \\
 &= e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} + \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right]^2 + \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right]^3 + \dots \\
 &= e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \sum_{n'=0}^{\infty} \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right]^{n'}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}-\mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}-\mu)}} \\
 &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}-\mu)} - 1} \equiv n_{\mathbf{m},s_z}^{(B)}.
 \end{aligned}$$

Die Funktion $n_{\mathbf{m},s_z}^{(B)}$ heißt Bose-Verteilungsfunktion.

Thermische Besetzungszahl für Fermionen. Die Wahrscheinlichkeit $p_{\mathbf{m},s_z}^{(F)}(n)$ dafür, dass z.B. ein Einteilchenzustand $\phi_{\mathbf{m},s_z}(\mathbf{r})$ mit Energie-Eigenwert $\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}$ in einem Fermi-Gas genau n -fach besetzt ist, ergibt sich aus dem Boltzmann-Faktor zu

$$\begin{aligned}
 n &\in \{0, 1\} & (5.89) \\
 p_{\mathbf{m},s_z}^{(F)}(n) &= \frac{\left[e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}-\mu)} \right]^n}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}-\mu)}}.
 \end{aligned}$$

Somit folgt für Fermionen als thermische Besetzungszahl für den Einteilchenzustand $\phi_{\mathbf{m},s_z}(\mathbf{r})$ der Erwartungswert

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{n}_{\mathbf{m},s_z} \rangle_{GK} &= \sum_{n' \in \{0,1\}} p_{\mathbf{m},s_z}^{(F)}(n') n' & (5.90) \\
 &= \frac{1}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}-\mu)}} \sum_{n' \in \{0,1\}} \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}-\mu)} \right]^{n'} \cdot n' \\
 &= \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}-\mu)}} \\
 &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}-\mu)} + 1} \equiv n_{\mathbf{m},s_z}^{(F)}.
 \end{aligned}$$

Die Funktion $n_{\mathbf{m},s_z}^{(F)}$ heißt Fermi-Verteilungsfunktion.

5.2.1 Teilchenzahl, Energie und Entropie für ideale Quantengase

Der thermischen Erwartungswert N der Teilchenzahl für ein Bose- bzw. Fermi-Gas ist

$$N = \langle \hat{N} \rangle_{GK} = \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} n_{\mathbf{m},s_z}^{(B,F)} = \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}-\mu)} \pm 1} = -\frac{\partial \Omega^{(B,F)}}{\partial \mu}. \quad (5.91)$$

Für den Erwartungswert des Hamilton-Operators folgt

$$E = \langle \hat{H} \rangle_{GK} = \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} \langle \hat{n}_{\mathbf{m}, s_z} \rangle = \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} n_{\mathbf{m}, s_z}^{(B,F)}. \quad (5.92)$$

Im idealen Gas trägt jedes Atom mit Quantenzahlen (\mathbf{m}, s_z) zur Energie einen Wert $\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z}$ bei. Die Entropie S folgt gemäß

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} \quad (5.93)$$

aus dem großkanonischen Potential Ω :

$$\begin{aligned} S^{(B,F)} &= -\frac{\partial \Omega^{(B,F)}}{\partial T} \\ &= k_B \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \left[\mp \ln \left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu)} \right) + \frac{\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu}{k_B T} \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu)}}{1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu)}} \right] \\ &= k_B \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \left[\mp \ln \left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu)} \right) + n_{\mathbf{m}, s_z}^{(B,F)} \frac{\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu}{k_B T} \right]. \end{aligned} \quad (5.94)$$

Wir zeigen nun, dass die Entropie durch die mittleren Besetzungszahlen $n_{\mathbf{m}, s_z}^{(B,F)}$ allein dargestellt werden kann. Dazu beobachten wir

$$\begin{aligned} \frac{1}{1 + n_{\mathbf{m}, s_z}^{(B)}} &= \frac{1}{1 + \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu)} - 1}} = 1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu)} \\ \frac{1}{1 - n_{\mathbf{m}, s_z}^{(F)}} &= 1 + \frac{1}{1 - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu)} + 1}} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu)}. \end{aligned} \quad (5.95)$$

Wir schreiben für Bosonen

$$\frac{\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu}{k_B T} = -\ln \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu)} \right] = -\ln \left(1 - \frac{1}{1 + n_{\mathbf{m}, s_z}^{(B)}} \right) = -\ln \left(\frac{n_{\mathbf{m}, s_z}^{(B)}}{1 + n_{\mathbf{m}, s_z}^{(B)}} \right), \quad (5.96)$$

und entsprechend für Fermionen

$$\frac{\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu}{k_B T} = -\ln \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu)} \right] = -\ln \left[\frac{1}{1 - n_{\mathbf{m}, s_z}^{(F)}} - 1 \right] = -\ln \left[\frac{n_{\mathbf{m}, s_z}^{(F)}}{1 - n_{\mathbf{m}, s_z}^{(F)}} \right]. \quad (5.97)$$

Also ist die Entropie des idealen Bose-Gases gegeben zu

$$\begin{aligned}
 S^{(B)} &= k_B \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \left[-\ln \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right) + n_{\mathbf{m},s_z}^{(B)} \cdot \frac{\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu}{k_B T} \right] \quad (5.98) \\
 &= k_B \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \left[-\ln \left(\frac{1}{1 + n_{\mathbf{m},s_z}^{(B)}} \right) - n_{\mathbf{m},s_z}^{(B)} \ln \left(\frac{n_{\mathbf{m},s_z}^{(B)}}{1 + n_{\mathbf{m},s_z}^{(B)}} \right) \right] \\
 &= k_B \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \left[(1 + n_{\mathbf{m},s_z}^{(B)}) \ln(1 + n_{\mathbf{m},s_z}^{(B)}) - n_{\mathbf{m},s_z}^{(B)} \ln(n_{\mathbf{m},s_z}^{(B)}) \right].
 \end{aligned}$$

Ein entsprechender Ausdruck folgt für die Entropie des idealen Fermi-Gases:

$$\begin{aligned}
 S^{(F)} &= k_B \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \left[\ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right) + n_{\mathbf{m},s_z}^{(F)} \frac{\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu}{k_B T} \right] \quad (5.99) \\
 &= k_B \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \left[\ln \left(\frac{1}{1 - n_{\mathbf{m},s_z}^{(F)}} \right) - n_{\mathbf{m},s_z}^{(F)} \ln \left(\frac{n_{\mathbf{m},s_z}^{(F)}}{1 - n_{\mathbf{m},s_z}^{(F)}} \right) \right] \\
 &= -k_B \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \left[(1 - n_{\mathbf{m},s_z}^{(F)}) \ln(1 - n_{\mathbf{m},s_z}^{(F)}) + n_{\mathbf{m},s_z}^{(F)} \ln(n_{\mathbf{m},s_z}^{(F)}) \right].
 \end{aligned}$$

5.2.2 Korrektur zum klassischen Grenzfall

Für hohe Temperaturen darf man annehmen, dass die thermische Besetzungszahl $n_{\mathbf{m},s_z}^{(B,F)}$ klein gegen 1 ist, d.h. $e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \gg 1$ für alle Sätze von Quantenzahlen (\mathbf{m}, s_z) . Dann gilt für genügend hohe Temperaturen die Reihenentwicklung

$$\begin{aligned}
 \Omega^{(B,F)} &= \pm k_B T \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \ln \left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right) \quad (5.100) \\
 &= -k_B T \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \left(e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \pm \frac{1}{2} \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} \right]^2 - \dots \right).
 \end{aligned}$$

Der Einfachheit halber betrachten wir ein bzgl. des Spin der Teilchen entartetes System:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{\mathbf{m},s_z} &= \frac{\hbar^2}{2m_A} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 |\mathbf{m}|^2 \quad (5.101) \\
 |\mathbf{m}|^2 &= m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 \\
 m_a &\in \mathbb{N} \text{ für } a \in \{x, y, z\}.
 \end{aligned}$$

Im thermodynamischen Limes ersetzen wir die Summation über die Quantenzahlen $\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3$ durch ein Integral. Wir erhalten

$$\begin{aligned}\Omega^{(B,F)} &= -k_B T \cdot (2s+1) \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{8} \int_0^\infty dk k^2 \left[e^{-\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_A} - \mu\right)} \pm \frac{1}{2} e^{-2\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_A} - \mu\right)} \right] \quad (5.102) \\ &= -(k_B T)^{\frac{5}{2}} |V| (2s+1) \left(\frac{m_A}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(e^{\beta\mu} \pm \frac{e^{2\beta\mu}}{4\sqrt{2}} + \dots \right).\end{aligned}$$

Die Teilchenzahl (jetzt bei hohen Temperaturen) folgt hieraus zu

$$N = -\frac{\partial \Omega^{(B,F)}}{\partial \mu} = |V| (2s+1) \left(\frac{k_B T \cdot m_A}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(e^{\beta\mu} \pm \frac{e^{2\beta\mu}}{2\sqrt{2}} + \dots \right). \quad (5.103)$$

Mit der thermischen de-Broglie Wellenlänge

$$\begin{aligned}\lambda_T &= \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_A \cdot k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.104) \\ &= \left(\frac{h^2}{2\pi \cdot m_A \cdot k_B T}\right)^{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

schreiben wir dies um zu

$$N = |V| \frac{2s+1}{\lambda_T^3} \left(e^{\beta\mu} \pm \frac{e^{2\beta\mu}}{2\sqrt{2}} + \dots \right). \quad (5.105)$$

Damit

$$\begin{aligned}P|V| &= -\Omega^{(B,F)} = (k_B T) \cdot N \cdot \frac{e^{\beta\mu} \pm \frac{e^{2\beta\mu}}{4\sqrt{2}} + \dots}{e^{\beta\mu} \pm \frac{e^{2\beta\mu}}{2\sqrt{2}}} \quad (5.106) \\ &= k_B T \cdot N \cdot \frac{1 \pm \frac{e^{\beta\mu}}{4\sqrt{2}}}{1 \pm \frac{e^{\beta\mu}}{2\sqrt{2}}}.\end{aligned}$$

Aus der Sackur-Tetrode Gleichung wissen wir, dass das chemische Potential μ eines idealen Gases für genügend hohe Temperatur negativ ist, d.h.

$$e^{\beta\mu} \ll 1. \quad (5.107)$$

Somit folgt dann

$$\frac{1 \pm \frac{e^{\beta\mu}}{4\sqrt{2}}}{1 \pm \frac{e^{\beta\mu}}{2\sqrt{2}}} = 1 \mp \frac{e^{\beta\mu}}{4\sqrt{2}} + \dots \quad (5.108)$$

Schließlich

$$P|V| = k_B T \cdot N \cdot \left(1 \mp \frac{e^{\beta\mu}}{4\sqrt{2}} + \dots \right). \quad (5.109)$$

Der zweite Term in der Klammer liefert eine Korrektur zur thermischen Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases aufgrund der Quantenstatistik. Für Bosonen ist der Druck demnach *kleiner* als beim klassischen idealen Gas, für Fermionen hingegen ist der Druck *größer*. Die Korrekturen am klassischen idealen Gasgesetz rühren von quantenmechanischen Effekten her, u.z. vom Pauli-Prinzip.

Die kalorische Zustandsgleichung folgt als Erwartungswert des Hamilton-Operators. Die entsprechenden Integrationen können wir uns jedoch sparen, wenn wir den Virial-Satz (2.137) verwenden:

$$E = \frac{3}{2} P|V| = \frac{3}{2} k_B T \cdot N \cdot \left(1 \mp \frac{e^{\beta\mu}}{4\sqrt{2}} + \dots \right). \quad (5.110)$$

5.2.3 Fluktuationen der Besetzungszahl im Quantengas

Wir betrachten noch die Schwankungsquadrate der Besetzungszahlen $\langle \hat{n}_{\mathbf{m},s_z} \rangle_{GK}$ im Bose-Gas und im Fermi-Gas. Allgemein gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega}{\partial \varepsilon_{\mathbf{m},s_z}} &= \langle \hat{n}_{\mathbf{m},s_z} \rangle_{GK} \\ -k_B T \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \varepsilon_{\mathbf{m},s_z}^2} &= \langle \hat{n}_{\mathbf{m},s_z}^2 \rangle_{GK} - \langle \hat{n}_{\mathbf{m},s_z} \rangle_{GK}^2. \end{aligned} \quad (5.111)$$

Demnach ist das Schwankungsquadrat der Besetzungszahl $\langle \hat{n}_{\mathbf{m},s_z} \rangle$ im Bose-Gas gegeben zu

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_{\mathbf{m},s_z}^2 \rangle_{GK} - \langle \hat{n}_{\mathbf{m},s_z} \rangle_{GK}^2 &= -k_B T \frac{\partial^2 \Omega^{(B)}}{\partial \varepsilon_{\mathbf{m},s_z}^2} \\ &= -k_B T \frac{\partial n_{\mathbf{m},s_z}^{(B)}}{\partial \varepsilon_{\mathbf{m},s_z}} \\ &= n_{\mathbf{m},s_z}^{(B)} \left(1 + n_{\mathbf{m},s_z}^{(B)} \right). \end{aligned} \quad (5.112)$$

Je größer die Anzahl an Bosonen im Zustand $\phi_{\mathbf{m},s_z}$, desto größer das Schwankungsquadrat.

Das Schwankungsquadrat der Besetzungszahl $\langle \hat{n}_{\mathbf{m},s_z} \rangle$ im Fermi-Gas ist dagegen immer eine kleine Größe

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_{\mathbf{m},s_z}^2 \rangle_{GK} - \langle \hat{n}_{\mathbf{m},s_z} \rangle_{GK}^2 &= -k_B T \frac{\partial^2 \Omega^{(F)}}{\partial \varepsilon_{\mathbf{m},s_z}^2} \\ &= -k_B T \frac{\partial n_{\mathbf{m},s_z}^{(F)}}{\partial \varepsilon_{\mathbf{m},s_z}} \\ &= n_{\mathbf{m},s_z}^{(F)} (1 - n_{\mathbf{m},s_z}^{(F)}). \end{aligned} \quad (5.113)$$

5.3 Das ideale Bose-Gas

Wir betrachten ein Bose Gas bestehend aus einer fixen Anzahl N von Atomen der Masse m_A mit Spin $s = 0$. In einem Kasten mit Volumen $|V| = L^3$ nimmt die kinetische Energie eines einzelnen Atoms dann die folgenden Werte an

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mathbf{m}} &= \frac{\hbar^2}{2m_A} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) \\ m_a &\in \mathbb{N} \text{ für } a \in \{x, y, z\}. \end{aligned} \quad (5.114)$$

Bei genügend hohen Temperaturen geht das Bose-Gas in ein ideales klassisches Gas über. Insbesondere ist das chemische Potential μ eines Bose-Gases bei hohen Temperaturen *negativ*, vergl. (3.210). Allgemein ergibt sich die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potential $\mu(T)$ der Atome im Kasten aus der Forderung

$$\begin{aligned} N &\stackrel{!}{=} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}} - \mu)} - 1} \\ \beta &= \frac{1}{k_B T}. \end{aligned} \quad (5.115)$$

Damit dieser Ausdruck Sinn macht, ist zu fordern

$$\mu(T) < \min_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \varepsilon_{\mathbf{m}} \equiv \varepsilon_{\mathbf{m}_0}. \quad (5.116)$$

In der von uns betrachteten Kastengeometrie gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_0 &= (1, 1, 1) \\ \varepsilon_{\mathbf{m}_0} &= \frac{\hbar^2}{2m_A} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \times 3. \end{aligned} \quad (5.117)$$

5 Ideale Quantengase

Für $L \rightarrow \infty$ ist $\varepsilon_{\mathbf{m}_0} = 0$, demnach gilt $\mu \leq 0$ im thermodynamischen Limes.

Sei T_0 eine *kritische* Temperatur, so dass gilt

$$\mu(T) < 0 \text{ für } T > T_0 \quad (5.118)$$

$$\lim_{T \rightarrow T_0^+} \mu(T) = 0.$$

Dann gilt für $\beta_0 = \frac{1}{k_B T_0}$ die Bestimmungsgleichung

$$N \stackrel{!}{=} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta_0 \varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1}. \quad (5.119)$$

Wie bereits mehrfach erfolgreich erprobt approximieren wir die Summe durch ein Integral:

$$\begin{aligned} N &= \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3 m \frac{1}{e^{\beta_0 \varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1} \\ &= \frac{4\pi}{8} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \int_0^\infty dk k^2 \frac{1}{\exp\left(\beta_0 \frac{\hbar^2 k^2}{2m_A}\right) - 1}. \end{aligned} \quad (5.120)$$

Die Substitution

$$s = \beta_0 \frac{\hbar^2 k^2}{2m_A} \quad (5.121)$$

liefert

$$\begin{aligned} k &= \sqrt{s} \cdot \sqrt{\frac{2m_A k_B T_0}{\hbar^2}} \\ dk &= \frac{ds}{2\sqrt{s}} \cdot \sqrt{\frac{2m_A k_B T_0}{\hbar^2}} \\ dk k^2 &= \frac{ds}{2\sqrt{s}} \cdot \sqrt{\frac{2m_A k_B T_0}{\hbar^2}} \cdot \left(\sqrt{s} \cdot \sqrt{\frac{2m_A k_B T_0}{\hbar^2}}\right)^2 \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{2m_A k_B T_0}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} ds s^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (5.122)$$

Also folgt für vorgegebene Teilchenzahl N im Volumen $|V| = L^3$ eine Bestimmungsgleichung für die gesuchte kritische Temperatur T_0 zu

$$N = \frac{4\pi}{8} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \frac{1}{2} \left(\frac{2m_A k_B T_0}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty ds \frac{s^{\frac{1}{2}}}{e^s - 1}. \quad (5.123)$$

Das Integral lässt sich wieder mit Hilfe der Riemannschen Zetafunktion und der Gammafunktion explizit berechnen:

$$\begin{aligned}
 \int_0^\infty ds \frac{s^{\frac{1}{2}}}{e^s - 1} &= \int_0^\infty ds \frac{s^{\frac{1}{2}} e^{-s}}{1 - e^{-s}} & (5.124) \\
 &= \sum_{j=1}^\infty \int_0^\infty ds s^{\frac{1}{2}} e^{-s \cdot j} \\
 &\stackrel{t=s \cdot j}{=} \sum_{j=1}^\infty \underbrace{\frac{1}{j^{\frac{3}{2}}}}_{\approx 2.6124} \underbrace{\int_0^\infty dt t^{\frac{1}{2}} e^{-t}}_{=\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}} \\
 &= \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \frac{\sqrt{\pi}}{2}.
 \end{aligned}$$

Also folgt mit $|V| = L^3$ und der thermischen de Broglie Wellenlänge λ_T , siehe (5.104), das Ergebnis

$$\begin{aligned}
 \frac{N}{|V|} &= \frac{4\pi}{8} \left(\frac{1}{\pi}\right)^3 \frac{1}{2} \left(4\pi \frac{m_A k_B T_0}{2\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \frac{\sqrt{\pi}}{2} & (5.125) \\
 &= \frac{(4\pi)^{\frac{3}{2}}}{8\pi^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{m_A k_B T_0}{2\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \\
 &= \left(\frac{m_A k_B T_0}{2\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \\
 &= \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \frac{1}{\lambda_{T_0}^3}.
 \end{aligned}$$

Demnach hängt die kritische Temperatur T_0 , bei der das chemische Potential den Wert Null annimmt, von der Teilchendichte $\frac{N}{|V|}$ ab wie folgt:

$$k_B T_0 = \frac{2\pi}{\underbrace{\left[\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right]^{\frac{2}{3}}}_{=3.3125}} \times \frac{\hbar^2}{m_A} \left(\frac{N}{|V|}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (5.126)$$

Bei einer gegebenen (fixen) Teilchendichte $\frac{N}{|V|}$ lässt sich, beginnend bei hohen Temperaturen T und negativem chemischen Potential $\mu(T) < 0$, dann die Temperatur absenken, bis schließlich der kritische Wert $T = T_0$ erreicht wird, bei dem das chemische Potential den Wert $\mu(T_0) = 0$ annimmt.

Zu klären bleibt, was im Temperaturbereich $T < T_0$ geschieht. Dazu betrachten wir die Ausgangsgleichung (5.115). Wir erkennen, dass für $\mu(T) = 0$ die Besetzungszahl $n_{\mathbf{m}_0, s_z}^{(B)}$ im Grundzustand $\mathbf{m}_0 = (1, 1, 1)$ mit Einteilchenenergie $\varepsilon_{\mathbf{m}_0}$ *makroskopisch* große Werte proportional zur Teilchenzahl annimmt. Das heißt, die Summe $\sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} n_{\mathbf{m}, s_z}^{(B)}$ über die Quantenzahlen \mathbf{m} in Gl.(5.115) muss sorgfältiger berechnet werden! Für eine makroskopisch große Besetzungszahl $n_{\mathbf{m}_0, s_z}^{(B)} \gg 1$ des Grundzustands \mathbf{m}_0 im Temperaturbereich $0 \leq T < T_0$ kann der Wert der Summe nicht einfach durch das Integral $\int_{\mathbf{m} \in \mathbb{R}_+^3} d^3 m n_{\mathbf{m}, s_z}^{(B)}$ approximiert werden, da der Beitrag des Grundzustands \mathbf{m}_0 zur Summe sonst nicht richtig berücksichtigt wird.

Wir schreiben deshalb im betreffenden Temperaturintervall

$$\begin{aligned}
 0 &\leq T < T_0 & (5.127) \\
 \mu(T) &= 0 \\
 N &= N_0 + N_{>} \\
 N_{>} &= \sum_{\substack{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3 \\ \varepsilon_{\mathbf{m}} > \varepsilon_{\mathbf{m}_0}}} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1} \\
 N_0 &= N - N_{>}.
 \end{aligned}$$

Hier ist $N_{>} = N_{>}(T)$ die Anzahl der Atome mit Energie $\varepsilon_{\mathbf{m}} > \varepsilon_{\mathbf{m}_0}$, während $N_0 = N_0(T)$ die Anzahl der Atome im Grundzustand $\mathbf{m}_0 = (1, 1, 1)$ ist. Da die Besetzungszahlen für die *angeregten* Atome mit $\mathbf{m} \neq \mathbf{m}_0$ lediglich $o(1)$ sind, dürfen wir für $0 \leq T < T_0$ ohne wesentlichen Fehler die Summe $N_{>}$ wieder durch ein Integral approximieren:

$$\begin{aligned}
 0 &\leq T < T_0 & (5.128) \\
 N_{>} &= \sum_{\substack{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3 \\ \varepsilon_{\mathbf{m}} > \varepsilon_{\mathbf{m}_0}}} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1} \\
 &= \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3 m \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1}.
 \end{aligned}$$

Die Rechnung für $N_{>}$ ist gleichlautend mit derjenigen für $T = T_0$, wie wir sie in

(5.125) bereits durchgeführt haben. Somit

$$\begin{aligned}
 0 &\leq T < T_0 & (5.129) \\
 N_{>}(T) &= \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \frac{|V|}{\lambda_T^3} \\
 &= \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \frac{|V|}{\lambda_{T_0}^3} \frac{\lambda_{T_0}^3}{\lambda_T^3} \\
 &= N \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}.
 \end{aligned}$$

Demnach ist die Anzahl N_0 der Teilchen im Grundzustand \mathbf{m}_0 bei der selben Temperatur T gegeben durch die komplementäre Teilchenzahl

$$\begin{aligned}
 0 &\leq T < T_0 & (5.130) \\
 N_0(T) &= N - N_{>}(T) = N \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}\right].
 \end{aligned}$$

Die Anzahl N_0 der Bose Atome im Grundzustand nimmt also zu wenn die Temperatur abnimmt. Diesen Vorgang bezeichnet man als *Bose-Einstein-Kondensation*. Bei $T = 0$ befinden sich dann alle Atome im Grundzustand.

Im Temperaturintervall $0 \leq T < T_0$ tragen die Teilchen im Grundzustand \mathbf{m}_0 zur gesamten Energie E des Systems (im thermodynamischen Limes) nicht bei:

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_{\substack{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3 \\ \varepsilon_{\mathbf{m}} > \varepsilon_{\mathbf{m}_0}}} \frac{\varepsilon_{\mathbf{m}}}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1} & (5.131) \\
 &= \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3 m \frac{\varepsilon_{\mathbf{m}}}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1} \\
 &= \frac{4\pi}{8} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \int_0^\infty dk k^2 \frac{\frac{\hbar^2 k^2}{2m_A}}{\exp\left(\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m_A}\right) - 1}.
 \end{aligned}$$

Die Substitution

$$s = \beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m_A} \quad (5.132)$$

liefert

$$\begin{aligned}
 k &= \sqrt{s} \cdot \sqrt{\frac{2m_A k_B T}{\hbar^2}} & (5.133) \\
 dk &= \frac{ds}{2\sqrt{s}} \cdot \sqrt{\frac{2m_A k_B T}{\hbar^2}} \\
 dk k^4 &= \frac{ds}{2\sqrt{s}} \cdot \sqrt{\frac{2m_A k_B T}{\hbar^2}} \cdot \left(\sqrt{s} \cdot \sqrt{\frac{2m_A k_B T}{\hbar^2}} \right)^4 \\
 &= \frac{1}{2} \left(\frac{2m_A k_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{5}{2}} ds s^{\frac{3}{2}}.
 \end{aligned}$$

Also

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{4\pi}{8} \left(\frac{L}{\pi} \right)^3 \frac{\hbar^2}{2m_A} \int_0^\infty dk \frac{k^4}{\exp\left(\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m_A}\right) - 1} & (5.134) \\
 &= \frac{4\pi}{8} \left(\frac{L}{\pi} \right)^3 \frac{\hbar^2}{2m_A} \frac{1}{2} \left(\frac{2m_A k_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{5}{2}} \int_0^\infty ds \frac{s^{\frac{3}{2}}}{e^s - 1}.
 \end{aligned}$$

Wir berechnen

$$\begin{aligned}
 \int_0^\infty ds \frac{s^{\frac{3}{2}}}{e^s - 1} &= \int_0^\infty ds \frac{s^{\frac{3}{2}} e^{-s}}{1 - e^{-s}} & (5.135) \\
 &= \sum_{j=1}^\infty \int_0^\infty ds s^{\frac{3}{2}} e^{-s \cdot j} \\
 &\stackrel{t=s \cdot j}{=} \underbrace{\sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^{\frac{5}{2}}}}_{\zeta\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1.3415} \underbrace{\int_0^\infty dt t^{\frac{3}{2}} e^{-t}}_{= \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4} \sqrt{\pi}}.
 \end{aligned}$$

Folglich gilt für $T \leq T_0$

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A k_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} k_B T \cdot \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) & (5.136) \\
 &= \frac{|V|}{4\pi^2} \left(4\pi \frac{m_A k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} k_B T \cdot \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \\
 &= \frac{3}{16} \frac{|V|}{(\pi)^{\frac{3}{2}}} (4\pi)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m_A k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} k_B T \cdot \zeta\left(\frac{5}{2}\right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{3}{2} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \frac{|V|}{\lambda_T^3} k_B T \\
 &= \frac{3}{2} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right) |V| \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \lambda_{T_0}^3}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \lambda_{T_0}^3 \lambda_T^3} k_B T.
 \end{aligned}$$

Aber es gilt laut Definition der kritischen Temperatur T_0 , siehe (5.125), die Relation

$$\frac{|V| \zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{\lambda_{T_0}^3} = N. \quad (5.137)$$

Demnach

$$\begin{aligned}
 0 &\leq T < T_0 & (5.138) \\
 E &= \frac{3}{2} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N \frac{\lambda_{T_0}^3}{\lambda_T^3} k_B T \\
 &= \frac{3}{2} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} k_B T \\
 &= \underbrace{\frac{3}{2} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}}_{\approx 0.770} N k_B T_0 \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}} \\
 &= 0.770 \cdot N k_B T_0 \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}.
 \end{aligned}$$

Für den Druck P erhalten wir unter Verwendung des Virialsatzes (2.137) und unter Beachtung von (5.137) das Ergebnis

$$\begin{aligned}
 0 &\leq T < T_0 & (5.139) \\
 P &= \frac{2}{3} \frac{E}{|V|} = \frac{2}{3} \frac{3}{2} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \frac{N}{|V|} \cdot \frac{\lambda_{T_0}^3}{\lambda_T^3} \cdot k_B T \\
 &= \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \\
 &= \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \frac{k_B T}{\lambda_{T_0}^3} \frac{\lambda_{T_0}^3}{\lambda_T^3} \\
 &= \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \frac{k_B T_0}{\lambda_{T_0}^3} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}.
 \end{aligned}$$

5 Ideale Quantengase

Der Druck steigt demnach proportional zu $T^{\frac{5}{2}}$ an. Erstaunlicherweise ist der Druck des idealen Bose Gases im Intervall $0 \leq T < T_0$ jedoch unabhängig von der Dichte $\frac{N}{|V|}$! Das System setzt einer Volumenverringerng keinen Widerstand entgegen. Bei einer Volumenverringerng werden einfach mehr Teilchen in den Grundzustand gedrängt.

Die Wärmekapazität C_V des idealen Bose Gases bei tiefen Temperaturen ist dann gegeben zu

$$0 \leq T < T_0 \quad (5.140)$$

$$C_V(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \underbrace{1.926}_{=0.770 \times \frac{5}{2}} N k_B \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Für $T = T_0$ ist demnach die Wärmekapazität des einatomigen idealen Bose Gases deutlich größer als der klassische Wert $\frac{3}{2} k_B N$, der erst für $T \gg T_0$ erreicht wird. Wie ist der Verlauf von C_V als Funktion der Temperatur für $T > T_0$? Dazu müssen wir zuerst die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials $\mu = \mu(T)$ für $T > T_0$ ermitteln. Unterhalb von T_0 ist $\mu(T) \equiv 0$, oberhalb von T_0 ist $\mu < 0$, aber $|\mu| \ll k_B T_0$ für $T - T_0 \ll T_0$. Dann schreiben wir

$$N = \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}} - \mu)} - 1} \quad (5.141)$$

$$= \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}} - \mu)} - 1} + \underbrace{\sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1} - \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1}}_{=0}$$

$$= \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1} + \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}} - \mu)} - 1} - \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1}$$

$$= \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1} + \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{m}}} (1 - e^{-\beta \mu})}{(e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}} - \mu)} - 1)(e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1)}.$$

Es gilt aber, da für $T > T_0$ keine makroskopische Besetzung von Einteilchenzuständen vorliegt:

$$T > T_0 \quad (5.142)$$

$$\sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1} = \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3 m \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1} = N \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Also erhalten wir für das chemische Potential $\mu(T)$ die Bestimmungsgleichung

$$T > T_0 \quad (5.143)$$

$$\begin{aligned} N &= N \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} + \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3m \frac{e^{\beta\varepsilon_m} (1 - e^{-\beta\mu})}{(e^{\beta(\varepsilon_m - \mu)} - 1)(e^{\beta\varepsilon_m} - 1)} \\ &= N \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{4\pi}{8} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \int_0^\infty dk k^2 \frac{\exp\left(\beta\frac{\hbar^2 k^2}{2m_A}\right) (1 - e^{-\beta\mu})}{\left[\exp\left(\beta\frac{\hbar^2 k^2}{2m_A} - \beta\mu\right) - 1\right] \left[\exp\left(\beta\frac{\hbar^2 k^2}{2m_A}\right) - 1\right]} \\ &= N \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{4\pi}{8} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \frac{1}{2} \left(\frac{2m_A k_B T_0}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty ds s^{\frac{1}{2}} \frac{e^s (1 - e^{-\beta\mu})}{(e^{s-\beta\mu} - 1)(e^s - 1)}. \end{aligned}$$

Der Hauptbeitrag zum Integral kommt aus der Umgebung $0 < s \ll 1$. Dann folgt unter Beachtung von $\mu < 0$ und $\beta|\mu| \ll 1$ für T nahe T_0 :

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty ds s^{\frac{1}{2}} \frac{e^s (1 - e^{-\beta\mu})}{(e^{s-\beta\mu} - 1)(e^s - 1)} \quad (5.144) \\ &\simeq \int_0^\infty ds \frac{\beta\mu}{(s - \beta\mu)\sqrt{s}} \\ &= \int_0^\infty ds \frac{-\beta|\mu|}{(s + \beta|\mu|)\sqrt{s}} \\ &= -\pi\sqrt{\beta|\mu|}. \end{aligned}$$

Demnach

$$\begin{aligned} N &= N \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} - \frac{4\pi}{8} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \frac{1}{2} \left(\frac{2m_A k_B T}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \pi\sqrt{\beta|\mu|} \quad (5.145) \\ &= N \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} - \frac{|V|}{4\pi} (4\pi)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m_A k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\beta|\mu|} \\ &= N \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} - 2\sqrt{\pi}|V| \frac{1}{\lambda_T^3} \sqrt{\frac{|\mu|}{k_B T}}. \end{aligned}$$

In einem Temperaturbereich knapp oberhalb T_0 ist $|\mu| = |\mu(T)|$ so klein, dass wir nähern dürfen

$$\frac{1}{\lambda_T^3} \sqrt{\frac{|\mu(T)|}{k_B T}} \simeq \frac{1}{\lambda_{T_0}^3} \sqrt{\frac{|\mu(T)|}{k_B T_0}}. \quad (5.146)$$

Also erhalten wir

$$\sqrt{\frac{|\mu(T)|}{k_B T_0}} = \frac{N \cdot \lambda_{T_0}^3}{|V|} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right]. \quad (5.147)$$

Dies formen wir unter Beachtung von (5.137) um zu

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{|\mu(T)|}{k_B T_0}} &= \frac{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{2\sqrt{\pi}} \left[\left(1 + \frac{T - T_0}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right] \\ |\mu(T)| &= \left[\frac{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{2\sqrt{\pi}} \right]^2 k_B T_0 \underbrace{\left[\left(1 + \frac{T - T_0}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right]^2}_{= \frac{9}{4} \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right)^2 + \frac{9}{8} \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right)^3 + \dots} \end{aligned} \quad (5.148)$$

Demnach strebt das chemische Potential $\mu(T)$ als Funktion der Temperatur für $T \rightarrow T_0$ quadratisch gegen Null:

$$\begin{aligned} T_0 &\leq T \\ \mu(T) &= - \left(\frac{3 \zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{2 \cdot 2\sqrt{\pi}} \right)^2 k_B T_0 \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right)^2 + \dots \\ &= -1.2219 \times k_B T_0 \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right)^2. \end{aligned} \quad (5.149)$$

Wir berechnen jetzt noch wie in der Umgebung der kritischen Temperatur T_0 die Energie E von der Temperatur T abhängt:

$$\begin{aligned} E &= E(T) = \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{\varepsilon_{\mathbf{m}}}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}} - \mu)} - 1} \\ &= \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{\varepsilon_{\mathbf{m}}}{e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1} + \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \varepsilon_{\mathbf{m}} \left[\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}} - \mu)} - 1} - \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1} \right] \\ &= \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3 m \frac{\varepsilon_{\mathbf{m}}}{e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1} + \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3 m \varepsilon_{\mathbf{m}} \left[\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}} - \mu)} - 1} - \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1} \right] \\ &= E(T, \mu = 0) + \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3 m \frac{\varepsilon_{\mathbf{m}} e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{m}}} (1 - e^{-\beta\mu})}{[e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}} - \mu)} - 1][e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1]}. \end{aligned} \quad (5.150)$$

Nahe T_0 gilt aber $|\beta\mu| \ll 1$. Also

$$\begin{aligned}
 0 &< T - T_0 \ll T_0 & (5.151) \\
 1 - e^{-\beta\mu} &= \beta\mu + o[(\beta\mu)^2] \\
 \frac{e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{m}}}(1 - e^{-\beta\mu})}{[e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}} - \mu)} - 1][e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1]} &= \frac{e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{m}}} \cdot \beta\mu}{(e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1)^2} + o[(\beta\mu)^2].
 \end{aligned}$$

Dann folgt nahe T_0

$$\begin{aligned}
 0 &< T - T_0 \ll T_0 & (5.152) \\
 E &= E(T) = E(T, \mu = 0) + \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3m \frac{\varepsilon_{\mathbf{m}} e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{m}}} \cdot \beta\mu}{(e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1)^2} + \dots \\
 &= E(T, \mu = 0) - \mu\beta \frac{\partial}{\partial\beta} \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3m \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{m}}} - 1} + \dots \\
 &= E(T, \mu = 0) - \mu \cdot \beta \frac{\partial}{\partial\beta} \left[N \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \dots \\
 &= E(T, \mu = 0) + \mu \cdot T \frac{\partial}{\partial T} \left[N \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \dots \\
 &= E(T, \mu = 0) + \frac{3}{2} \mu(T) \cdot N \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} + \dots
 \end{aligned}$$

Vor einem Faktor $\mu(T) \propto (T - T_0)^2$ ist in führender Ordnung $\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} = 1$. Also gilt für Temperaturen T nahe T_0 die asymptotische Näherung

$$\begin{aligned}
 T - T_0 &\ll T_0 & (5.153) \\
 E(T) &= \begin{cases} E(T, \mu = 0) + \frac{3}{2} N \cdot \mu(T) & \text{für } T > T_0, \\ E(T, \mu = 0) & \text{für } T < T_0 \end{cases} \\
 E(T, \mu = 0) &= \frac{3}{2} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \cdot N \cdot k_B \frac{T^{\frac{5}{2}}}{T_0^{\frac{3}{2}}}.
 \end{aligned}$$

Die Wärmekapazität $C_V(T)$ des idealen Bose-Gases hat als Funktion der Temperatur bei $T = T_0$ offensichtlich einen Knick, d.h. die Ableitung der Wärmeka-

kapazität $C_V(T)$ weist dort einen Sprung auf:

$$\begin{aligned}
 \lim_{T \rightarrow T_0^-} \frac{dC_V(T)}{dT} &= \frac{\partial^2 E(T, \mu = 0)}{\partial T^2} = \frac{45}{8} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \cdot \frac{Nk_B}{T_0} & (5.154) \\
 &= 2.8885 \cdot \frac{Nk_B}{T_0} \\
 \lim_{T \rightarrow T_0^+} \frac{dC_V(T)}{dT} &= \frac{\partial^2 E(T, \mu = 0)}{\partial T^2} + \frac{3}{2} N \frac{\partial^2 \mu(T)}{\partial T^2} \\
 &= \left[\frac{45}{8} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} - \left(\frac{3}{2} \frac{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{2\sqrt{\pi}} \right)^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot 2 \right] \frac{Nk_B}{T_0} \\
 &= -0.77726 \cdot \frac{Nk_B}{T_0}.
 \end{aligned}$$

Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei $T = T_0$ ein Phasenübergang vorliegt.

Eine numerische Rechnung bestätigt unsere analytischen Ergebnisse. Eine geeignete Bestimmungsgleichung für das chemische Potential $\mu(T)$ als Funktion der Temperatur erhalten wir durch Quotientenbildung, da die Teilchenzahl bei jeder Temperatur T (selbstverständlich!) den gleichen Wert hat. Bei der Temperatur T_0 ist $z = e^{-\beta\mu(T_0)} = 1$. Also

$$\begin{aligned}
 T &> T_0 & (5.155) \\
 1 &= \frac{N}{N} = \frac{\frac{4\pi}{8} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \frac{1}{2} \left(\frac{2m_A k_B T}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty ds \frac{s^{\frac{1}{2}}}{z \cdot e^s - 1}}{\frac{4\pi}{8} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \frac{1}{2} \left(\frac{2m_A k_B T_0}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty ds \frac{s^{\frac{1}{2}}}{e^s - 1}} \\
 &= \frac{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \frac{\sqrt{\pi}}{2}} \int_0^\infty ds \frac{s^{\frac{1}{2}}}{z \cdot e^s - 1} \\
 &= \frac{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \text{Li}\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{z}\right).
 \end{aligned}$$

Hier bezeichnet $\text{Li}(n, z)$ den sog. *Polylogarithmus*:

$$\text{Li}(n, z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j^n}. \quad (5.156)$$

Für vorgegebenes Verhältnis $\frac{T}{T_0} > 1$ berechnet man zuerst $z = e^{-\beta\mu}$ aus der Forde-

rung

$$\frac{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \text{Li}\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{z}\right) \stackrel{!}{=} 1, \quad (5.157)$$

und dann den gesuchten Wert des chemischen Potentials:

$$\begin{aligned} \frac{T}{T_0} &> 1 \\ \frac{\mu}{k_B T_0} &= -\frac{T}{T_0} \cdot \ln z. \end{aligned} \quad (5.158)$$

Ist das chemische Potential $\mu(T)$ als Funktion der Temperatur für $T > T_0$ bekannt, findet man die innere Energie des Systems durch Einsetzen:

$$\begin{aligned} T &> T_0 \\ \frac{E}{N} &= \frac{\sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{\epsilon_{\mathbf{m}}}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{m}} - \mu)} - 1}}{\sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{m}} - \mu)} - 1}} = \frac{\frac{4\pi}{8} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \frac{\hbar^2}{2m_A} \frac{1}{2} \left(\frac{2m_A k_B T}{\hbar^2}\right)^{\frac{5}{2}} \int_0^\infty ds \frac{s^{\frac{3}{2}}}{z \cdot e^s - 1}}{\frac{4\pi}{8} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \frac{1}{2} \left(\frac{2m_A k_B T}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty ds \frac{s^{\frac{1}{2}}}{z \cdot e^s - 1}} \\ &= k_B T \cdot \frac{\int_0^\infty ds \frac{s^{\frac{3}{2}}}{z \cdot e^s - 1}}{\int_0^\infty ds \frac{s^{\frac{1}{2}}}{z \cdot e^s - 1}} = k_B T_0 \cdot \frac{T}{T_0} \frac{\text{Li}\left(\frac{5}{2}, \frac{1}{z}\right)}{\text{Li}\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{z}\right)}. \end{aligned} \quad (5.159)$$

Hieraus erhalten wir durch Ableiten nach T die Wärmekapazität $C_V(T) = \left(\frac{\partial E(T)}{\partial T}\right)_{V,N}$. Der Verlauf der numerisch berechneten Kurven $E(T)$ und $C_V(T)$ ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Klar zu erkennen ist der Sprung in der Ableitung $\frac{d}{dT} C_V(T)$ bei $T = T_0$, in völliger Übereinstimmung mit unseren analytischen Resultaten.

Betrachten wir die folgende Tabelle für die Isotopen des Edelgases Helium.

Isotop	Proton	Neutron	Elektron	Gesamtspin
${}^4\text{He}$	2 mit Spin $\uparrow\downarrow$	2 mit Spin $\uparrow\downarrow$	2 mit Spin $\uparrow\downarrow$	0
${}^3\text{He}$	2 mit Spin $\uparrow\downarrow$	1 mit Spin \uparrow oder \downarrow	2 mit Spin $\uparrow\downarrow$	$\frac{1}{2}$

Der Atomkern besteht aus zwei Protonen und einem bzw. zwei Neutronen, die Elektronenhülle besteht aus zwei Elektronen im 1s Zustand. Demnach ist ${}^4\text{He}$ bei niedriger Energie ein (zusammengesetztes) Boseteilchen, während ${}^3\text{He}$ aufgrund des nicht verschwindenden Kernspins ein (zusammengesetztes) Fermion ist. Dies bedeutet unterschiedliche Statistik für ${}^4\text{He}$ - und für ${}^3\text{He}$ -Atome. Bei genügend hohen Temperaturen ist die thermische de-Broglie Wellenlänge λ_T sowohl für ${}^4\text{He}$ - als auch für ${}^3\text{He}$ -Atome sehr klein und es liegt dann jeweils ein klassisches ideales Gas vor.

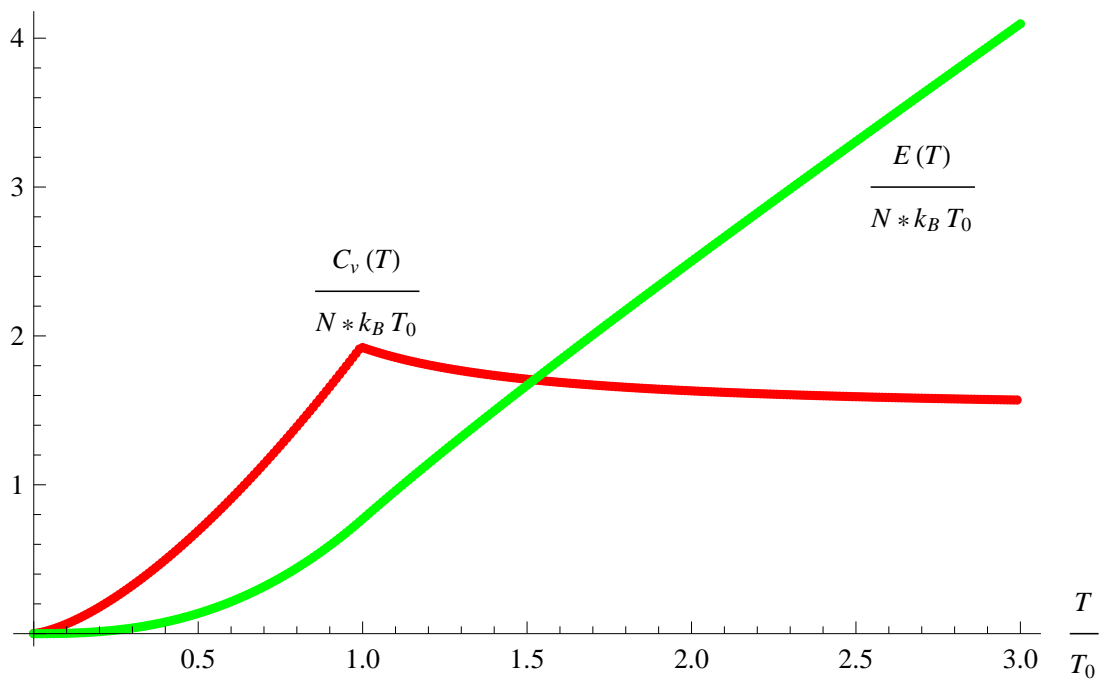


Abbildung 5.3: Temperaturabhängigkeit der inneren Energie und Wärmekapazität im Bosegas

Für ${}^4\text{He}$ gilt die Bose-Statistik. Das Auftreten der supraflüssigen Phase des ${}^4\text{He}$ bei $T = T_\lambda = 2.17 \text{ K}$ wird oft als eine Art Bose-Einstein-Kondensation gedeutet. Ein makroskopischer Anteil aller ${}^4\text{He}$ Atome besetzt für $T < T_\lambda$ denselben Quantenzustand, d.h. die Atome, die in diesen Grundzustand kondensiert sind, werden durch eine einzige *makroskopische* Wellenfunktion beschrieben. Aufgrund einer starken *Wechselwirkung* zwischen den ${}^4\text{He}$ -Atome befinden sich bei $T = 0$ allerdings nur 8% der Atome im Grundzustand, während es bei der Bose-Einstein-Kondensation des idealen Gases ja 100% sind. Die Wärmekapazität des flüssigen ${}^4\text{He}$ weist bei der kritischen Temperatur $T = T_\lambda$ eine (beidseitige) *logarithmische* Singularität auf, verhält sich also ebenfalls signifikant anders als beim idealen Bose-Gas.

Für ${}^3\text{He}$ gilt die Fermi-Dirac-Statistik, weshalb für ${}^3\text{He}$ -Atome eine Bose-Einstein-Kondensation eigentlich nicht zu erwarten ist. Dennoch beobachtet man auch bei ${}^3\text{He}$ suprafluide Eigenschaften, allerdings erst bei sehr tiefen Temperaturen unterhalb von $T_c = 2.7 \times 10^{-3} \text{ K}$. Die Erklärung für dieses Phänomen ist eine (schwache) anziehende Wechselwirkung zwischen zwei ${}^3\text{He}$ -Atomen mit *parallel* eingestelltem Spin, was (in Analogie zur BCS-Theorie der Supraleitung) zur Bildung von Cooper-Paaren mit Paarspin $S = 1$ führt. Zwei Fermionen, die sich aufgrund der Wechselwirkung zu einer Art Bose-Molekül binden, können so bei Temperaturen unterhalb der Bindungsenergie die Restriktionen des Pauli-Prinzips für Fermionen vermeiden.

5.4 Das ideale Fermi Gas

Das Fermi Gas ist ein wichtiger Bestandteil in der Theorie des flüssigen ${}^3\text{He}$, in der Theorie der Metalle und Halbleiter, in der Theorie des Atomkerns sowie der Theorie der weißen Zwerge und der Neutronensterne in der Astrophysik. Die Verteilungsfunktion für (freie) Fermionen ist

$$n_{\mathbf{m},s_z}^{(F)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} + 1}. \quad (5.160)$$

Analog zur Vorgehensweise für Bosonen berechnen wir jetzt das chemische Potential $\mu(T)$ für Fermionen aus der Forderung

$$N \stackrel{!}{=} \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} + 1} \quad (5.161)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}.$$

5 Ideale Quantengase

In Abwesenheit eines Magnetfelds sind die Einteilchen-Energieniveaus $\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}$ bzgl. des Spin $(2s + 1)$ -fach entartet

$$\begin{aligned} -s &\leq s_z \leq s & (5.162) \\ \varepsilon_{\mathbf{m},s_z} &= \varepsilon_{\mathbf{m}} = \frac{\hbar^2}{2m_A} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) \\ m_a &\in \mathbb{N} \text{ für } a \in \{x, y, z\}. \end{aligned}$$

In dem Fall erhalten wir mit einem Entartungsfaktor

$$\begin{aligned} g &= 2s + 1 & (5.163) \\ g &= 2 \text{ für } s = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

die Relation

$$N = g \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}} - \mu)} + 1}. \quad (5.164)$$

Wieder ersetzen wir (im thermodynamischen Limes) die Summation über diskrete Einteilchen-Energieniveaus $\varepsilon_{\mathbf{m}}$ durch eine Integration und erhalten

$$N = g \cdot \frac{4\pi}{8} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \int_0^\infty dk k^2 \frac{1}{\exp\left[\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_A} - \mu\right)\right] + 1}. \quad (5.165)$$

Mit $|V| = L^3$ und der Substitution

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_A} \quad (5.166)$$

folgt dann

$$N = \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}. \quad (5.167)$$

Für die Energie E des Fermi-Gases erhalten wir

$$\begin{aligned} E &= \sum_{-s \leq s_z \leq s} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{\varepsilon_{\mathbf{m},s_z}}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m},s_z} - \mu)} + 1} & (5.168) \\ &= g \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{\varepsilon_{\mathbf{m}}}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}} - \mu)} + 1} \\ &= \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}. \end{aligned}$$

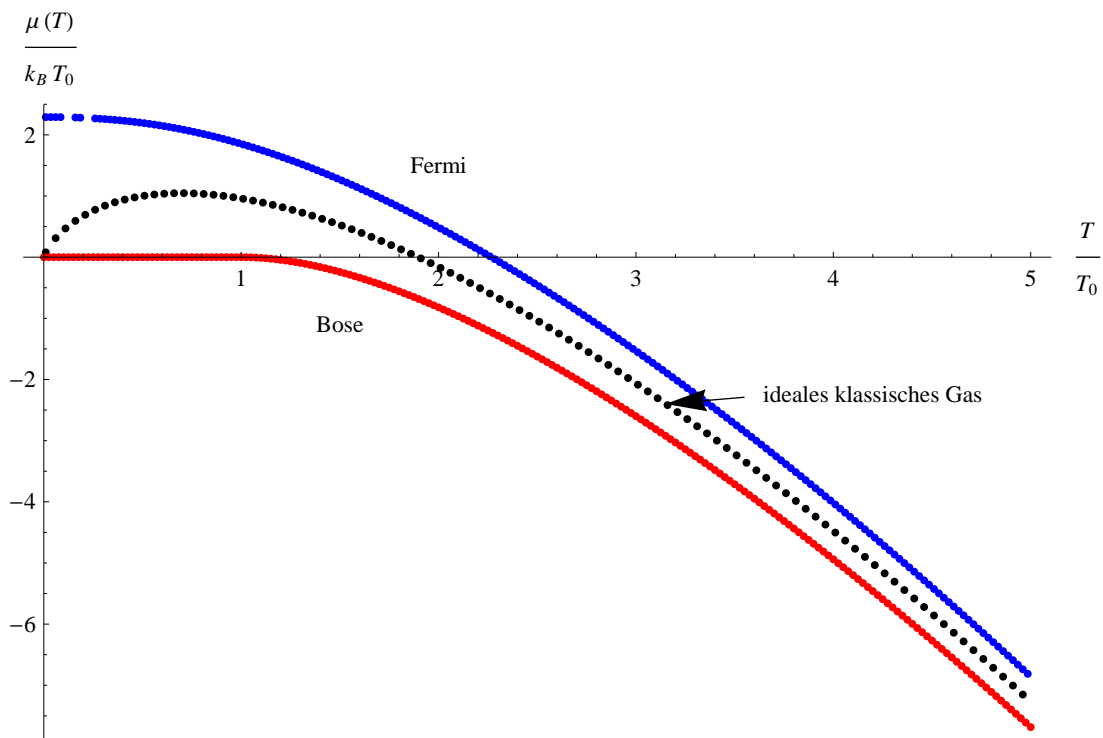


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials

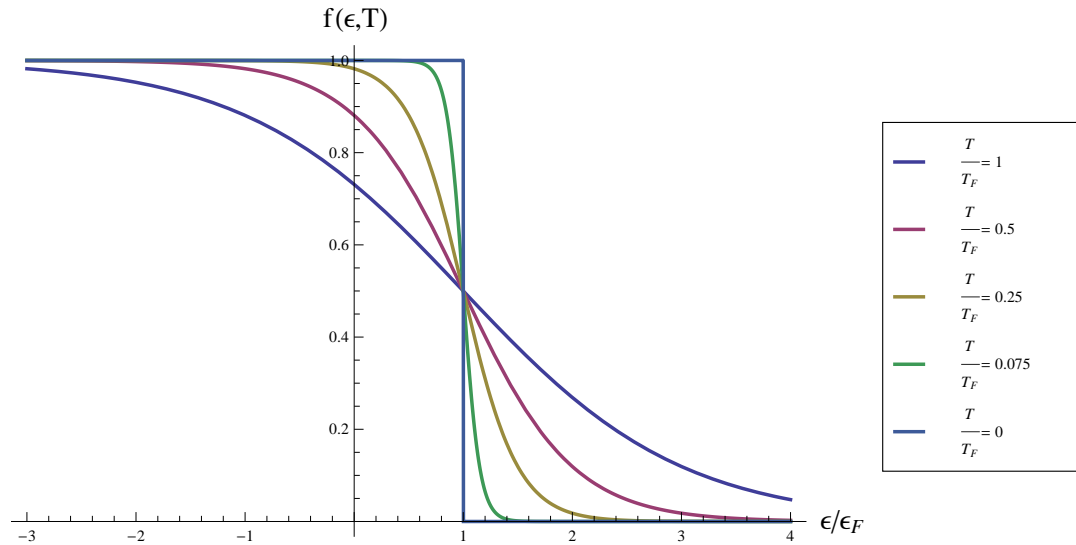


Abbildung 5.5: Fermi-Verteilungsfunktion für verschiedene Temperaturen

Für hohe Temperaturen ist $e^{-\beta\mu} \gg 1$ und das chemische Potential $\mu(T)$ des Fermi-Gases nähert sich (von oben) dem klassischen Grenzfall, siehe Abbildung 5.4. Mit sinkender Temperatur ist zwar zunächst $\mu(T) < 0$, weicht aber immer stärker vom Temperaturverlauf des chemischen Potentials für ein klassisches ideales Gas ab. Bei einer bestimmten Temperatur T_0 wird $\mu(T_0) = 0$, und für $T < T_0$ wird $\mu(T)$ positiv! Bei Annäherung an $T = 0$ geht die Fermi-Verteilungsfunktion

$$f(x, T) = \frac{1}{e^{\beta x} + 1} \quad (5.169)$$

in eine Stufenfunktion über

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(x, T) = \Theta_H(-x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x > 0, \\ \frac{1}{2} & \text{für } x = 0, \\ 1 & \text{für } x < 0. \end{cases} \quad (5.170)$$

Siehe Abbildung 5.5.

Dieses Verhalten ist anschaulich damit verknüpft, dass bei $T = 0$ alle Einteilchen-Energieniveaus besetzt sind, bis zu einer maximalen Energie ε_F , die von der Teilchenzahl N und vom Volumen $|V|$ abhängt. Diese Energie heißt die Fermi-Energie ε_F und ist positiv. Fügt man dem System ein weiteres Teilchen hinzu, muss mindestens die Fermi-Energie ε_F aufgewendet werden, d.h. das chemische Potential eines Fermi-Gases bei $T = 0$ ist gleich der Fermi-Energie

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu(T) = \varepsilon_F > 0. \quad (5.171)$$

Wir erhalten für $T \rightarrow 0$

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \lim_{T \rightarrow 0} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \\
 &= \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \\
 &= \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} (\varepsilon_F)^{\frac{3}{2}}.
 \end{aligned} \tag{5.172}$$

Somit

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu(T) = \varepsilon_F = \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m_A} \left(\frac{N}{|V|} \right)^{\frac{2}{3}}. \tag{5.173}$$

Mit

$$\varepsilon_F \equiv \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_A} \tag{5.174}$$

erhält man den Radius k_F der Fermikugel zu

$$k_F = \left(\frac{6\pi^2}{g} \frac{N}{|V|} \right)^{\frac{1}{3}}. \tag{5.175}$$

Je größer die Dichte des Fermi-Gases, desto größer der Fermi-Wellenzahlvektor k_F .

Die Energie des Systems bei $T = 0$ folgt nach dem Gesagten zu

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \lim_{T \rightarrow 0} E(T) = \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon^{\frac{3}{2}} \\
 &= \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{5} (\varepsilon_F)^{\frac{5}{2}} \\
 &= N \cdot \frac{3}{5} \varepsilon_F.
 \end{aligned} \tag{5.176}$$

Nach dem Virialsatz ist der Druck P gegeben zu

$$P|V| = \frac{2}{3} E. \tag{5.177}$$

Somit existiert in einem Fermi-Gas für $T \rightarrow 0$ ein endlich großer Druck!

$$\begin{aligned}
 \lim_{T \rightarrow 0} P(T) &= \frac{2}{3|V|} \lim_{T \rightarrow 0} E(T) \\
 &= \frac{2}{5|V|} N \varepsilon_F \\
 &= \frac{2}{5} \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m_A} \left(\frac{N}{|V|} \right)^{\frac{5}{3}}.
 \end{aligned} \tag{5.178}$$

Der Grund hierfür ist das Pauli-Prinzip.

Die Sommerfeld-Entwicklung Wir diskutieren das Verhalten von Erwartungswerten der Form

$$\Gamma(\mu, T) = \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \frac{F(\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z})}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z} - \mu)} + 1} \quad (5.179)$$

bei tiefen Temperaturen $k_B T \ll \varepsilon_F$. Hier sei $F(\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z})$ eine Funktion, die von den Quantenzahlen \mathbf{m}, s_z nur *mittelbar* über die Einteilchenenergie $\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z}$ abhängt. Wir definieren dann die Zustandsdichte (pro Spin) zu

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{N}^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{m}, s_z}). \quad (5.180)$$

Für die oben angegebene Dispersionsrelation $\varepsilon_{\mathbf{m}, s_z}$ für Teilchen der Masse m_A in einem Kasten mit Volumen $|V| = L^3$ ist die Zustandsdichte (pro Spin) in $D = 3$ Dimensionen gegeben zu

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(\varepsilon) &= \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3 m \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{m}, s_z}) \\ &= \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3 m \delta\left[\varepsilon - \frac{\hbar^2}{2m_A} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2)\right] \\ &= \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \int_{\mathbb{R}_+^3} d^3 k \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m_A}\right) \\ &= \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{8} \int_0^\infty dk k^2 \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m_A}\right) \\ &= \frac{|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \times \begin{cases} \sqrt{\varepsilon} & \text{für } \varepsilon > 0, \\ 0 & \text{für } \varepsilon \leq 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (5.181)$$

Die im folgenden vorgetragenen Überlegungen dürfen aber größere Allgemeinheit beanspruchen. Sie gelten z.B. auch für Zustandsdichten wie sie aus einer Bandstrukturrechnung folgen.

Mit

$$\begin{aligned} f(x, T) &= \frac{1}{e^{\beta x} + 1} \\ f(x, 0) &= \Theta_H(-x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x > 0, \\ \frac{1}{2} & \text{für } x = 0, \\ 1 & \text{für } x < 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (5.182)$$

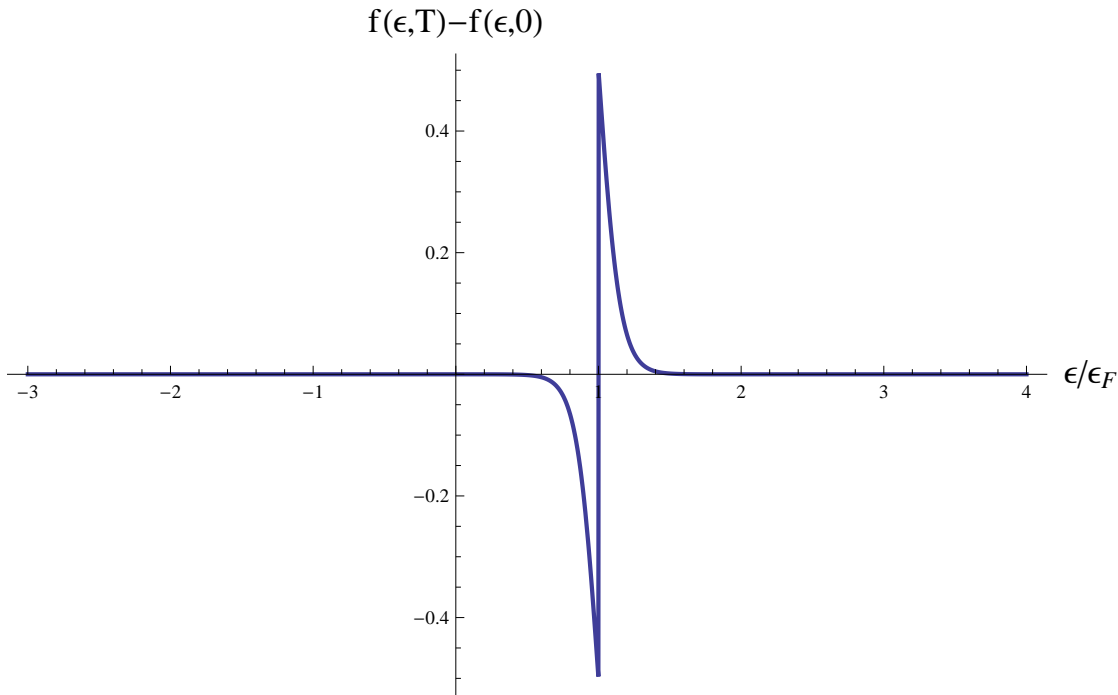


Abbildung 5.6: Sommerfeld Differenzfunktion

folgt dann für $\Gamma(\mu, T)$ die Integraldarstellung

$$\Gamma(\mu, T) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) F(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu, T). \quad (5.183)$$

Wir schreiben jetzt

$$\mathcal{N}(\varepsilon) F(\varepsilon) = \gamma(\varepsilon). \quad (5.184)$$

Also

$$\Gamma(\mu, T) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \gamma(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu, T). \quad (5.185)$$

Für tiefe Temperaturen $k_B T \ll \varepsilon_F$ berechnen wir nun $\Gamma(\mu, T)$ mit der Methode von Sommerfeld. Dazu schreiben wir

$$\Gamma(\mu, T) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \gamma(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu, 0) + \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \gamma(\varepsilon) [f(\varepsilon - \mu, T) - f(\varepsilon - \mu, 0)]. \quad (5.186)$$

Das erste Integral erstreckt sich nur bis $\varepsilon = \mu$. Der Hauptbeitrag zum zweiten Integral stammt aus der Umgebung von $\varepsilon - \mu \simeq 0$, siehe Abbildung 5.6. Für $|\varepsilon - \mu| \gg k_B T$ fällt der Integrand exponential schnell ab. Vor einem Faktor $[f(\varepsilon - \mu, T) - f(\varepsilon - \mu, 0)]$ entwickeln wir die (in der Umgebung $\varepsilon - \mu \simeq 0$ als glatt

angenommene) Funktion $\gamma(\varepsilon)$ um die Stelle $\varepsilon = \mu$ in eine Taylor-Reihe

$$\gamma(\varepsilon) = \gamma(\mu) + (\varepsilon - \mu) \gamma^{(1)}(\mu) + \frac{(\varepsilon - \mu)^2}{2!} \gamma^{(2)}(\mu) + \frac{(\varepsilon - \mu)^3}{3!} \gamma^{(3)}(\mu) + \dots \quad (5.187)$$

Dann folgt mit exponentiell kleinem Fehler

$$\Gamma(\mu, T) = \left\{ \begin{array}{l} \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \gamma(\varepsilon) \\ + \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left[\begin{array}{l} \gamma(\mu) \\ + (\varepsilon - \mu) \gamma^{(1)}(\mu) \\ + \frac{(\varepsilon - \mu)^2}{2!} \gamma^{(2)}(\mu) \\ + \frac{(\varepsilon - \mu)^3}{3!} \gamma^{(3)}(\mu) + \dots \end{array} \right] [f(\varepsilon - \mu, T) - f(\varepsilon - \mu, 0)] \end{array} \right\}. \quad (5.188)$$

Wir beobachten

$$\begin{aligned} f(x, T) + f(-x, T) &= \frac{1}{e^{\beta x} + 1} + \frac{1}{e^{-\beta x} + 1} \\ &= \frac{1}{e^{\beta x} + 1} + \frac{e^{\beta x}}{e^{\beta x} + 1} \\ &= 1. \end{aligned} \quad (5.189)$$

Also ist $[f(x, T) - f(x, 0)]$ eine ungerade Funktion von x , d.h.

$$f(-x, T) - f(-x, 0) = -[f(x, T) - f(x, 0)]. \quad (5.190)$$

Offensichtlich liefern dann nur die *ungeraden* Potenzen der Variablen $(\varepsilon - \mu)$ einen Beitrag zum Integral

$$\Gamma(\mu, T) = \left\{ \begin{array}{l} \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \gamma(\varepsilon) \\ + \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left[(\varepsilon - \mu) \gamma^{(1)}(\mu) + \frac{(\varepsilon - \mu)^3}{3!} \gamma^{(3)}(\mu) + \dots \right] [f(\varepsilon - \mu, T) - f(\varepsilon - \mu, 0)] \end{array} \right\}. \quad (5.191)$$

Wir substituieren $\varepsilon' = \varepsilon - \mu$ und erhalten

$$\Gamma(\mu, T) = \left\{ \begin{array}{l} \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \gamma(\varepsilon) \\ + \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \left[\varepsilon' \gamma^{(1)}(\mu) + \frac{(\varepsilon')^3}{3!} \gamma^{(3)}(\mu) + \dots \right] [f(\varepsilon', T) - f(\varepsilon', 0)] \end{array} \right\}. \quad (5.192)$$

Da der Integrand insgesamt eine gerade Funktion von ε' ist folgt sofort

$$\Gamma(\mu, T) = \left\{ \begin{array}{l} \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \gamma(\varepsilon) \\ + 2 \int_0^{\infty} d\varepsilon' \left[\varepsilon' \gamma^{(1)}(\mu) + \frac{(\varepsilon')^3}{3!} \gamma^{(3)}(\mu) + \dots \right] [f(\varepsilon', T) - f(\varepsilon', 0)] \end{array} \right\}. \quad (5.193)$$

Aber es gilt $f(\varepsilon', 0) \equiv 0$ für $\varepsilon' > 0$. Demnach erhalten wir für tiefe Temperaturen die Darstellung

$$\begin{aligned} \Gamma(\mu, T) &= \left\{ \begin{array}{l} \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \gamma(\varepsilon) \\ + \left[2 \int_0^{\infty} d\varepsilon' \varepsilon' f(\varepsilon', T) \right] \gamma^{(1)}(\mu) \\ + \left[\frac{2}{3!} \int_0^{\infty} d\varepsilon' (\varepsilon')^3 f(\varepsilon', T) \right] \gamma^{(3)}(\mu) \\ + \dots \end{array} \right\} \quad (5.194) \\ &= \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \gamma(\varepsilon) + 2(k_B T)^2 c_1 \gamma^{(1)}(\mu) + \frac{(k_B T)^4}{3} c_3 \gamma^{(3)}(\mu). \end{aligned}$$

Wir berechnen noch die Koeffizienten c_1 und c_3 . Es gilt

$$\begin{aligned} c_1 &= \beta^2 \int_0^{\infty} d\varepsilon' \varepsilon' f(\varepsilon', T) = \beta^2 \int_0^{\infty} d\varepsilon' \frac{\varepsilon'}{e^{\beta\varepsilon'} + 1} = \int_0^{\infty} ds \frac{s}{e^s + 1} \quad (5.195) \\ c_3 &= \beta^4 \int_0^{\infty} d\varepsilon' (\varepsilon')^3 f(\varepsilon', T) = \beta^4 \int_0^{\infty} d\varepsilon' \frac{(\varepsilon')^3}{e^{\beta\varepsilon'} + 1} = \int_0^{\infty} ds \frac{s^3}{e^s + 1}. \end{aligned}$$

Wir beobachten

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^s - 1} - \frac{2}{e^{2s} - 1} &= \frac{1}{e^s - 1} - \frac{2}{(e^s - 1)(e^s + 1)} \quad (5.196) \\ &= \frac{1}{e^s - 1} \left(1 - \frac{2}{e^s + 1} \right) \\ &= \frac{1}{e^s + 1}. \end{aligned}$$

Eine Fermi-Verteilungsfunktion kann somit immer als Differenz zweier Bose-Verteilungsfunktionen dargestellt werden! Wie schon vorher berechnen wir jetzt die Integrale mit Hilfe der Riemannschen Zetafunktion.

$$c_1 = \int_0^{\infty} ds \frac{s}{e^s + 1} \quad (5.197)$$

$$\begin{aligned}
 &= \int_0^\infty ds \frac{s}{e^s - 1} - 2 \int_0^\infty ds \frac{s}{e^{2s} - 1} \\
 &= \int_0^\infty ds \frac{s}{e^s - 1} - \frac{1}{2} \int_0^\infty ds' \frac{s'}{e^{s'} - 1} \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^\infty ds \frac{s}{e^s - 1} \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^\infty ds \frac{s e^{-s}}{1 - e^{-s}} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^\infty \int_0^\infty ds s \frac{e^{-s \cdot j}}{j} \\
 &\stackrel{t=s \cdot j}{=} \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^2}}_{\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} \approx 1.64493} \underbrace{\int_0^\infty dt t e^{-t}}_{=1} \\
 &= \frac{\pi^2}{12}.
 \end{aligned}$$

Ebenso

$$\begin{aligned}
 c_3 &= \int_0^\infty ds \frac{s^3}{e^s + 1} && (5.198) \\
 &= \int_0^\infty ds \frac{s^3}{e^s - 1} - 2 \int_0^\infty ds \frac{s^3}{e^{2s} - 1} \\
 &= \int_0^\infty ds \frac{s^3}{e^s - 1} - \frac{1}{8} \int_0^\infty ds' \frac{s'^3}{e^{s'} - 1} \\
 &= \frac{7}{8} \int_0^\infty ds \frac{s^3}{e^s - 1} \\
 &= \frac{7}{8} \int_0^\infty ds \frac{s^3 e^{-s}}{1 - e^{-s}} \\
 &= \frac{7}{8} \sum_{j=1}^\infty \int_0^\infty ds s^3 \frac{e^{-s \cdot j}}{j} \\
 &\stackrel{t=s \cdot j}{=} \frac{7}{8} \underbrace{\sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^4}}_{\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \approx 1.0823} \underbrace{\int_0^\infty dt t^3 e^{-t}}_{=3!}
 \end{aligned}$$

$$= \frac{7}{8} \cdot \frac{\pi^4}{90} \cdot 6.$$

Es folgt die sog. Sommerfeld- Entwicklung:

$$\Gamma(\mu, T) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \gamma(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \gamma^{(1)}(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \gamma^{(3)}(\mu) + \dots \quad (5.199)$$

Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials Wir betrachten den oben angegebenen Ausdruck (5.4) für die Teilchenzahl. Mit Hilfe der Zustandsdichte $\mathcal{N}(\varepsilon)$ (pro Spin) folgt dann

$$\begin{aligned} N &= g \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\mathcal{N}(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \\ g &= 2s + 1. \end{aligned} \quad (5.200)$$

Dann liefert die Sommerfeld-Entwicklung mit der Funktion

$$\begin{aligned} \gamma(\varepsilon) &= g \mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} \\ \gamma^{(1)}(\varepsilon) &= \frac{d}{d\varepsilon} \gamma(\varepsilon) = \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} \end{aligned} \quad (5.201)$$

sofort eine Bestimmungsgleichung für das chemische Potential $\mu(T)$:

$$N \stackrel{!}{=} \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\int_0^{\mu} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} + \frac{\pi^2}{12} \frac{(k_B T)^2}{\sqrt{\mu}} + \dots \right]. \quad (5.202)$$

Wir schreiben jetzt

$$\begin{aligned} \mu(T) &= \varepsilon_F + \delta\mu(T) \\ \lim_{T \rightarrow 0} \delta\mu(T) &= 0. \end{aligned} \quad (5.203)$$

Dann gilt für tiefe Temperaturen $k_B T \ll \varepsilon_F$ in guter Näherung

$$\frac{(k_B T)^2}{\sqrt{\mu(T)}} \simeq \frac{(k_B T)^2}{\sqrt{\varepsilon_F}}. \quad (5.204)$$

Des weiteren

$$\begin{aligned} \int_0^{\mu} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} &= \frac{2}{3} \mu^{\frac{3}{2}} \\ &= \frac{2}{3} (\varepsilon_F + \delta\mu)^{\frac{3}{2}} \\ &= \frac{2}{3} (\varepsilon_F)^{\frac{3}{2}} + \sqrt{\varepsilon_F} \cdot \delta\mu + \dots \end{aligned} \quad (5.205)$$

Also

$$N \stackrel{!}{=} \underbrace{\frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} (\varepsilon_F)^{\frac{3}{2}}}_{=N, \text{ berechnet für } T=0} + \underbrace{\frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\sqrt{\varepsilon_F} \delta\mu + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{12 \sqrt{\varepsilon_F}} + \dots \right)}_{=0}. \quad (5.206)$$

Der zweite Term in dieser Gleichung muss identisch Null sein, da die Teilchenzahl N unabhängig von T ist. Also folgt in führender Ordnung

$$\delta\mu(T) = -\frac{\pi^2 (k_B T)^2}{12 \varepsilon_F}. \quad (5.207)$$

Damit erhalten wir die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials für ein ideales Fermi-Gas (mit quadratischer Dispersionsrelation $\frac{\hbar^2 k^2}{2m_A}$) bei tiefen Temperaturen zu

$$\mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{12 \varepsilon_F} + O[(k_B T)^4]. \quad (5.208)$$

Für Temperaturen $k_B T \ll \varepsilon_F$ ist es somit eine sehr gute Näherung, $\mu(T) = \varepsilon_F$ zu setzen. Für Metalle ist die Dichte $\frac{N}{|V|}$ der Elektronen tatsächlich so groß, dass die Fermi-Energie $\varepsilon_F = k_B T_F \simeq k_B \times 10^4$ K ist. Bevor so hohe Temperaturen in einem Metall erreicht werden ist es schon verdampft! Es folgt, dass für Metalle auch bei ambianter Temperatur $T \simeq 300$ K die Fermi-Statistik relevant ist. Elektronen in Metallen sind hochentartete Quantensysteme, die sich einer klassischen Beschreibung vollständig entziehen.

Wärmekapazität Für die innere Energie E eines Fermi-Gases bei der Temperatur T schreiben wir mit der Zustandsdichte (pro Spin)

$$E(T) = g \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\mathcal{N}(\varepsilon) \varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}. \quad (5.209)$$

Dann liefert die Sommerfeld-Entwicklung mit der Funktion

$$\gamma(\varepsilon) = \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \begin{cases} \varepsilon^{\frac{3}{2}} & \text{für } \varepsilon > 0 \\ 0 & \text{für } \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (5.210)$$

$$\gamma^{(1)}(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon} \gamma(\varepsilon) = \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{3}{2} \sqrt{\varepsilon}$$

sofort

$$E(T) = \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left[\int_0^\mu d\varepsilon \varepsilon^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3}{2} \sqrt{\mu} + \dots \right] \quad (5.211)$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{2}{5} \mu^{\frac{5}{2}} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3}{2} \sqrt{\mu} + \dots \right] \\
 &= \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{2}{5} (\varepsilon_F + \delta\mu)^{\frac{5}{2}} + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \sqrt{\varepsilon_F + \delta\mu} + \dots \right] \\
 &= \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{2}{5} (\varepsilon_F)^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{5}{2} \frac{\delta\mu}{\varepsilon_F} + \dots \right) + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \sqrt{\varepsilon_F} + \dots \right] \\
 &= \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{2}{5} (\varepsilon_F)^{\frac{5}{2}} + \left[\varepsilon_F \delta\mu + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \right] \sqrt{\varepsilon_F} + \dots \right] \\
 &= \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{2}{5} (\varepsilon_F)^{\frac{5}{2}} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \sqrt{\varepsilon_F} + \dots \right] \\
 &= E_0 + \frac{g|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon_F} \times \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2.
 \end{aligned}$$

Mit der Zustandsdichte (pro Spin) an der Fermikante

$$\mathcal{N}(\varepsilon_F) = \frac{|V|}{4\pi^2} \left(\frac{2m_A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon_F} \quad (5.212)$$

schreiben wir dann für die innere Energie bei tiefen Temperaturen

$$E(T) = E_0 + g \mathcal{N}(\varepsilon_F) \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 + \dots \quad (5.213)$$

Offensichtlich steigt die WärmeKapazität des idealen Fermi-Gases im Entartungsbereich $k_B T \ll \varepsilon_F$ linear mit der Temperatur an:

$$C_V(T) = \left[\frac{\partial E(T)}{\partial T} \right]_{N,V} = \frac{\pi^2}{3} g \mathcal{N}(\varepsilon_F) k_B^2 \cdot T. \quad (5.214)$$

Bei tiefen Temperaturen tragen nur die Teilchen aus der Umgebung der Fermi-Energie zur WärmeKapazität des Gases bei, da die Zahl der thermisch anregbaren Teilchen gegeben ist zu $\mathcal{N}(\varepsilon_F) k_B T$. Bei hoher Temperatur $T > T_F$ strebt die WärmeKapazität $C_V(T)$ des idealen Fermi-Gases gegen den klassischen Grenzwert $\frac{3}{2} N k_B$.

5.5 Moleklgase

Wir betrachten ein verdünntes ideales Gas, bestehend aus N identischen nicht wechselwirkenden Molekülen. Zweiatomige Moleküle wie H_2 , D_2 , N_2 , O_2 , HCl

usw. haben anschaulich die Gestalt einer Hantel. Die negative Ladungswolke, entsprechend den stationären Zuständen der gebundenen Elektronen, umhüllt zwei positiv geladenen Atomkerne A und B mit Masse m_A und m_B sowie Kernladungszahl Z_A und Z_B . Die tiefliegenden Energie-Eigenwerte E solcher zweiatomigen Moleküls sind dann (im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung) additiv aus fünf Beiträgen zusammengesetzt:

$$E = E_0^{(el)} + E^{(tr)} + E_0^{(vib)} + E^{(rot)} + E^{(spin)} \quad (5.215)$$

Entsprechend ist die Wellenfunktion eines einzelnen Moleküls ein Produktzustand

$$\begin{aligned} \Psi_E &= \psi^{(el)} \psi^{(K)} \\ \psi^{(K)} &= \phi^{(tr)} \phi^{(vib)} \phi^{(rot)} \phi^{(spin)}. \end{aligned} \quad (5.216)$$

Die elektronische Wellenfunktion $\psi^{(el)}$ hängt von den Positionen $\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(Z_A+Z_B)}$ der Elektronen relativ zum Schwerpunkt des Moleküls ab, ist aber auch noch *parametrisch* vom Abstand $|\mathbf{R}^{(A)} - \mathbf{R}^{(B)}|$ der Positionen $\mathbf{R}^{(A)}$ und $\mathbf{R}^{(B)}$ der Atomkerne A und B abhängig. Die molekulare Atomkernwellenfunktion $\psi^{(K)}$ hängt von den Positionen $\mathbf{R}^{(A)}$ und $\mathbf{R}^{(B)}$ der Atomkerne und von den Kernspins $I^{(A)}$ und $I^{(B)}$ ab. Im Niederenergiesektor des Moleküls ist $\psi^{(K)}$ ein Produkt, entsprechend einem Separationsansatz für Translations-, Vibrations-, Rotations- und Spinfreiheitsgrade der Atomkerne des Moleküls.

Der größte Beitrag $E_0^{(el)}$ zur Energie E des Moleküls ist der attraktiven Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und den Atomkernen, der repulsiven Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen sowie der quantenmechanischen Austauschkraft geschuldet. Sei $E_0^{(el)}$ die Energie der Elektronen im Grundzustand, und sei $E_1^{(el)}$ die Energie der Elektronen im ersten angeregten Zustand. Typischerweise ist $T^{(el)} \equiv \frac{E_1^{(el)} - E_0^{(el)}}{k_B} \gtrsim 10^4$ [K], d.h. die Elektronen des Moleküls befinden sich für $T \ll T^{(el)}$ im Grundzustand und die Besetzung von höher angeregten elektronischen Zuständen ist für zweiatomige Moleküle bei derartigen Temperaturen extrem unwahrscheinlich.

Chemische Bindungen besitzen ein bestimmtes Maß an Elastizität, so dass die bei der Rotation auftretenden Zentrifugalkräfte Vibrationsmoden anregen können. Bei diesen handelt es sich um (quantisierte) Oszillationen der beiden Atomkerne *gegeneinander* längs der Achse des Moleküls. Unterhalb einer Temperatur $T^{(vib)} \equiv \frac{E_1^{(vib)} - E_0^{(vib)}}{k_B} \ll T^{(el)}$ ist jedoch die Besetzung von höher angeregten Oszillationszuständen für kleine Moleküle unwahrscheinlich und nur der Grundzustand ist besetzt. Der Tabelle entnehmen wir für einige bekannte zwei-

atomige Moleküle die Größenordnungen für $T^{(el)}$, $T^{(vib)}$ und $T^{(rot)}$.

Molekül	$T^{(el)}$ [K]	$T^{(vib)}$ [K]	$T^{(rot)}$ [K]
H ₂	129000	6140	85.4
D ₂	129000	4210	43
O ₂	11300	2239	2.1
N ₂	> 10000	3352	2.9
HCl	> 10000	4150	15.2

Für Temperaturen $T \lesssim 1000$ [K] sind sowohl die elektronischen Freiheitsgrade als auch die vibratorischen Freiheitsgrade von zweiatomigen Moleküle *eingefroren*. Die Beschreibung der Rotationsfreiheitsgrade bei hinreichend niedrigen Temperaturen kann dann entsprechend dem quantenmechanischen Modell des starren Körpers erfolgen.

Bei größeren Molekülen sind allerdings auf elastischen Rückstellkräften beruhende Vibrationen wie Knickschwingungen und Torsionsschwingungen möglich, deren Frequenz so klein ist, dass zur Anregung der Schwingung kleine thermische Energien ausreichen. In diesen Fällen tragen die Vibrationsfreiheitsgrade ebenfalls bereits bei Raumtemperatur zur WärmeKapazität bei.

Molekulares Trägheitsmoment Wir betrachten zwei Atome A und B mit Masse m_A und m_B . Der Gleichgewichtsabstand der beiden Atomkerne sei r_0 . Wir betrachten ein *körperfestes* kartesisches Koordinatensystem $\{\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3\}$ und legen die Verbindungslinie von A nach B entlang des Einheitsvektors \mathbf{u}_3 . Die Position des Schwerpunktes der beiden Atome liegt dann auf der Verbindungslinie von A nach B . Vom Schwerpunkt \mathbf{R} des Moleküls aus betrachtet findet sich die Position von A bei $\mathbf{R}^{(A)} = r_A \mathbf{u}_3$ und die Position von B bei $\mathbf{R}^{(B)} = -r_B \mathbf{u}_3$, wobei natürlich gilt

$$\begin{aligned} \frac{r_A}{r_B} &= \frac{m_B}{m_A} \\ r_A + r_B &= r_0, \end{aligned} \quad (5.217)$$

wobei r_0 der Gleichgewichtsabstand ist. Wir betrachten eine Drehachse für die Rotationen des Moleküls, die senkrecht zur Verbindungslinie (Molekülachse) orientiert ist und auch durch den Schwerpunkt geht. Das Trägheitsmoment in Bezug auf so eine Drehachse ist dann für jedes Atom

$$\begin{aligned} \Theta_A &= m_A r_A^2 \\ \Theta_B &= m_B r_B^2 \\ \Theta_{\perp} &= \Theta_A + \Theta_B. \end{aligned} \quad (5.218)$$

Aus obiger Gleichung (5.217) für r_A und r_B folgt

$$\begin{aligned} r_A &= \frac{m_B}{m_A + m_B} r_0 \\ r_B &= \frac{m_A}{m_A + m_B} r_0. \end{aligned} \quad (5.219)$$

Damit folgt das Trägheitsmoment Θ_M des Moleküls ausgedrückt durch den Gleichgewichtsabstand r_0 zu

$$\begin{aligned} \Theta_{\perp} &= m_A r_A^2 + m_B r_B^2 \\ &= \frac{m_A m_B^2 + m_B m_A^2}{(m_A + m_B)^2} r_0^2 \\ &= \frac{m_A m_B (m_B + m_A)}{(m_A + m_B)^2} r_0^2 \\ &= \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} r_0^2 \\ &= m_{eff} r_0^2. \end{aligned} \quad (5.220)$$

Hier ist

$$\frac{1}{m_{eff}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad (5.221)$$

die effektive Masse des zweiatomigen Moleküls.

Spektrum des starren Rotators Ein starres zweiatomiges Molekül ist ein *prolater* (zigarrenförmiger) symmetrischer Kreisel. Für die spezielle Rotation um die Molekülachse entlang \mathbf{u}_3 ist das Trägheitsmoment Θ_3 extrem klein, während die Trägheitsmomente Θ_2 und Θ_1 für die beiden anderen Drehachsen entlang \mathbf{u}_2 und \mathbf{u}_1 senkrecht zur Molekülachse beide den gleichen Wert Θ_{\perp} haben. Also

$$\Theta_3 \ll \Theta_2 = \Theta_1 = \Theta_{\perp}. \quad (5.222)$$

Es folgt für den Hamilton-Operator der starren Drehbewegung eines zweiatomigen Moleküls mit Drehimpuls $\hat{\mathbf{L}}$ im *körperfesten* Koordinatensystem der Ausdruck

$$\hat{H}^{(rot)} = \frac{\hat{L}_3^2}{2\Theta_3} + \frac{\hat{L}_2^2 + \hat{L}_1^2}{2\Theta_{\perp}}. \quad (5.223)$$

Die kartesischen Komponenten des Bahndrehimpulses $\hat{\mathbf{L}} = \hat{L}_x \mathbf{e}_x + \hat{L}_y \mathbf{e}_y + \hat{L}_z \mathbf{e}_z$ bezogen auf den Schwerpunkt \mathbf{R} des Moleküls sind bekanntlich gegeben zu

$$\begin{aligned}\hat{L}_a &= \left(\mathbf{R} \wedge \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{R}} \right)_a \\ [\hat{L}_a, \hat{L}_b]_- &= i\hbar \epsilon_{abc} \hat{L}_c \\ a, b, c &\in \{x, y, z\}.\end{aligned}\quad (5.224)$$

Die Vertauschungsregeln für die körperfesten Komponenten $\hat{L}_1 = \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{u}_1$, $\hat{L}_2 = \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{u}_2$, $\hat{L}_3 = \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{u}_3$ des Drehimpulses unterscheiden sich allerdings durch ein Minuszeichen (!) von den Standard-Vertauschungsregeln der kartesischen Komponenten des Drehimpulses im Laborkoordinatensystem. Der Grund dafür ist, dass die drei orthogonalen Einheitsvektoren \mathbf{u}_1 , \mathbf{u}_2 , \mathbf{u}_3 zur Beschreibung der Orientierung des Moleküls selbst quantenmechanische Observablen sind, so wie ja auch der Schwerpunkt \mathbf{R} des Moleküls eine Observable ist. Da die Komponenten $(\mathbf{u}_j)_b$ demnach Funktionen der Position des Schwerpunktes des Moleküls sind, gilt natürlich

$$\begin{aligned}[\hat{L}_a, (\mathbf{u}_j)_b]_- &= i\hbar \sum_{c \in \{x, y, z\}} \epsilon_{abc} (\mathbf{u}_j)_c \\ a, b, c &\in \{x, y, z\} \\ j &\in \{1, 2, 3\}.\end{aligned}\quad (5.225)$$

Es folgen hieraus die folgenden Vertauschungsregeln für die körperfesten Komponenten des Drehimpulses

$$\begin{aligned}[\hat{L}_j, \hat{L}_k]_- &= \sum_{a, b \in \{x, y, z\}} [\hat{L}_a \circ (\mathbf{u}_j)_a, \hat{L}_b \circ (\mathbf{u}_k)_b]_- \\ &= \sum_{a, b \in \{x, y, z\}} \left\{ \begin{array}{l} [\hat{L}_a, \hat{L}_b \circ (\mathbf{u}_k)_b]_- (\mathbf{u}_j)_a \\ + \hat{L}_a [(\mathbf{u}_j)_a, \hat{L}_b \circ (\mathbf{u}_k)_b]_- \end{array} \right\} \\ &= \sum_{a, b \in \{x, y, z\}} \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{[\hat{L}_a, \hat{L}_b]_-}_{i\hbar \sum_c \epsilon_{abc} \hat{L}_c} (\mathbf{u}_k)_b (\mathbf{u}_j)_a + \hat{L}_b \underbrace{[\hat{L}_a, (\mathbf{u}_k)_b]_-}_{=i\hbar \sum_c \epsilon_{abc} (\mathbf{u}_k)_c} (\mathbf{u}_j)_a \\ + \hat{L}_a \underbrace{[(\mathbf{u}_j)_a, \hat{L}_b]_-}_{=-i\hbar \sum_c \epsilon_{bac} (\mathbf{u}_j)_c} (\mathbf{u}_k)_b + \hat{L}_a \underbrace{[(\mathbf{u}_j)_a, (\mathbf{u}_k)_b]_-}_{=0} \hat{L}_b \end{array} \right\}\end{aligned}\quad (5.226)$$

$$\begin{aligned}
 &= i\hbar \sum_{a,b,c \in \{x,y,z\}} \left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{abc} \hat{L}_c (\mathbf{u}_k)_b (\mathbf{u}_j)_a + \hat{L}_b \epsilon_{abc} (\mathbf{u}_k)_c (\mathbf{u}_j)_a \\ - \hat{L}_a \epsilon_{bac} (\mathbf{u}_j)_c (\mathbf{u}_k)_b \end{array} \right\} \\
 &= i\hbar \left\{ \begin{array}{l} \sum_{a,b,c \in \{x,y,z\}} \epsilon_{abc} \hat{L}_c (\mathbf{u}_k)_b (\mathbf{u}_j)_a + \sum_{a,c',b' \in \{x,y,z\}} \epsilon_{ac'b'} \hat{L}_{c'} (\mathbf{u}_k)_{b'} (\mathbf{u}_j)_a \\ - \sum_{a',b,c' \in \{x,y,z\}} \hat{L}_{c'} \epsilon_{bc'a'} (\mathbf{u}_j)_{a'} (\mathbf{u}_k)_b \end{array} \right\} \\
 &= i\hbar \left\{ \begin{array}{l} \sum_{a,b,c \in \{x,y,z\}} \epsilon_{abc} \hat{L}_c \underbrace{[(\mathbf{u}_k)_b (\mathbf{u}_j)_a - (\mathbf{u}_k)_b (\mathbf{u}_j)_a]}_{=0} \\ - \sum_{a,b,c \in \{x,y,z\}} \hat{L}_c \epsilon_{abc} (\mathbf{u}_j)_a (\mathbf{u}_k)_b \end{array} \right\} \\
 &= -i\hbar \sum_{a,b,c \in \{x,y,z\}} \hat{L}_c \epsilon_{abc} (\mathbf{e}_a \cdot \mathbf{u}_j) (\mathbf{e}_b \cdot \mathbf{u}_k) \\
 &= -i\hbar \sum_{c \in \{x,y,z\}} \hat{L}_c (\mathbf{u}_j \wedge \mathbf{u}_k)_c.
 \end{aligned}$$

Es sind $\{\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3\}$ orthogonale Einheitsvektoren im körperfesten System, so wie $\{\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\}$ im Laborkoordinatensystem eine Basis orthogonaler Einheitsvektoren sind. Somit gilt mit der Festlegung des Orientierungssinns

$$\begin{aligned}
 \mathbf{u}_1 \wedge \mathbf{u}_2 &= \mathbf{u}_3 \\
 \mathbf{e}_x \wedge \mathbf{e}_y &= \mathbf{e}_z
 \end{aligned} \tag{5.227}$$

dann auch

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_j, \hat{L}_k]_- &= -i\hbar \sum_{l \in \{1,2,3\}} \epsilon_{jkl} \hat{L}_l \\
 j, k, l &\in \{1, 2, 3\}.
 \end{aligned} \tag{5.228}$$

Das extra Minuszeichen bewirkt, dass ein *vollständiger* Satz von kommutierenden Observablen für den rotierenden starren Körper (Kreisel) nun tatsächlich nicht aus zwei, sondern aus *drei* verschiedenen Operatoren besteht. Diese sind einmal das Quadrat des Drehimpulses

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = (\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{u}_1)^2 + (\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{u}_2)^2 + (\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{u}_3)^2 \tag{5.229}$$

sowie die Operatoren \hat{L}_z und $\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{u}_3$:

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_z, \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{u}_3]_- &= \hat{0} \\
 [\hat{L}_z, \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2]_- &= \hat{0} \\
 [\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{u}_3, \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2]_- &= \hat{0}.
 \end{aligned} \tag{5.230}$$

Die simultanen Eigenfunktionen zu diesen drei Operatoren sind übrigens die Eigenfunktionen $\mathcal{D}_{l_z, l_3}^{l, \star}(\varphi, \vartheta, \chi) = \langle \varphi, \vartheta, \chi | l, l_z, l_3 \rangle$ des *symmetrischen* Kreisels. Es gilt

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{L}}^2 |l, l_z, l_3\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |l, l_z, l_3\rangle & (5.231) \\
 \hat{L}_z |l, l_z, l_3\rangle &= \hbar l_z |l, l_z, l_3\rangle \\
 l_z &\in \underbrace{\{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}}_{2l+1 \text{ Quantenzahlen } l_z} \\
 \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{u}_3 |l, l_z, l_3\rangle &= \hbar l_3 |l, l_z, l_3\rangle \\
 l_3 &\in \underbrace{\{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}}_{2l+1 \text{ Quantenzahlen } l_3}.
 \end{aligned}$$

Aufgrund der Identität (5.229) können wir den Hamilton-Operator des symmetrischen Kreisels im körperfesten System umschreiben zu

$$\begin{aligned}
 \hat{H}^{(rot)} &= \frac{\hat{L}_3^2}{2\Theta_3} + \frac{\hat{L}_2^2 + \hat{L}_1^2}{2\Theta_\perp} & (5.232) \\
 &= \hat{L}_3^2 \left(\frac{1}{2\Theta_3} - \frac{1}{2\Theta_\perp} \right) + \frac{\hat{L}_3^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_1^2}{2\Theta_\perp} \\
 &= \hat{L}_3^2 \left(\frac{1}{2\Theta_3} - \frac{1}{2\Theta_\perp} \right) + \frac{\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2}{2\Theta_\perp}.
 \end{aligned}$$

Demnach sind die Eigenwerte $E_{l, l_3}^{(rot)}$ des symmetrischen Kreisels gegeben zu

$$E_{l, l_3}^{(rot)} = \hbar^2 l_3^2 \left(\frac{1}{2\Theta_3} - \frac{1}{2\Theta_\perp} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta_\perp}. \quad (5.233)$$

Neben den Quantenzahlen $l \in \mathbb{N}_0$ sind die Eigenwerte $E_{l, l_3}^{(rot)}$ noch von den körperfesten Quantenzahlen $l_3 \in \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$ abhängig. Da die Eigenwerte $E_{l, l_3}^{(rot)}$ des symmetrischen Kreisels aber offensichtlich nicht von den raumfesten Quantenzahlen $l_z \in \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$ abhängen, und zudem die Quantenzahl l_3 in den Eigenwert $E_{l, l_3}^{(rot)}$ nur quadratisch eingeht, ist jeder Eigenwert $E_{l, l_3}^{(rot)}$ mit $l_3 \neq 0$ tatsächlich $2(2l+1)$ -fach entartet!

Für ein zweiatomiges Molekül ist das Trägheitsmoment $\Theta_3 \ll \Theta_\perp$ aber so klein, dass Quantenzahlen $l_3 \neq 0$ eine extrem große Rotationsenergie $E_{l, l_3}^{(rot)}$ zur Folge haben, so dass dieser Freiheitsgrad komplett ausgefroren ist. Wir setzen daher ohne weiteres $l_3 = 0$. Die Rotationsenergie $E_{l, 0}^{(rot)}$ im Niederenergiesektor

$l_3 = 0$ eines zweiatomigen Moleküls ist dann $(2l + 1)$ -fach entartet:

$$\begin{aligned} E_{l,0}^{(rot)} &= \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta_{\perp}} = k_B T^{(rot)} \frac{l(l+1)}{2} \\ k_B T^{(rot)} &= \frac{\hbar^2}{\Theta_{\perp}}. \end{aligned} \quad (5.234)$$

Absorbiert nun ein Molekül im Zustand $l = 0$ ein Photon (die Wellenlänge liegt typischerweise im fernen Infrarot), dann kann es nur auf den Zustand $l = 1$ angehoben werden. Die absorbierte Energie ist $k_B T^{(rot)}$. Befindet sich das Molekül im Zustand $l = 1$, dann kann es auf $l = 2$ angehoben werden, die absorbierte Energie ist $2k_B T^{(rot)}$. Beim Übergang von $l = 2$ auf $l = 3$ beträgt die absorbierte Energie $3k_B T^{(rot)}$ usw., d.h. ein Rotationsspektrum zeigt im allgemeinen eine Folge *äquidistanter Linien* im Abstand von $k_B T^{(rot)}$.

Beitrag der Rotationsfreiheitsgrade zur Wärmekapazität für heteronukleares zweiatomiges Molekülgas Es folgt für die Zustandssumme der Rotationsniveaus unter Berücksichtigung des Entartungsfaktors $2l + 1$ für *ein* heteronukleares Molekül (zwei unterschiedliche Atome)

$$z^{(rot)} = \sum_{l \in \mathbb{N}_0} (2l + 1) \exp \left[-\frac{T^{(rot)} l(l+1)}{T} \right]. \quad (5.235)$$

Die zugehörige thermische Besetzungswahrscheinlichkeit für ein Rotationsniveau $E_{l,0}^{(rot)}$ ist dann

$$\begin{aligned} p(E_{l,0}^{(rot)}) &= \frac{\exp \left[-\frac{T^{(rot)} l(l+1)}{T} \right]}{z^{(rot)}} \\ l &\in \mathbb{N}_0. \end{aligned} \quad (5.236)$$

Für eine Anzahl N solcher Moleküle in einem Volumen $|V|$ folgt die kanonische Zustandssumme der molekularen Rotationsniveaus zu

$$Z_K^{(rot)} = \left[z^{(rot)} \right]^N. \quad (5.237)$$

Der entsprechende Beitrag zur inneren Energie des Molekül-gases infolge der Rotationsfreiheitsgrade ist in führender Ordnung bei tiefen Temperaturen gegeben zu

$$E^{(rot)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K^{(rot)} = 3Nk_B T^{(rot)} e^{-\frac{T^{(rot)}}{T}} + \dots \quad (5.238)$$

Hieraus erhalten wir die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität zu

$$C_V^{(rot)} = \frac{\partial E^{(rot)}}{\partial T} = 3Nk_B \left(\frac{T^{(rot)}}{T} \right)^2 e^{-\frac{T^{(rot)}}{T}} + \dots \quad (5.239)$$

Beitrag der Rotationsfreiheitsgrade zur WärmeKapazität für homeonukleares zweiatomiges Molekülgas Bei Molekülen mit zwei gleichen Atomen (homeonukleare Moleküle) ist das Pauli-Prinzip zu berücksichtigen. Für halbzahligen Kernspin $I = \hbar s$ mit $s \in \left\{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots\right\}$ sind die Atomkerne Fermionen, für ganzzahligen Kernspin $I = \hbar s$ mit $s \in \{0, 1, 2, \dots\}$ sind es Bosonen.

In der elementaren Theorie sind die Translationsfreiheitsgrade nur von der Position des Schwerpunkts

$$\mathbf{R}^{(S)} = \frac{m_A \mathbf{R}^{(A)} + m_B \mathbf{R}^{(B)}}{m_A + m_B} \quad (5.240)$$

der Atomkerne abhängig, die Vibrationseigenfunktionen sind eine Funktion des Abstands $|\mathbf{R}^{(A)} - \mathbf{R}^{(B)}|$ und die Eigenfunktionen des Rotators sind von der Orientierung des Einheitsvektors

$$\mathbf{n}^{(A,B)} = \frac{\mathbf{R}^{(A)} - \mathbf{R}^{(B)}}{|\mathbf{R}^{(A)} - \mathbf{R}^{(B)}|} = \mathbf{u}_1 \quad (5.241)$$

und einem Drehwinkel χ um die Achse \mathbf{u}_1 abhängig, wodurch alle drei Einheitsvektoren $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3$ des körperfesten Koordinatensystem bestimmt sind:

$$\begin{aligned} \phi^{(tr)} &= \phi^{(tr)}(\mathbf{R}^{(S)}) \\ \phi^{(vib)} &= \phi^{(vib)}(|\mathbf{R}^{(A)} - \mathbf{R}^{(B)}|) \\ \phi^{(rot)} &= \phi^{(rot)}(\varphi, \vartheta, \chi). \end{aligned} \quad (5.242)$$

Beschreiben wir die Orientierung von $\mathbf{n}^{(A,B)}$ in Kugelkoordinaten durch zwei Winkel ϑ und φ , so gilt bei einer Vertauschung der Positionen der Kerne natürlich $\mathbf{n}^{(A,B)} \rightarrow -\mathbf{n}^{(A,B)}$, d.h. $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$ und $\vartheta \rightarrow \pi - \vartheta$. Unter Inversion ergibt sich, ähnlich wie bei den Kugelflächenfunktionen, für die Eigenfunktionen des Rotators im Unterraum $l_3 = 0$ die Symmetrie

$$\langle \varphi + \pi, \pi - \vartheta, \chi | l, l_z, l_3 = 0 \rangle = (-1)^l \langle \varphi, \vartheta, \chi | l, l_z, l_3 = 0 \rangle. \quad (5.243)$$

Da $\psi^{(el)}$ so wie $\phi^{(vib)}$ und $\phi^{(tr)}$ gegenüber Vertauschen der Positionen $\mathbf{R}^{(A)}$ und $\mathbf{R}^{(B)}$ der Atomkerne invariant sind, ist notwendig die Funktion $\phi^{(rot)} \phi^{(spin)}$ bei Molekülen, deren Atomkerne Fermionen sind, anti-symmetrisch bzgl. einer Vertauschung von $\mathbf{R}^{(A)}$ und $\mathbf{R}^{(B)}$. Entsprechend ist die Funktion $\phi^{(rot)} \phi^{(spin)}$ bei Molekülen, deren Atomkerne Bosonen sind, symmetrisch bzgl. einer Vertauschung von $\mathbf{R}^{(A)}$ und $\mathbf{R}^{(B)}$.

Das Pauli-Prinzip schränkt demnach den Wertevorrat der möglichen Drehimpulsquantenzahlen l für Rotationseigenzustnde homeonuklearer Molek-

le auf *gerade* bzw. *ungerade* Werte l ein, je nachdem ob die zwei Atomkerne Bosonen oder Fermionen sind, und auch in Abhängigkeit davon, ob die individuellen Kernspins zu einem gradzahligen oder ungeradzahligen Gesamtkernspin S koppeln!

Moleküle mit symmetrischer Rotationswellenfunktion $\phi^{(rot)}$ befinden sich im *Parazustand* und tragen Drehimpuls $l \in \{0, 2, 4, 6, \dots\}$, solche mit antisymmetrischer Rotationswellenfunktion $\phi^{(rot)}$ befinden sich im *Orthozustand* und tragen Drehimpuls $l \in \{1, 3, 5, 7, \dots\}$. Sind die Atome unterscheidbar (heteronukleare Moleküle) besteht natürlich keine Einschränkung des Wertevorrats für die Drehimpulsquantenzahlen, d.h. $l \in \mathbb{N}_0$.

Allgemein existieren für zwei unpolarisierte Atomkerne, die jeweils den Spin I tragen, eine Anzahl

$$n = (2I + 1)(2I + 1) \quad (5.244)$$

möglicher Gesamtspinzustände $|S, S_z\rangle$, wobei $S \in \{0, 1, \dots, 2I\}$ und $S_z \in \{-S, -S + 1, \dots, S\}$. Von diesen ist eine Anzahl n_a antisymmetrisch,

$$n_a = \frac{(2I + 1)(2I + 1) - (2I + 1)}{2} = (2I + 1)I, \quad (5.245)$$

und entsprechend ist eine Anzahl n_s symmetrisch

$$n_s = (2I + 1)(2I + 1) - (2I + 1)I = (2I + 1)(I + 1). \quad (5.246)$$

Das statistische Gewicht möglicher Gesamtspinzustände $|S, S_z\rangle$ ist demnach w_a für die antisymmetrischen,

$$w_a = \frac{n_a}{n} = \frac{(2I + 1)I}{(2I + 1)(2I + 1)} = \frac{I}{2I + 1}, \quad (5.247)$$

und w_s für die symmetrischen

$$w_s = \frac{n_s}{n} = \frac{(2I + 1)(I + 1)}{(2I + 1)(2I + 1)} = \frac{I + 1}{2I + 1}. \quad (5.248)$$

Der Verhältnis der statistischen Gewichte für die antisymmetrischen Gesamtspinzustände $|S, S_z\rangle$ zu den symmetrischen beträgt demnach

$$\frac{w_a}{w_s} = \frac{I}{I + 1}. \quad (5.249)$$

Die Atomkerne des Wasserstoffmoleküls H_2 besitzen jeweils einen Kernspin $I = \frac{\hbar}{2}$, es sind also Fermionen. Demnach ist für das Wasserstoffmolekül H_2 die Funktion $\phi^{(rot)}\phi^{(spin)}$ antisymmetrisch. Zwei Fermionen mit Spin $\frac{\hbar}{2}$ können zu Gesamtspin $S = 0$ (Singulett) oder zu Gesamtspin $S = 1\hbar$ (Triplet) koppeln. Es

ist $\frac{I}{I+1} = \frac{1}{3}$, d.h. es haben die symmetrischen Kernspinzustnde (Triplett) des H_2 -Moleküls ein dreimal so großes Gewicht wie die antisymmetrischen (Singulett). Im thermischen Gleichgewicht bei ambienter Temperatur T , so dass $T^{(rot)} \ll T \ll T^{(vib)}$, sind in einem gegebenem Volumen Wasserstoffgas H_2 somit 25% der Moleküle im Para-Zustand und 75% der Moleküle im Ortho-Zustand. Das führt dazu, dass die Intensitäten in rotationsaufgelsten *Absorptionsspektren* von H_2 als Funktion der Rotationsquantenzahl l um den Faktor drei alternieren.

Beim Stickstoffmolekül N_2 sind die Kernspins jeweils $I = 1\hbar$, es handelt sich also um Bosonen. Demnach ist für N_2 die Funktion $\phi^{(rot)}\phi^{(spin)}$ symmetrisch. Zwei Bosonen mit Spin $I = 1\hbar$ können zu Gesamtsin $S = 0$ (Singulett), zu Gesamtsin $S = 1\hbar$ (Triplett) oder zu Gesamtsin $S = 2\hbar$ (Quintuplett) koppeln. Es ist $\frac{I}{I+1} = \frac{1}{2}$, was dazu führt, dass die Intensitäten in rotationsaufgelsten Absorptionsspektren von N_2 als Funktion von l um den Faktor zwei alternieren.

Beim Sauerstoffmolekül O_2 sind die Kernspins jeweils $I = 0$, es handelt sich um Bosonen. Der Gesamtsin der Kerne ist somit $S = 0$, d.h. $\phi^{(rot)}$ ist notwendig symmetrisch. Dann ist das statistische Gewicht der Rotationsniveaus mit l ungerade gleich Null, d.h. man sieht im Absorptionsspektrum nur die Niveaus mit geradzahlicher Drehimpulsquantenzahl $l = 0, 2, 4, 6, \dots$, im Absorptionsspektrum fehlt jede zweite Rotationslinie!

Für Moleküle im Parazustand erhält man nach dem Gesagten

$$z^{(rot, Para)} = \sum_{l \in \{0, 2, 4, 6, \dots\}} (2l+1) \exp\left[-\frac{T^{(rot)}}{T} \frac{l(l+1)}{2}\right]. \quad (5.250)$$

Folglich ist für eine Anzahl N von Molekülen im Parazustand die kanonische Zustandssumme gegen zu

$$Z_K^{(rot, Para)} = \left[z^{(rot, Para)}\right]^N = \left[1 + 5e^{-3\frac{T^{(rot)}}{T}} + \dots\right]^N. \quad (5.251)$$

Der entsprechende Beitrag zur inneren Energie des Molekülgases im Parazustand ist bei tiefen Temperaturen in führender Ordnung

$$E^{(rot, Para)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K^{(rot, Para)} = 15Nk_B T^{(rot)} e^{-3\frac{T^{(rot)}}{T}} + \dots. \quad (5.252)$$

Hieraus erhalten wir die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen für Moleküle im Parazustand zu

$$C_V^{(rot, Para)} = \frac{\partial E^{(rot, Para)}}{\partial T} = 45Nk_B \left(\frac{T^{(rot)}}{T}\right)^2 e^{-3\frac{T^{(rot)}}{T}} + \dots. \quad (5.253)$$

5 Ideale Quantengase

Für Moleküle im Orthozustand erhält man für tiefe Temperaturen eine andere Asymptotik. Es ist

$$z^{(rot, Ortho)} = \sum_{l \in \{1,3,5,7,\dots\}} (2l+1) \exp\left[-\frac{T^{(rot)}}{T} \frac{l(l+1)}{2}\right]. \quad (5.254)$$

Folglich ist für eine Anzahl N von Molekülen im Orthozustand die kanonische Zustandssumme

$$Z_K^{(rot, Ortho)} = \left[z^{(rot, Ortho)} \right]^N = \left[3e^{-\frac{T^{(rot)}}{T}} + 7e^{-6\frac{T^{(rot)}}{T}} + \dots \right]^N. \quad (5.255)$$

Der entsprechende Beitrag zur inneren Energie des Molekül-gases bei tiefen Temperaturen ist in führender Ordnung

$$E^{(rot, Ortho)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K^{(rot, Ortho)} = Nk_B T^{(rot)} \left[1 + \frac{35}{3} e^{-5\frac{T^{(rot)}}{T}} + \dots \right]. \quad (5.256)$$

Hieraus erhalten wir die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen für Moleküle im Orthozustand zu

$$C_V^{(rot, Ortho)} = \frac{\partial E^{(rot, Ortho)}}{\partial T} = \frac{175}{3} Nk_B \left(\frac{T^{(rot)}}{T} \right)^2 e^{-5\frac{T^{(rot)}}{T}} + \dots. \quad (5.257)$$

Offenbar gilt für tiefe Temperaturen, dass die innere Energie für Moleküle im Parazustand niedriger ist als im Orthozustand:

$$\begin{aligned} T &\ll T^{(rot)} \\ 0 &\simeq \frac{E^{(rot, Para)}}{N} \ll \frac{E^{(rot, Ortho)}}{N} \simeq k_B T^{(rot)}. \end{aligned} \quad (5.258)$$

Beim Wasserstoffmolekül ist die Konversion von Ortho-H₂ nach Para-H₂ extrem langsam. Im reinen Gas dauert bei tiefen Temperaturen die Einstellung des thermischen Gleichgewichts einige *Monate*, da die Wechselwirkungen zwischen den Kernen und der Hülle extrem schwach sind. Auf einer Zeitskala von bis zu einigen Tagen liegt für abgekühlten Wasserstoff effektiv eine Mischung von zwei unterscheidbaren Gasen mit unterschiedlicher Wärmekapazität vor.

In dem Fall ist die Zustandssumme $Z_K^{(rot)}$ für abgekühltes H₂-Gas wie bei einer Mischung zu berechnen:

$$Z_K^{(rot)} = \left[Z_K^{(rot, Para)} \right]^{\frac{N}{4}} \left[Z_K^{(rot, Ortho)} \right]^{\frac{3N}{4}}. \quad (5.259)$$

Folglich

$$E^{(rot)} = \frac{1}{4}E^{(rot, Para)} + \frac{3}{4}E^{(rot, Ortho)} \quad (5.260)$$

und

$$C_V^{(rot)} = \frac{1}{4}C_V^{(rot, Para)} + \frac{3}{4}C_V^{(rot, Ortho)}. \quad (5.261)$$

Kühlt man (auf der Zeitskala von Stunden) H₂-Gas im Labor auf Temperaturen $T \lesssim T^{(rot)}$ ab, dann misst man zunächst eine Wärmekapazität für eine Mischung, wie beschrieben. Wiederholt man die Messung der Wärmekapazität aber einige Monate später, während dessen man das Gas bei der selben tiefen Temperatur T gelagert hat, dann hat sich die Ortho-Para Konversion vollzogen, d.h. im thermischen Gleichgewicht bei tiefen Temperaturen ist die Anzahl der Para-Moleküle jetzt von ursprünglich $\frac{N}{4}$ auf (annähernd) N angestiegen, während die Anzahl der Ortho-Moleküle (nahezu) auf Null gesunken ist. In dem Fall misst man die Wärmekapazität des H₂-Gases zu $C_V^{(rot)} = C_V^{(rot, Para)}$. Für die Pioniere der Quantenphysik, die diesen Effekt um das Jahr 1927 entdeckten, war dieses Verhalten von molekularem Wasserstoff ein großes Rätsel!

Zur Wärmekapazität zweiatomiger Moleklgase für hohe Temperaturen Für hohe Temperaturen $T \gg T^{(rot)}$, aber immer noch $T \ll T^{(vib)}$, sind viele Rotationsniveaus besetzt. Dann darf die Summation über die diskreten l -Quantenzahlen durch ein Integral approximiert werden. Man berechnet für heteronukleare Moleküle

$$\begin{aligned} z^{(rot)} &= \int_0^\infty dl (2l+1) \exp\left[-\frac{T^{(rot)} l(l+1)}{T}\right] \quad (5.262) \\ &= -2\frac{T}{T^{(rot)}} \int_0^\infty dl \frac{d}{dl} \exp\left[-\frac{T^{(rot)} l(l+1)}{T}\right] \\ &= 2\frac{T}{T^{(rot)}}. \end{aligned}$$

Für $z^{(rot, Para)}$ und $z^{(rot, Ortho)}$ entfällt natürlich der Faktor 2 (es wird ja nur über gerade bzw. ungerade l -Quantenzahl summiert)

$$z^{(rot, Para)} = \frac{T}{T^{(rot)}} = z^{(rot, Ortho)}. \quad (5.263)$$

Es folgt dann, egal ob es homonukleare oder heteronukleare Moleküle sind, das Ergebnis

$$\begin{aligned} T &\gg T^{(rot)} \quad (5.264) \\ E^{(rot)} &= E^{(rot, Para)} = E^{(rot, Ortho)} = Nk_B T. \end{aligned}$$

Somit ist der Beitrag der Rotationsfreiheitsgrade zweiatomiger Moleküle zur Wärmekapazität bei hohen Temperaturen

$$\begin{aligned} T &\gg T^{(rot)} \\ C_V^{(rot, Para)} &= C_V^{(rot, Ortho)} = C_V^{(rot)} = Nk_B. \end{aligned} \quad (5.265)$$

Wir untersuchen jetzt noch den Beitrag der Schwerpunktsbewegung auf die Wärmekapazität von zweiatomigen Molekülgasen. Wir betrachten eine Anzahl N von nicht wechselwirkenden Molekülen in einem Volumen $|V|$. Für hinreichend hohe Temperaturen T ist die thermische de-Broglie Wellenlänge λ_T der Moleküle so klein, dass gilt $N\lambda_T^3 \ll |V|$, entsprechend einer kleinen Dichte und einer hohen Temperaturen T , die wir zugleich als klein im Vergleich zu $T^{(el)}$ und $T^{(vib)}$ ansehen wollen. In dem Fall gilt

$$\begin{aligned} Z_K &= \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) \simeq Z_K^{(tr)} Z_K^{(rot)} Z_K^{(spin)} \\ Z_K^{(tr)} &= \frac{1}{N!} \frac{|V|^N}{\lambda_T^{3N}} \\ Z_K^{(rot)} &= [z^{(rot)}]^N \\ Z_K^{(spin)} &= [z^{(spin)}]^N. \end{aligned} \quad (5.266)$$

Offensichtlich ist $Z_K^{(tr)}$ identisch mit dem Beitrag eines entsprechenden einatomigen idealen klassischen Gases, bei dem die Atome eine effektive Masse $m_A + m_B$ besitzen. Der Beitrag der translatorischen Freiheitsgrade zur spezifischen Wärme bei hohen Temperaturen ist demnach

$$\begin{aligned} C_V^{(tr)} &= \frac{3}{2} Nk_B \\ N\lambda_T^3 &\ll |V|. \end{aligned} \quad (5.267)$$

Insgesamt ist die Wärmekapazität eines zweiatomigen Molekülgases für hohe Temperaturen, die aber nicht zu hoch sind, so dass die vibratorischen Freiheitsgrade immer noch als ausgefroren betrachtet werden dürfen, siehe Tabelle (5.5), dann gegeben zu

$$\begin{aligned} C_V &= C_V^{(tr)} + C_V^{(rot)} = \frac{5}{2} Nk_B \\ T^{(rot)} &\ll T \ll T^{(vib)} \\ N\lambda_T^3 &\ll |V|. \end{aligned} \quad (5.268)$$

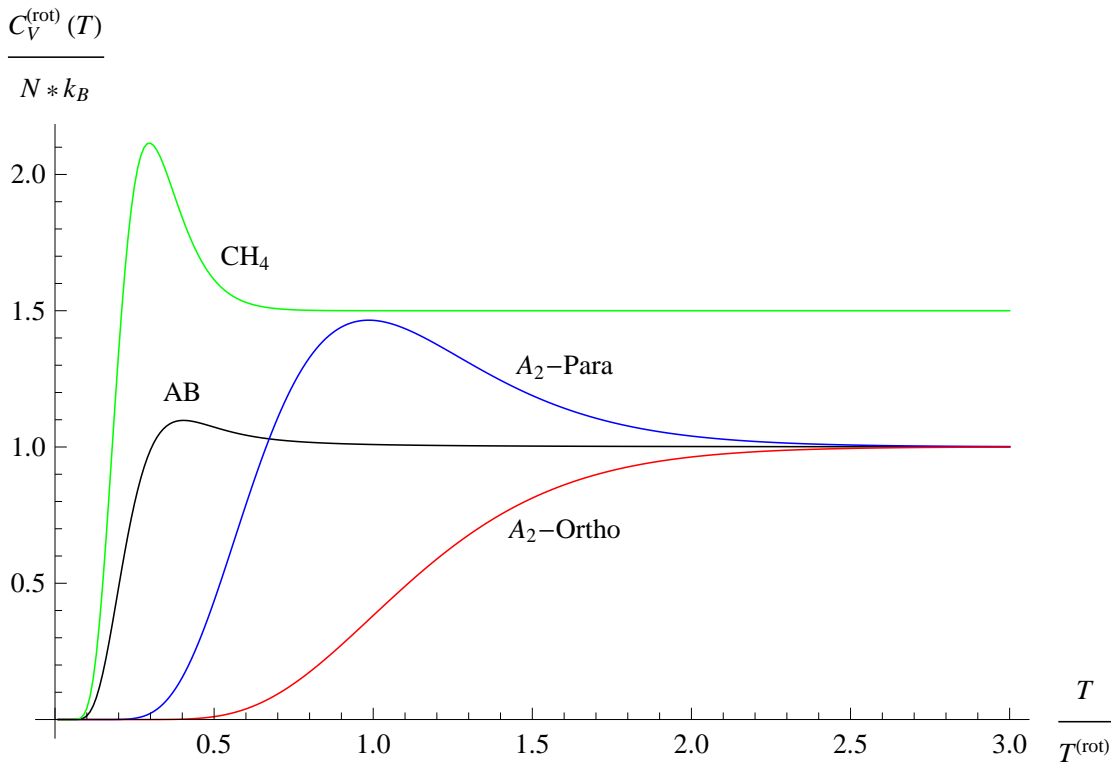


Abbildung 5.7: Beitrag der Rotationsfreiheitsgrade zur Wärme­kapazität von Molekülen

In der Abbildung (5.7) sind die Beiträge der Rotationsfreiheitsgrade zur Wärme­kapazität für verschiedene Moleklgase als Funktion der Temperatur dargestellt. Auffallend ist die Abwesenheit eines Maximums in der Temperaturabhängigkeit der Wärme­kapazität für zweiatomige homonukleare Moleküle im Orthozustand.

Wärme­kapazität für Methan Beim Molekül CH_4 stimmen alle drei Trägheitsmomente bzgl. der Hauptachsen des Moleküls bere­in, d.h. $\Theta_3 = \Theta_2 = \Theta_1 = \Theta_M$. Für diesen Spezialfall folgt aus (5.233) sofort

$$E_l^{(rot)} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta_M}. \quad (5.269)$$

Die Eigenwerte $E_l^{(rot)}$ hängen im isotropen Fall offensichtlich weder von den $2l+1$ raumfesten Quantenzahlen l_z noch von den $2l+1$ körperfesten Quantenzahlen l_z ab. Folglich ist die Entartung der Rotationsniveaus für ein isotropes Molekül tatsächlich $(2l+1)^2$, siehe auch die Diskussion nach Gleichung (5.233).

Es folgt für die Zustandssumme der Rotationsniveaus unter Berücksichtigung des Entartungsfaktors $(2l+1)^2$ für *ein* isotropes Molekül

$$z^{(rot)} = \sum_{l \in \mathbb{N}_0} (2l+1)^2 \exp\left[-\frac{T^{(rot)}}{T} \frac{l(l+1)}{2}\right]. \quad (5.270)$$

Für eine Anzahl N solcher Moleküle in einem Volumen $|V|$ folgt die kanonische Zustandssumme der molekularen Rotationsniveaus zu

$$Z_K^{(rot)} = [z^{(rot)}]^N = \left[1 + 9e^{-\frac{T^{(rot)}}{T}} + 25e^{-3\frac{T^{(rot)}}{T}} + \dots\right]^N. \quad (5.271)$$

Der entsprechende Beitrag zur inneren Energie $E^{(rot)}$ des Molekülgases ist in führender Ordnung bei tiefen Temperaturen gegeben zu

$$E^{(rot)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K^{(rot)} = 9Nk_B T^{(rot)} e^{-\frac{T^{(rot)}}{T}}. \quad (5.272)$$

Hieraus erhalten wir die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen zu

$$C_V^{(rot)} = \frac{\partial E^{(rot)}}{\partial T} = 9Nk_B \left(\frac{T^{(rot)}}{T}\right)^2 e^{-\frac{T^{(rot)}}{T}} + \dots. \quad (5.273)$$

Für hohe Temperatur $T \gg T^{(rot)}$ schreiben wir zunächst exakt

$$\begin{aligned} z^{(rot)} &= \sum_{l \in \mathbb{N}_0} (2l+1)^2 \exp\left[-\frac{T^{(rot)}}{T} \frac{l(l+1)}{2}\right] \\ &= 4e^{\frac{T^{(rot)}}{8T}} \sum_{l \in \mathbb{N}_0} \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 \exp\left[-\frac{T^{(rot)}}{T} \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{2}\right] \\ &\simeq 4 \sum_{l \in \mathbb{N}_0} \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 \exp\left[-\frac{T^{(rot)}}{T} \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{2}\right]. \end{aligned} \quad (5.274)$$

Die Summe entspricht der Approximation eines Integrals mit der Mittelpunktsregel, also für $T \gg T^{(rot)}$

$$\begin{aligned} z^{(rot)} &\rightarrow 4 \int_0^\infty ds s^2 \exp\left(-\frac{T^{(rot)}}{T} \frac{s^2}{2}\right) \\ &= 4 \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \left(\frac{T}{T^{(rot)}}\right)^{\frac{3}{2}}. \end{aligned} \quad (5.275)$$

Somit

$$E^{(rot)} = \frac{3}{2}Nk_B T, \quad (5.276)$$

und daraus für hohe Temperaturen $T \gg T^{(rot)}$

$$C_V^{(rot)} = \frac{3}{2}Nk_B. \quad (5.277)$$

Diese analytisch berechnete Hochtemperaturasymptotik stimmt mit der exakten numerischen Berechnung von $C_V^{(rot)}(T)$ für einen isotropen Rotator überein, siehe Abbildung 5.7. Pro Rotationsfreiheitsgrad *eines* isotropen Moleküls wie Methan CH_4 existiert demnach bei hohen Temperaturen ein Beitrag $\frac{1}{2}k_B T$ zur inneren Energie. Berücksichtigt man noch die translatorischen Freiheitsgrade so erhält man für ein Moleklegas wie CH_4 die Wärmekapazität

$$\begin{aligned} C_V &= C_V^{(tr)} + C_V^{(rot)} = \left(\frac{3}{2} + \frac{3}{2}\right)Nk_B = 3Nk_B & (5.278) \\ T^{(rot)} &\ll T \ll T^{(vib)} \\ N\lambda_T^3 &\ll |V|. \end{aligned}$$

6 Wechselwirkende klassische Vielteilchensysteme

Wir betrachten ein wechselwirkendes einatomiges Gas für N Atome der Masse m_A in einem Volumen $|V|$, beschrieben durch den Hamilton-Operator

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_{kin} + \hat{U} & (6.1) \\ \hat{H}_{kin} &= \sum_{j=1}^N \sum_{a \in \{x,y,z\}} \frac{[\hat{p}_a^{(j)}]^2}{2m_A} \\ \hat{U} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,j'=1 \\ j \neq j'}}^N \hat{U}(\mathbf{r}^{(j)} - \mathbf{r}^{(j')}) \\ \left[\hat{p}_a^{(j)}, \hat{r}_b^{(j')} \right]_- &= \frac{\hbar}{i} \delta_{a,b} \delta_{j,j'} \hat{1} \\ j, j' &\in \{1, 2, \dots, N\} \\ a, b &\in \{x, y, z\}.\end{aligned}$$

Der Operator \hat{H}_{kin} beschreibt die kinetische Energie der Atome, der wirklich schwierige Term ist der Zweiteilchen-Operator \hat{U} . Er beschreibt das Potential $U(\mathbf{r}^{(j)} - \mathbf{r}^{(j')})$ der Wechselwirkungskräfte zwischen zwei Atomen am Ort $\mathbf{r}^{(j)}$ und am Ort $\mathbf{r}^{(j')}$. Es gelingt im allgemeinen leider nicht, die kanonische Zustandssumme

$$Z_K = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) \quad (6.2)$$

für N Atome unter Berücksichtigung des Zweiteilchen-Operators \hat{U} tatsächlich auszurechnen. Man ist deshalb auf Näherungsverfahren angewiesen.

6.1 Klassische Gase und Flüssigkeiten

Bei der Beschreibung wechselwirkender Systems fehlt oft ein *kleiner* Parameter, so dass die Methoden der Störungsrechnung *nicht* zum Einsatz kommen

können. Anders liegt der Fall, wenn man ein wechselwirkendes Gas bei hohen Temperaturen und kleinen Dichten betrachtet, so dass der *klassische* Grenzfall $N\lambda_T^3 \ll |V|$ realisiert ist. Dann liefert eine Betrachtung, wie im Kapitel 3.2 „Klassischer Grenzfall der Zustandssumme“ vorgeführt, für die kanonische Zustandssumme Z_K eines wechselwirkenden klassischen Systems die Darstellung:

$$Z_K(T, N, V) = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} Q(T, N, V) \quad (6.3)$$

$$Q(T, N, V) = \int_V d^3r^{(1)} \dots \int_V d^3r^{(N)} \exp \left[-\frac{\beta}{2} \sum_{\substack{j, j'=1 \\ j \neq j'}}^N U(\mathbf{r}^{(j)} - \mathbf{r}^{(j')}) \right]$$

$$U(\mathbf{r}^{(j)} - \mathbf{r}^{(j')}) = U(\mathbf{r}^{(j')} - \mathbf{r}^{(j)}).$$

Die Funktion $Q(T, N, V)$ ist das sog. *Konfigurationsintegral*. Für $N = 1$ ist $Q(T, 1, V) = |V|$. Für ein ideales klassisches Gas in einem Kasten mit Volumen $|V|$ ist $Q(T, N, V) = |V|^N$. Die Berechnung des Konfigurationsintegrals für $N \geq 2$ wechselwirkende Teilchen ist ein zentrales Problem in der klassischen statistischen Physik der Gase und Flüssigkeiten.

Die interatomare Wechselwirkung $U(\mathbf{r}^{(1)} - \mathbf{r}^{(2)})$ *ab initio* zu berechnen ist schon für relativ einfache Systeme wie die Edelgase sehr schwierig. Im Niederenergiesektor des Systems wird das Wechselwirkungspotential $U(\mathbf{r}^{(1)} - \mathbf{r}^{(2)})$ zwischen zwei Atomen deshalb oft mit dem phänomenologischen Ansatz von Lennard-Jones beschrieben, siehe Abbildung (6.1):

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}^{(1)} - \mathbf{r}^{(2)} \quad (6.4)$$

$$U^{(LJ)}(\mathbf{r}) = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{|\mathbf{r}|} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{|\mathbf{r}|} \right)^6 \right].$$

Für die Edelgase sind die Parameter in der Tabelle aufgelistet

Gas	$r_0 [10^{-10} \text{m}]$	$\frac{\varepsilon_0}{k_B} [\text{K}]$
He	2.56	10.2
Ne	2.78	34.9
Ar	3.4	120
Kr	3.6	171
Xe	4.1	221

(6.5)

Der *anziehende* langreichweitige Teil der Wechselwirkung $U^{(LJ)}(\mathbf{r})$ beschreibt die induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung $\propto \frac{1}{|\mathbf{r}|^3} \frac{1}{|\mathbf{r}|^3}$ zwischen zwei (ladungsneutralen) Atomen, der kurzreichweitige Anteil $\propto \frac{1}{|\mathbf{r}|^{12}}$, der bei Abständen $|\mathbf{r}| < r_0$

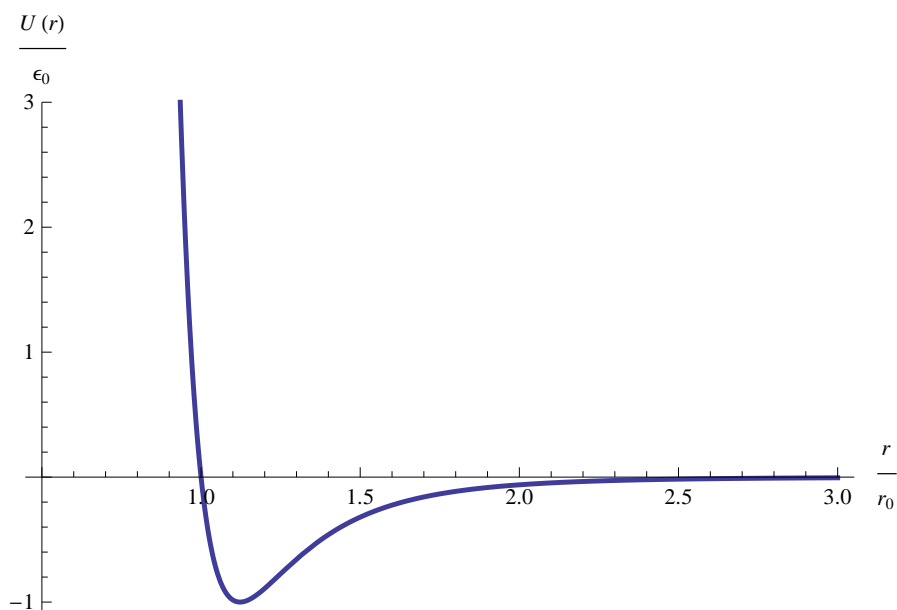


Abbildung 6.1: Das Lennard-Jones Potential.

extrem stark ansteigt, beschreibt effektiv eine starke Abstoßung, ähnlich wie zwischen zwei harten Kugeln mit Radius $\frac{r_0}{2}$. Eine elementare Überlegung zeigt, dass das Minimum von $U^{(LJ)}$ an der Stelle $|\mathbf{r}_{\min}| = 2^{\frac{1}{6}} r_0 \approx 1.12 r_0$ angenommen wird, wobei gilt $U^{(LJ)}(\mathbf{r}_{\min}) = -\varepsilon_0$.

Im klassischen Grenzfall bei hinreichend hohen Temperaturen ist $e^{\beta\mu} \ll 1$. Wir können dann das thermodynamische Potential $\Omega(T, \mu, V)$ bzw. den Druck P in eine Reihe nach dem kleinen Parameter $e^{\beta\mu}$ entwickeln!

Ausgehend von

$$-\Omega(T, \mu, V) = P|V| = k_B T \ln[Z_{GK}(T, \mu, V)] \quad (6.6)$$

schreiben wir zuerst

$$\begin{aligned} Z_{GK}(T, \mu, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_K(T, N, V) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{N! \lambda_T^{3N}} Q(T, N, V) \\ &= 1 + \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3} Q(T, 1, V) + \frac{e^{2\beta\mu}}{2! \lambda_T^6} Q(T, 2, V) + \frac{e^{3\beta\mu}}{3! \lambda_T^9} Q(T, 3, V) + \dots \end{aligned} \quad (6.7)$$

Es folgt durch Einsetzen in die bekannte Reihenentwicklung des Logarithmus, wenn wir die einzelnen Terme nach Potenzen des kleinen Parameter $\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3}$ ordnen,

die Darstellung

$$\ln[Z_{GK}(T, \mu, V)] = \begin{cases} \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3} Q(T, 1, V) \\ + \frac{e^{2\beta\mu}}{\lambda_T^6} \left\{ \frac{1}{2} Q(T, 2, V) - \frac{1}{2} [Q(T, 1, V)]^2 \right\} \\ + o\left(\frac{e^{3\beta\mu}}{\lambda_T^9}\right). \end{cases} \quad (6.8)$$

Eine elementare Rechnung liefert das Ergebnis

$$\begin{aligned} Q(T, 2, V) &= \int_V d^3r^{(1)} \int_V d^3r^{(2)} \exp[-\beta U(\mathbf{r}^{(1)} - \mathbf{r}^{(2)})] \\ &= |V| \int_V d^3r e^{-\beta U(\mathbf{r})} \\ Q(T, 1, V) &= |V|, \end{aligned} \quad (6.9)$$

und folglich

$$\frac{1}{2} Q(T, 2, V) - \frac{1}{2} [Q(T, 1, V)]^2 = \frac{|V|}{2} \int_V d^3r (e^{-\beta U(\mathbf{r})} - 1) \equiv -|V| b(T). \quad (6.10)$$

Es ist üblich, den Koeffizienten $b(T)$ als (zweiten) Virialkoeffizienten zu bezeichnen. Dann erhalten wir

$$\ln[Z_{GK}(T, \mu, V)] = \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3} |V| - \frac{e^{2\beta\mu}}{\lambda_T^6} |V| b(T) + o\left(\frac{e^{3\beta\mu}}{\lambda_T^9}\right). \quad (6.11)$$

Hieraus folgt die thermische Zustandsgleichung zu

$$\frac{P|V|}{k_B T} = \ln[Z_{GK}(T, \mu, V)] = \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3} |V| - \frac{e^{2\beta\mu}}{\lambda_T^6} |V| b(T) + o\left(\frac{e^{3\beta\mu}}{\lambda_T^9}\right). \quad (6.12)$$

Die mittlere Teilchenzahl ist dann

$$\begin{aligned} N &= - \left[\frac{\partial \Omega(T, \mu, V)}{\partial \mu} \right]_{T, V} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln[Z_{GK}(T, \mu, V)] \\ &= \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3} |V| - 2 \frac{e^{2\beta\mu}}{\lambda_T^6} |V| b(T) + o\left(\frac{e^{3\beta\mu}}{\lambda_T^9}\right). \end{aligned} \quad (6.13)$$

Indem wir nach $\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3}$ auflösen, erhalten wir den Parameter $\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3}$ als Funktion der Teilchendichte:

$$\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3} = \frac{N}{|V|} + 2b(T) \frac{N^2}{|V|^2} + \dots \quad (6.14)$$

Einsetzen in die thermische Zustandsgleichung liefert schließlich die Abhängigkeit des Drucks von der Dichte $\frac{N}{|V|}$:

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{N}{|V|} + b(T) \frac{N^2}{|V|^2} + o\left(\frac{N^3}{|V|^3}\right). \quad (6.15)$$

Diese Entwicklung heißt *Virial-Entwicklung*, weil sie in der statistischen Mechanik ursprünglich aus dem Virial-Satz hergeleitet wurde.

Offensichtlich beeinflussen die Effekte der Wechselwirkung über den Virialkoeffizienten $b(T)$ den Druck. Um ein qualitatives Verständnis zu entwickeln, betrachten wir ein stark vereinfachtes Modell für die interatomare Wechselwirkung, nämlich das Modell der *harten Kugeln* mit Radius R_0 und schwacher Anziehung:

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \mathbf{r}^{(1)} - \mathbf{r}^{(2)} \\ U^{(K)}(\mathbf{r}) &= \begin{cases} \infty & \text{für } |\mathbf{r}| < 2R_0, \\ U^{(LJ)}(\mathbf{r}) & \text{für } |\mathbf{r}| > 2R_0 \end{cases} \\ \varepsilon_0 &\ll k_B T. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Folglich ist

$$e^{-\beta U^{(K)}(\mathbf{r})} - 1 = \begin{cases} -1 & \text{für } |\mathbf{r}| < 2R_0, \\ -\beta U^{(K)}(\mathbf{r}) + o[(\beta \varepsilon_0)^2] & \text{für } |\mathbf{r}| > 2R_0. \end{cases} \quad (6.17)$$

Für dieses Modell lässt sich der zweite Virialkoeffizient $b(T)$ analytisch berechnen. Sei V_K das Volumen einer Kugel mit Radius $2R_0$. Dann gilt

$$\begin{aligned} b(T) &= -\frac{1}{2} \int_V d^3 r \left(e^{-\beta U^{(K)}(\mathbf{r})} - 1 \right) \\ &= \frac{1}{2} \int_{V_K} d^3 r + \frac{1}{2k_B T} \int_{V \setminus V_K} d^3 r U^{(LJ)}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} (2R_0)^3 + \frac{1}{2k_B T} \int_{V \setminus V_K} d^3 r U^{(LJ)}(\mathbf{r}) \\ &= B - \frac{A}{k_B T}, \end{aligned} \quad (6.18)$$

wobei

$$\begin{aligned} B &= 4 \times \frac{4\pi}{3} R_0^3 > 0 \\ A &= -\frac{1}{2} \int_{V \setminus V_K} d^3 r U^{(LJ)}(\mathbf{r}) > 0. \end{aligned} \quad (6.19)$$

Für tiefere Temperatur wird der Term A , der die Anziehung der Atome beschreibt, zunehmend wichtig, d.h. $b(T)$ wird kleiner und der Druck verringert sich. Bei hoher Temperatur ist der Term A im Vergleich zum konstanten repulsiven Beitrag B weniger wichtig, d.h. der Virialkoeffizient $b(T)$ wird größer und der Druck steigt an.

Nach dem Gesagten folgt jetzt

$$\begin{aligned}\frac{P}{k_B T} &= \frac{N}{|V|} + b(T) \frac{N^2}{|V|^2} & (6.20) \\ &= \frac{N}{|V|} + \left(B - \frac{A}{k_B T} \right) \frac{N^2}{|V|^2} \\ &= \frac{N}{|V|} \left(1 + B \frac{N}{|V|} \right) - \frac{A}{k_B T} \frac{N^2}{|V|^2} \\ &\simeq \frac{N}{|V|} \frac{1}{1 - B \frac{N}{|V|}} - \frac{A}{k_B T} \frac{N^2}{|V|^2}.\end{aligned}$$

6.2 Van der Waals Gas

Die letzte Zeile der Virial-Entwicklung für den Druck in (6.20) ist streng gültig für kleine Dichten, darf aber als eine physikalisch sinnvolle Extrapolation hin zu größeren Dichten gelten. In dem Fall erhält man die thermische Zustandsgleichung für ein wechselwirkendes Gas, wie sie von *van der Waals* um 1881 aufgestellt wurde:

$$P = \frac{N k_B T}{|V| - N B} - A \frac{N^2}{|V|^2}. \quad (6.21)$$

Beide Terme auf der rechten Seite sind anschaulich. Der erste Term beschreibt den Druck in einem idealen Gas mit einem verringerten Volumen $|V| - NB$, der zweite Term beschreibt die Reduktion des Gasdrucks durch die Wirkung der atomaren bzw. molekularen Anziehungskräfte, die effektiv durch den Parameter A repräsentiert sind. Falls diese Anziehungskräfte im Vergleich zur thermischen Energie $k_B T$ groß genug sind, dann existieren *unterhalb* einer kritischen Temperatur $T < T_c$ zwei Phasen, eine flüssige Phase bei hohem Druck und kleinem Volumen, und eine Dampf-Phase bei niedrigem Druck und großem Volumen. Der Übergang vom flüssigen zum dampfförmigen Aggregatzustand bei konstantem Druck geht für $T < T_c$ einher mit einem sprunghaften Anstieg des Gasvolumens (siehe unten).

Die Zustandsgleichung (6.21) ist eine Bestimmungsgleichung für die Null-

stellen eines Polynoms dritten Grades bzgl. der Variablen $|V|$:

$$|V|^3 - \left(NB + \frac{Nk_B T}{P} \right) |V|^2 + \frac{AN^2}{P} |V| - \frac{ABN^3}{P} = 0. \quad (6.22)$$

Nach dem Fundamentalsatz der Algebra gilt

$$\begin{aligned} (|V| - V_1)(|V| - V_2)(|V| - V_3) &= 0 \quad (6.23) \\ |V|^3 - (V_1 + V_2 + V_3)|V|^2 + (V_1 V_2 + V_2 V_3 + V_3 V_1)|V| - V_1 V_2 V_3 &= 0. \end{aligned}$$

Koeffizientenvergleich liefert

$$\begin{aligned} V_1 + V_2 + V_3 &= NB + \frac{Nk_B T}{P} \quad (6.24) \\ V_1 V_2 + V_2 V_3 + V_3 V_1 &= \frac{AN^2}{P} \\ V_1 V_2 V_3 &= \frac{ABN^3}{P}. \end{aligned}$$

Die Nullstellen V_1, V_2, V_3 dieses Polynoms sind Funktionen des Drucks P und der Temperatur T . Es können nun alle drei Nullstellen eines solchen Polynoms dritten Grades reelle Größen sein, oder aber eine Nullstelle ist reell und die zwei anderen sind konjugiert komplexe Größen. Bei der kritischen Temperatur $T = T_c$ und dem kritischen Druck $P = P_c$ laufen alle drei reellen Nullstellen zusammen, d.h. es gilt

$$V_1(T_c, P_c) = V_2(T_c, P_c) = V_3(T_c, P_c) = V_c. \quad (6.25)$$

Nach dem Gesagten gilt jetzt

$$\begin{aligned} 3V_c &= NB + \frac{Nk_B T_c}{P_c} \quad (6.26) \\ 3V_c^2 &= \frac{AN^2}{P_c} \\ V_c^3 &= \frac{ABN^3}{P_c}. \end{aligned}$$

Dies sind drei Gleichungen für die drei Unbekannten T_c, P_c und V_c . Die Lösung ist leicht zu finden:

$$\begin{aligned} V_c &= \frac{3V_c^3}{3V_c^2} = 3 \frac{\frac{ABN^3}{P_c}}{\frac{AN^2}{P_c}} = 3BN > 0 \quad (6.27) \\ P_c &= \frac{AN^2}{3V_c^2} = \frac{AN^2}{3(3BN)^2} = \frac{A}{27B^2} > 0 \\ k_B T_c &= (3V_c - NB) \frac{P_c}{N} = 8NB \frac{\frac{A}{27B^2}}{N} = \frac{8}{27} \frac{A}{B}. \end{aligned}$$

Offensichtlich gilt

$$\begin{aligned}\frac{Nk_B T_c}{P_c V_c} &= \frac{N \left(\frac{8A}{27B} \right)}{\left(\frac{A}{27B^2} \right) (3BN)} = \frac{8}{3} \\ \frac{AN^2}{P_c V_c^2} &= 3 \\ \frac{NB}{V_c} &= \frac{1}{3}.\end{aligned}\tag{6.28}$$

Wir schreiben die vdW-Zustandsgleichung um auf dimensionslose Größen

$$\begin{aligned}\frac{P}{P_c} &= \frac{1}{P_c} \frac{Nk_B T}{|V| - NB} - A \frac{N^2}{P_c |V|^2} \\ &= \frac{Nk_B T_c}{P_c V_c} \frac{\frac{T}{T_c}}{\frac{|V|}{V_c} - \frac{NB}{V_c}} - \frac{1}{P_c V_c^2} \frac{AN^2}{\left(\frac{|V|}{V_c} \right)^2}.\end{aligned}\tag{6.29}$$

Also

$$\frac{P}{P_c} = \frac{8}{3} \frac{\frac{T}{T_c}}{\frac{|V|}{V_c} - \frac{1}{3}} - \frac{3}{\left(\frac{|V|}{V_c} \right)^2}.\tag{6.30}$$

So dargestellt ergibt sich für die Isothermen aller vdW-Gase eine *universelle* Kurvenschar. Die von der Substanz abhängigen Parameter A und B der Wechselwirkung treten nicht mehr in Erscheinung, da sie in den Größen T_c , P_c und V_c absorbiert sind. Nach van der Waals sind die Zustandsgleichungen aller (realen) Gase gleich, wenn Temperatur T , Druck P und Volumen $|V|$ als Vielfache der kritischen Werte T_c , P_c und V_c angegeben werden. Diese Aussage heißt auch thermodynamisches *Korrespondenzprinzip*. Wie gut das Korrespondenzprinzip im Experiment erfüllt ist, zeigt der Guggenheim-Plot Abb.(6.2). Der physikalisch sinnvolle Wertevorrat für das Volumen $|V|$ im vdW-Gas ist offensichtlich eingeschränkt auf den Bereich $|V| > \frac{V_c}{3}$ um das Anwachsen des Drucks auf unendlich große Werte zu vermeiden. Zudem muss natürlich immer gelten $\frac{P}{P_c} > 0$. In Abbildung (6.3) sind verschiedene Isothermen für das vdW-Gas dargestellt. Der sog. kritische Punkt ist als kleiner gefüllter Kreis eingezeichnet. Am kritischen Punkt, also für $\frac{T}{T_c} = 1$, $\frac{|V|}{V_c} = 1$ und $\frac{P}{P_c} = 1$, verschwinden sowohl die erste Ableitung als auch die zweite Ableitung des Drucks nach dem Volumen:

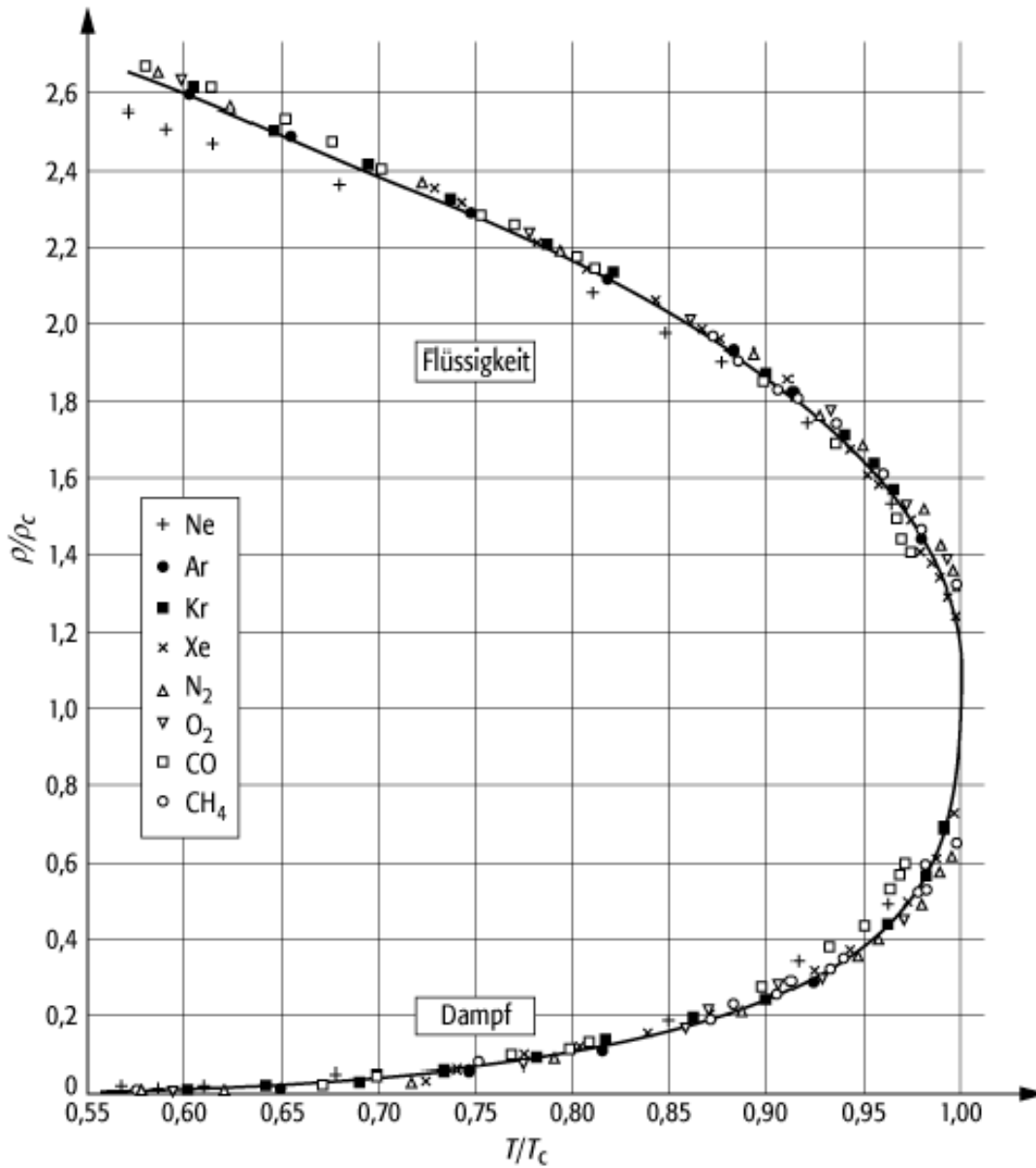


Abbildung 6.2: Gesetz der korrespondierenden Zustände nach Guggenheim. Spezifisches Volumen $\frac{\rho}{\rho_c}$ vs. $\frac{T}{T_c}$ für die Gas- und Flüssigphase von 8 verschiedenen Substanzen. Nahe T_c gilt die universelle Relation $\rho - \rho_c = \rho_c \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right|^{0.35}$.

$$\begin{aligned}
 & \lim_{T \rightarrow T_c} \lim_{|V| \rightarrow V_c} \frac{V_c}{P_c} \frac{\partial P}{\partial |V|} & (6.31) \\
 = & \lim_{T \rightarrow T_c} \lim_{|V| \rightarrow V_c} V_c \frac{\partial}{\partial |V|} \left[\frac{8}{3} \frac{\frac{T}{T_c}}{\frac{|V|}{V_c} - \frac{1}{3}} - \frac{3}{\left(\frac{|V|}{V_c}\right)^2} \right] \\
 = & \lim_{|V| \rightarrow V_c} \left[-\frac{8}{3} \frac{1}{\left(\frac{|V|}{V_c} - \frac{1}{3}\right)^2} + \frac{6}{\left(\frac{|V|}{V_c}\right)^3} \right] \\
 = & -\frac{8}{3} \frac{1}{\left(\frac{2}{3}\right)^2} + 6 \\
 = & 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \lim_{T \rightarrow T_c} \lim_{|V| \rightarrow V_c} \frac{V_c^2}{P_c} \frac{\partial^2 P}{\partial |V|^2} & (6.32) \\
 = & \lim_{|V| \rightarrow V_c} V_c \frac{\partial}{\partial |V|} \left[-\frac{8}{3} \frac{1}{\left(\frac{|V|}{V_c} - \frac{1}{3}\right)^2} + \frac{6}{\left(\frac{|V|}{V_c}\right)^3} \right] \\
 = & \lim_{|V| \rightarrow V_c} \left[\frac{16}{3} \frac{1}{\left(\frac{|V|}{V_c} - \frac{1}{3}\right)^3} - \frac{18}{\left(\frac{|V|}{V_c}\right)^4} \right] \\
 = & \frac{16}{3} \frac{1}{\left(\frac{2}{3}\right)^3} - 18 \\
 = & 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{3!} \lim_{T \rightarrow T_c} \lim_{|V| \rightarrow V_c} \frac{V_c^3}{P_c} \frac{\partial^2 P}{\partial |V|^3} & (6.33) \\
 = & \frac{1}{3!} \lim_{|V| \rightarrow V_c} V_c \frac{\partial}{\partial |V|} \left[\frac{16}{3} \frac{1}{\left(\frac{|V|}{V_c} - \frac{1}{3}\right)^3} - \frac{18}{\left(\frac{|V|}{V_c}\right)^4} \right] \\
 = & \frac{1}{3!} \lim_{|V| \rightarrow V_c} \left[-16 \frac{1}{\left(\frac{|V|}{V_c} - \frac{1}{3}\right)^4} + \frac{72}{\left(\frac{|V|}{V_c}\right)^5} \right] \\
 = & \frac{1}{3!} \left(-16 \frac{1}{\left(1 - \frac{1}{3}\right)^4} + \frac{72}{1} \right) = -\frac{9}{6} = -\frac{3}{2}.
 \end{aligned}$$

Somit besitzt die kritische Isotherme $T = T_c$ bei $P = P_c$ und $|V| = V_c$ einen *horizontalen* Wendepunkt. Der Druck variiert auf der kritischen Isothermen für $|V| \rightarrow V_c$ in führender Ordnung dann proportional zur dritten Potenz von $|V| - V_c$:

$$P = P_c - \frac{3}{2} (|V| - V_c)^3. \quad (6.34)$$

Isothermen mit $T > T_c$ besitzen für alle Volumina $\frac{|V|}{V_c}$ eine positive Kompressibilität

$$\begin{aligned} \kappa_T &= -\frac{1}{|V|} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T & (6.35) \\ \frac{1}{\kappa_T} &= -P_c \frac{|V|}{V_c} \left(\frac{\partial}{\partial \left(\frac{|V|}{V_c} \right)} \frac{P}{P_c} \right)_T \\ &= -P_c \frac{|V|}{V_c} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{|V|}{V_c} \right)} \left[\frac{8}{3} \frac{\frac{T}{T_c}}{\frac{|V|}{V_c} - \frac{1}{3}} - \frac{3}{\left(\frac{|V|}{V_c} \right)^2} \right]_T \\ &= -P_c \frac{|V|}{V_c} \left(-\frac{8}{3} \frac{\frac{T}{T_c}}{\left(\frac{|V|}{V_c} - \frac{1}{3} \right)^2} + \frac{6}{\left(\frac{|V|}{V_c} \right)^3} \right)_T. \end{aligned}$$

Für $T < T_c$ müssen Einschränkungen gemacht werden. Auf dem Ast $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$, der ja für alle Isothermen des vdW-Gases mit $T < T_c$ auftritt, ist offensichtlich $\kappa_T < 0$. In diesem Bereich nimmt mit wachsendem Druck das Volumen zu, was absurd ist. In der Gleichgewichtsthermodynamik wird dieser Kurvenast daher ignoriert.

Der geometrische Ort aller Punkte $(|V|, P)$ im Phasendiagramm des vdW-Gases mit der Eigenschaft $\frac{1}{\kappa_T} = 0$ ist die sog. *Spinodale*. Nach dem Gesagten gilt für solche Punkte notwendig

$$\begin{aligned} T &< T_c & (6.36) \\ \frac{8}{3} \frac{\frac{T}{T_c}}{\left(\frac{|V|}{V_c} - \frac{1}{3} \right)} &= \frac{6 \left(\frac{|V|}{V_c} - \frac{1}{3} \right)}{\left(\frac{|V|}{V_c} \right)^3}. \end{aligned}$$

Es folgt aus der vdW-Gleichung für alle Druckwerte P_s , die auf der Spinodalen

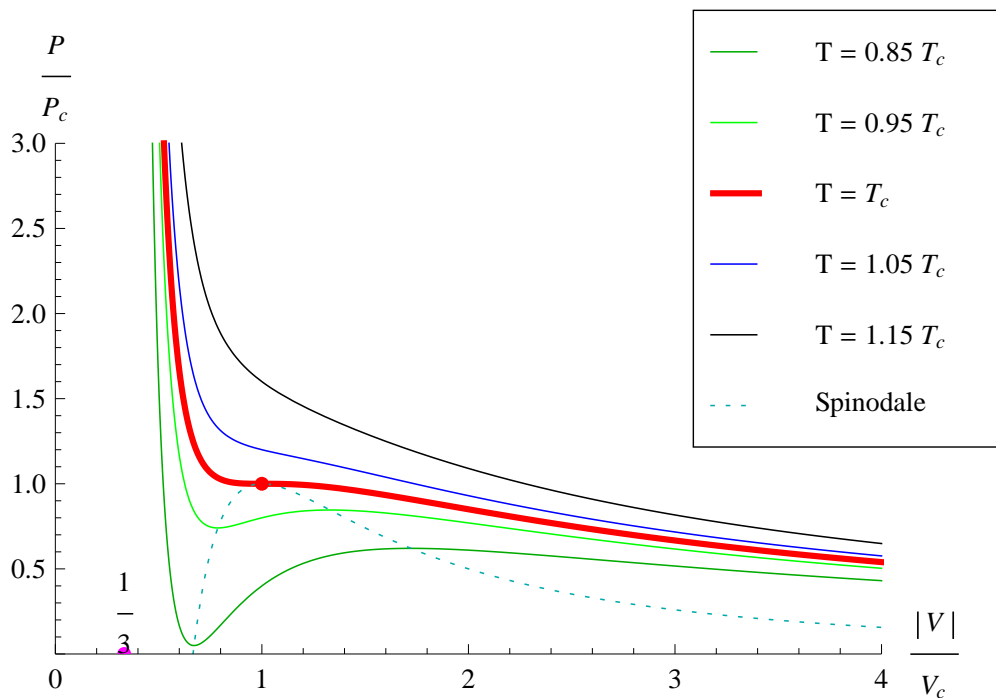


Abbildung 6.3: Isothermen des Van-der-Waals Gases

$\frac{1}{\kappa_T} = 0$ und zugleich auf einer Isothermen $T = \text{const}$ positioniert sind:

$$\begin{aligned}
 \frac{P_s}{P_c} &= \frac{8}{3} \frac{T}{T_c} - \frac{3}{\left(\frac{|V|}{V_c}\right)^2} \\
 &= \frac{6\left(\frac{|V|}{V_c} - \frac{1}{3}\right)}{\left(\frac{|V|}{V_c}\right)^3} - \frac{3}{\left(\frac{|V|}{V_c}\right)^2}.
 \end{aligned} \tag{6.37}$$

Der Druck auf der Spinodalen als Funktion des Volumens ist demnach gegeben zu

$$\frac{P_s}{P_c} = \frac{3}{\left(\frac{|V|}{V_c}\right)^2} - \frac{2}{\left(\frac{|V|}{V_c}\right)^3}. \tag{6.38}$$

Diese Kurve ist in der Abbildung (6.3) gepunktet eingetragen. Die Isothermen des vdW-Gases haben für $T < T_c$ zwei physikalisch sinnvolle Äste mit $\frac{1}{\kappa_T} > 0$. Man interpretiert diese als das Auftreten von zwei Aggregatzuständen eines Reinstoffes, der sich für kleinere Volumens und hohem Druck in einer flüssigen F -Phase befindet, und sich entsprechend bei niedrigem Druck und großem Volumen in einer dampfförmigen D -Phase befindet. Auf dem linken F -Ast nimmt

der Druck in der Flüssigkeit bei $P = P_{\min}(T)$ ein relatives Minimum an, auf dem rechten D -Ast nimmt der Druck des Dampfes bei $P = P_{\max}(T)$ ein relatives Maximum an. Für Druckwerte dazwischen, also für $P \in [P_{\min}(T), P_{\max}(T)]$, existieren offensichtlich zum gleichen Druck zwei verschiedene Volumina $|V_F|$ und $|V_D|$ mit $|V_F| < |V_D|$. Interessanterweise gibt es jetzt abhängig vom Druck einen *Koexistenzbereich* beider Phasen. Eine dichte F -Phase (siedende Flüssigkeit), bestehend aus N_F Teilchen im Volumen $|V_F|$ mit innerer Energie E_F , befindet sich im thermischen Gleichgewicht mit einer verdünnten D -Phase (Nassdampf), bestehend aus N_D Teilchen im Volumen $|V_D|$ mit innerer Energie E_D . Anschaulich ist Nassdampf (wie Nebel) eine Mischung von Tröpfchen und Dampf. Dabei gilt natürlich

$$\begin{aligned} N &= N_F + N_D = \text{const} \\ |V| &= |V_F| + |V_D| = \text{const} \\ E &= E_F + E_D = \text{const}. \end{aligned} \quad (6.39)$$

Es stellt sich die Frage, welchen Wert der Druck $P_K(T)$ besitzt, wenn gesättigter Dampf und siedende Flüssigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht koexistieren. Das vorliegende System ist zwar ein inhomogenes System, besteht aber aus zwei homogenen Untersystemen, nämlich der flüssigen F -Phase und der gasförmigen D -Phase. Im Gleichgewicht ist die Entropie des Gesamtsystems

$$S = S_F(E_F, V_F, N_F) + S_D(E_D, V_D, N_D) \quad (6.40)$$

unter Beachtung der Nebenbedingungen (6.39) ein Maximum, mit dem bekannten Ergebnis

$$\begin{aligned} T_F &= T_D = T \\ P_F &= P_D = P \\ \mu_F &= \mu_D. \end{aligned} \quad (6.41)$$

Beide Phasen unterscheiden sich dadurch, dass ihre chemischen Potentiale $\mu_F(P, T)$ und $\mu_D(P, T)$ unterschiedlich von den *intensiven* Variablen Druck und Temperatur abhängen. Mit verschiedenen Funktionen $\mu_F(P, T)$ und $\mu_D(P, T)$ führt die Forderung

$$\mu_F(P_K, T) \stackrel{!}{=} \mu_D(P_K, T) \quad (6.42)$$

entlang der Koexistenzkurve von Flüssigkeit und Dampf dann auf eine Funktion $P_K(T)$, die sog. *Dampfdruckkurve*. Da der Dampfdruck P_K nur von der Temperatur T abhängt, verlaufen im Gebiet des Nassdampfes bzw. im Gebiet der siedenden Flüssigkeit die Isothermen im PV -Diagramm *horizontal!* Beim Übergang von der flüssigen Phase in die Dampf-Phase entlang einer Isothermen ist dabei eine (beträchtliche) Volumenvergrößerung festzustellen.

Die Gibbs-Duhem Relation (3.183) für *homogene* Systeme impliziert für die beiden vorliegenden Phasen

$$\begin{aligned}\mu_F N_F &= F_F + P_F |V_F| \\ \mu_D N_D &= F_D + P_D |V_D|.\end{aligned}\quad (6.43)$$

Es gilt an den Endpunkten, nennen wir sie $|V_F|$ und $|V_D|$, der horizontalen Dampfdruckkurve $P_K(T)$ vs. $|V|$, wo die flüssige Phase für $|V| < |V_F|$ aufgehört hat zu siedern, bzw. wo für $|V| > |V_D|$ keine Tröpfchen mehr im Dampf vorhanden sind, notwendig $N_F = N$ für $|V| = |V_F|$ bzw. $N_D = N$ für $|V| = |V_D|$. Da im Gleichgewicht gilt $\mu_F = \mu_D$ und $P_F = P_D = P_K$ folgt unmittelbar aus (6.43) durch Differenzbildung

$$\begin{aligned}P_K(|V_D| - |V_F|) &= F_F - F_D \\ &= - \int_{|V_F|}^{|V_D|} dV \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}.\end{aligned}\quad (6.44)$$

Mit der Darstellung (3.117) für den Druck folgt dann

$$P_K(|V_D| - |V_F|) = \int_{|V_F|}^{|V_D|} dV P(V, T).\quad (6.45)$$

Dies ist die sog. *Maxwell-Konstruktion*.

Zur Bestimmung der Koexistenzkurve $P_K(T)$ für die beiden Phasen müssen wir das Integral berechnen. Wir dividieren durch $P_c V_c$ und setzen die dimensionslose vdW-Zustandsgleichung ein

$$\begin{aligned}\left(\frac{|V_D|}{V_c} - \frac{|V_F|}{V_c} \right) \frac{P_K}{P_c} &= \int_{\frac{|V_F|}{V_c}}^{\frac{|V_D|}{V_c}} dw \left[\frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \frac{1}{w - \frac{1}{3}} - \frac{3}{w^2} \right] \\ &= \left[\frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \ln \left(w - \frac{1}{3} \right) + \frac{3}{w} \right]_{w=\frac{|V_F|}{V_c}}^{w=\frac{|V_D|}{V_c}} \\ &= \frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \ln \left| \frac{\frac{|V_D|}{V_c} - \frac{1}{3}}{\frac{|V_F|}{V_c} - \frac{1}{3}} \right| + \frac{3}{\frac{|V_D|}{V_c}} - \frac{3}{\frac{|V_F|}{V_c}}.\end{aligned}\quad (6.46)$$

Somit

$$\frac{P_K}{P_c} = \frac{\frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \ln \left| \frac{\frac{|V_D|}{V_c} - \frac{1}{3}}{\frac{|V_F|}{V_c} - \frac{1}{3}} \right| + \frac{3}{\frac{|V_D|}{V_c}} - \frac{3}{\frac{|V_F|}{V_c}}}{\frac{|V_D|}{V_c} - \frac{|V_F|}{V_c}}.\quad (6.47)$$

Da in den beiden koexistierenden Phasen natürlich der gleiche Druck P_K herrscht, gilt notwendig für die Volumina $\frac{|V_D|}{V_c}$ und $\frac{|V_F|}{V_c}$ auf ein und derselben Isothermen:

$$\frac{P_K}{P_c} = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \frac{1}{\frac{|V_D|}{V_c} - \frac{1}{3}} - \frac{3}{\left(\frac{|V_D|}{V_c}\right)^2} \quad (6.48)$$

$$\frac{P_K}{P_c} = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \frac{1}{\frac{|V_F|}{V_c} - \frac{1}{3}} - \frac{3}{\left(\frac{|V_F|}{V_c}\right)^2}. \quad (6.49)$$

Eine konsistente Lösung von (6.47), (6.48), (6.49) ist natürlich die triviale Lösung $\frac{|V_F|}{V_c} = \frac{|V_D|}{V_c}$. Diese Lösung ist aber nur relevant für $T \geq T_c$. Die uns interessierende Lösung besitzt die Eigenschaft $\frac{|V_D|}{V_c} > 1 > \frac{|V_F|}{V_c}$ für $T < T_c$. Um diese Lösung zu finden subtrahieren wir die Gleichungen (6.48), (6.49):

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \left(\frac{1}{\frac{|V_D|}{V_c} - \frac{1}{3}} - \frac{1}{\frac{|V_F|}{V_c} - \frac{1}{3}} \right) + \frac{3}{\left(\frac{|V_F|}{V_c}\right)^2} - \frac{3}{\left(\frac{|V_D|}{V_c}\right)^2} \\ &= \frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \frac{\frac{|V_F|}{V_c} - \frac{|V_D|}{V_c}}{\left(\frac{|V_D|}{V_c} - \frac{1}{3}\right)\left(\frac{|V_F|}{V_c} - \frac{1}{3}\right)} - 3 \frac{\left(\frac{|V_D|}{V_c} - \frac{|V_F|}{V_c}\right)\left(\frac{|V_D|}{V_c} + \frac{|V_F|}{V_c}\right)}{\left(\frac{|V_D|}{V_c} \frac{|V_F|}{V_c}\right)^2} \\ &= \left(\frac{|V_F|}{V_c} - \frac{|V_D|}{V_c} \right) \left[\frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \frac{1}{\left(\frac{|V_D|}{V_c} - \frac{1}{3}\right)\left(\frac{|V_F|}{V_c} - \frac{1}{3}\right)} - 3 \frac{\frac{|V_D|}{V_c} + \frac{|V_F|}{V_c}}{\left(\frac{|V_D|}{V_c} \frac{|V_F|}{V_c}\right)^2} \right]. \end{aligned} \quad (6.50)$$

Um die triviale Lösung $\frac{|V_F|}{V_c} = \frac{|V_D|}{V_c}$ auszuschließen, fordern wir jetzt, dass der zweite Faktor gleich Null wird:

$$\begin{aligned} \frac{8}{9} \frac{T}{T_c} &= \frac{\left(\frac{|V_D|}{V_c} + \frac{|V_F|}{V_c}\right)\left(\frac{|V_D|}{V_c} - \frac{1}{3}\right)\left(\frac{|V_F|}{V_c} - \frac{1}{3}\right)}{\left(\frac{|V_D|}{V_c} \frac{|V_F|}{V_c}\right)^2} \\ &= \left(\frac{1}{\frac{|V_D|}{V_c}} + \frac{1}{\frac{|V_F|}{V_c}} \right) \left(1 - \frac{1}{3 \frac{|V_D|}{V_c}} \right) \left(1 - \frac{1}{3 \frac{|V_F|}{V_c}} \right). \end{aligned} \quad (6.51)$$

Addition von (6.48), (6.49) hingegen liefert, wenn wir mit (6.52) den Term $\frac{8}{3} \frac{T}{T_c}$ eliminieren:

$$\begin{aligned} \frac{P_K}{P_c} &= \frac{1}{2} \left[\frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \left(\frac{1}{\frac{|V_D|}{V_c} - \frac{1}{3}} + \frac{1}{\frac{|V_F|}{V_c} - \frac{1}{3}} \right) - \frac{3}{\left(\frac{|V_D|}{V_c}\right)^2} - \frac{3}{\left(\frac{|V_F|}{V_c}\right)^2} \right] \\ &= \frac{1}{\frac{|V_D|}{V_c} \frac{|V_F|}{V_c}} \left(3 - \frac{1}{\frac{|V_D|}{V_c}} - \frac{1}{\frac{|V_F|}{V_c}} \right). \end{aligned} \quad (6.52)$$

Das zu lösende Gleichungssystem lautet demnach

$$\begin{aligned} \frac{P_K}{P_c} &= \frac{\frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \ln \left| \frac{\frac{|V_D|}{V_c} - \frac{1}{3}}{\frac{|V_F|}{V_c} - \frac{1}{3}} \right| + \frac{3}{\frac{|V_D|}{V_c}} - \frac{3}{\frac{|V_F|}{V_c}}}{\frac{|V_D|}{V_c} - \frac{|V_F|}{V_c}} \quad (6.53) \\ \frac{8}{9} \frac{T}{T_c} &= \left(\frac{1}{\frac{|V_D|}{V_c}} + \frac{1}{\frac{|V_F|}{V_c}} \right) \left(1 - \frac{1}{3 \frac{|V_D|}{V_c}} \right) \left(1 - \frac{1}{3 \frac{|V_F|}{V_c}} \right) \\ \frac{P_K}{P_c} &= \frac{1}{\frac{|V_D|}{V_c} \frac{|V_F|}{V_c}} \left(3 - \frac{1}{\frac{|V_D|}{V_c}} - \frac{1}{\frac{|V_F|}{V_c}} \right). \end{aligned}$$

Dies sind für vorgegebenen Temperaturwert $\frac{T}{T_c} < 1$ insgesamt drei Gleichungen für drei Unbekannte $\frac{P_K}{P_c}$, $\frac{|V_D|}{V_c}$ und $\frac{|V_F|}{V_c}$, die i.A. nur numerisch zu lösen sind. Aus der parametrischen Kurve $\left[\frac{P_K(T)}{P_c}, \frac{|V_D(T)|}{V_c} \right]$ bzw. $\left[\frac{P_K(T)}{P_c}, \frac{|V_F(T)|}{V_c} \right]$ lassen sich dann die beiden Zweige der Koexistenzkurve P_K vs. $|V|$ ermitteln. In Abbildung (6.4) sind auf den $\frac{T}{T_c} \in \{0.85, 0.86, 0.87, \dots, 0.98, 0.99, 0.995, 0.998, 1.0\}$ die zugeordneten Wertepaare $\left[\frac{P_K(T)}{P_c}, \frac{|V_D(T)|}{V_c} \right]$ und $\left[\frac{P_K(T)}{P_c}, \frac{|V_F(T)|}{V_c} \right]$ als roter Punkt dargestellt und jeweils durch eine horizontale rotgepunktete Linie verbunden. Die grüne Linie ist die Spinodale. Unterhalb der Koexistenzkurve und oberhalb der Spinodalen existiert das Zwei-Phasengebiet. Auf der horizontalen Linie zwischen dem roten Punkt $\left[\frac{P_K(T)}{P_c}, \frac{|V_F(T)|}{V_c} \right]$ und der Spinodalen ist das System überhitzt, d.h. die Flüssigkeit siedet. Zwischen dem roten Punkt $\left[\frac{P_K(T)}{P_c}, \frac{|V_D(T)|}{V_c} \right]$ und der Spinodalen ist das System unterkühlt, d.h. es bildet sich Nassdampf (Nebel). Die Koexistenzkurve und die Spinodale berühren sich im kritischen Punkt $\frac{P_K(T_c)}{P_c} = 1$, $\frac{|V_D(T_c)|}{V_c} = 1$, $\frac{|V_F(T_c)|}{V_c} = 1$. In der Umgebung des kritischen Punktes kann die Temperaturabhängigkeit von $\frac{|V_D|}{V_c}$, $\frac{|V_F|}{V_c}$ und $\frac{P_K}{P_c}$ analytisch berechnet werden.

Kritisches Verhalten Mit Hilfe von (6.51), (6.52) berechnen wir jetzt die Temperaturabhängigkeit von $\frac{|V_D|}{V_c}$, $\frac{|V_F|}{V_c}$ und $\frac{P_K}{P_c}$ nahe dem kritischen Punkt. Dazu setzen wir

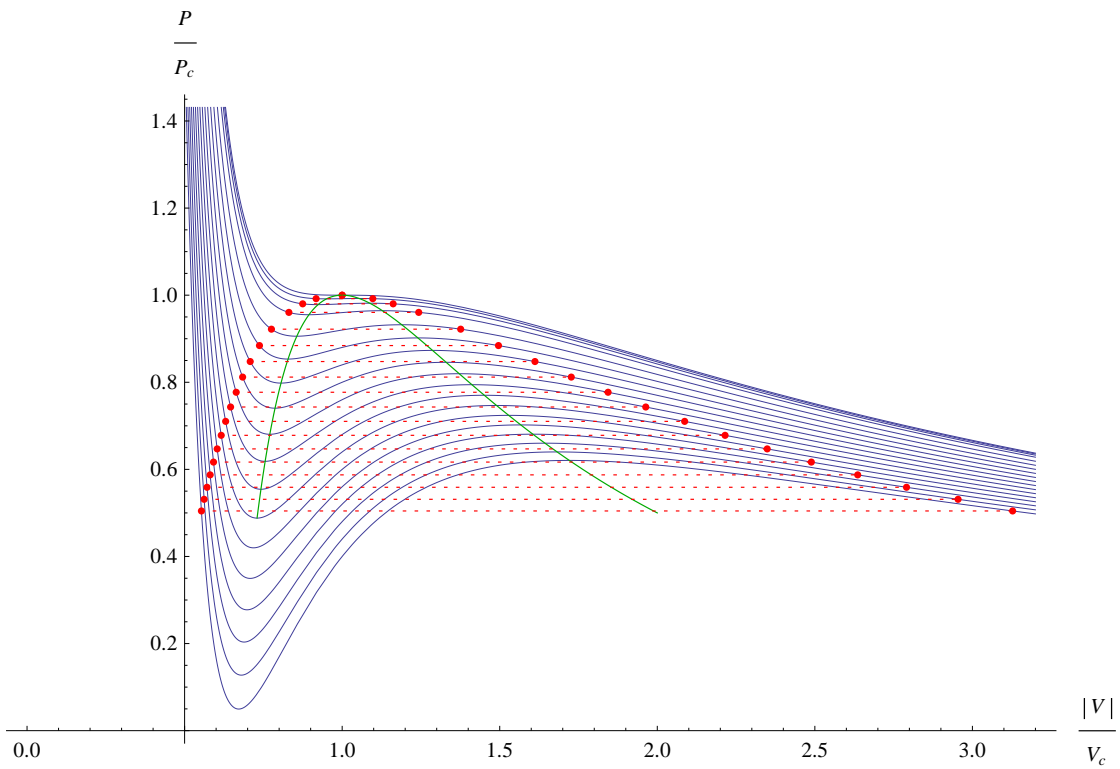


Abbildung 6.4: Koexistenzkurve von Flüssigkeit und Dampf für das van der Waals Gas gemäß der Maxwell-Konstruktion.

$$\begin{aligned}
 \frac{P}{P_c} &= 1 + p & (6.54) \\
 \frac{T}{T_c} &= 1 + t \\
 \frac{|V_D|}{V_c} &= 1 + v_D \\
 \frac{|V_F|}{V_c} &= 1 + v_F \\
 v &= \min(|v_F|, |v_D|).
 \end{aligned}$$

Es folgt dann aus (6.51), (6.52)

$$\begin{aligned}
 \frac{8}{3}(1+t) &= 3 \frac{(2+v_D+v_F)\left(\frac{2}{3}+v_D\right)\left(\frac{2}{3}+v_F\right)}{(1+v_D)^2(1+v_F)^2} & (6.55) \\
 &= \frac{8}{3} - \frac{2}{3}(v_F^2 + v_D^2 + v_F v_D) + o(v^3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1+p &= \frac{1}{(1+v_D)(1+v_F)} \left(3 - \frac{1}{1+v_D} - \frac{1}{1+v_F} \right) & (6.56) \\
 &= 1 - (v_F^2 + v_D^2 + v_F v_D) + o(v^3).
 \end{aligned}$$

Wir erhalten so in führender Ordnung für $T < T_c$:

$$\begin{aligned}
 t &< 0 & (6.57) \\
 v_F^2 + v_D^2 + v_F v_D &= -4t \\
 p &= 4t + \dots
 \end{aligned}$$

Um noch v_F und v_D gesondert zu berechnen, ist Gleichung (6.46) heranzuziehen:

$$\begin{aligned}
 (v_D - v_F)(1+p) &= \left[\frac{8(1+t)}{3} \ln\left(w - \frac{1}{3}\right) + \frac{3}{w} \right]_{w=1+v_F}^{w=1+v_D} & (6.58) \\
 \Leftrightarrow \\
 (v_D - v_F)(1+4t) &= \left[\frac{8(1+t)}{3} \ln\left(\frac{2}{3} + v\right) + \frac{3}{1+v} \right]_{v=v_F}^{v=v_D} \\
 &= (v_D - v_F)(1+4t) - 3(v_D^2 - v_F^2) \left(t + \frac{v_D^2 + v_F^2}{8} \right) + \dots \\
 \Leftrightarrow \\
 0 &= (v_D - v_F)(v_D + v_F) \left(t + \frac{v_D^2 + v_F^2}{8} \right) + \dots
 \end{aligned}$$

Die interessierende Lösung lautet

$$v_F = -v_D < 0. \quad (6.59)$$

Dann folgt aus (6.57)

$$\begin{aligned} v_F &= -2\sqrt{-t} \\ v_D &= 2\sqrt{-t}. \end{aligned} \quad (6.60)$$

In der Umgebung des kritischen Punktes gilt nach dem Gesagten in führender Ordnung die Entwicklung

$$\begin{aligned} T &< T_c & (6.61) \\ \frac{T_c - T}{T_c} &\ll 1 \\ \frac{P_K}{P_c} &= 1 + p = 1 + 4 \frac{T_c - T}{T_c} \\ \frac{|V_D|}{V_c} &= 1 + v_D = 1 + 2 \times \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}} \\ \frac{|V_F|}{V_c} &= 1 + v_F = 1 - 2 \times \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}}. \end{aligned}$$

Die Dampfdruckkurve $P_K(T)$ mündet in den kritischen Punkt P_c mit der Steigung

$$\left[\frac{dP_K(T)}{dT} \right]_{T_c} = -4P_c \quad (6.62)$$

ein. Für die Spinodale erhält man in der Nähe des kritischen Punktes

$$\frac{P_s}{P_c} = \frac{3}{(1+v)^2} - \frac{2}{(1+v)^3} = 1 - 3v^2. \quad (6.63)$$

Die entsprechende Entwicklung der Koexistenzkurve als Funktion von v_D bzw. v_F ist dann auf den beiden Ästen der vdW-Zustandsgleichung gegeben zu

$$\begin{aligned} t &< 0 & (6.64) \\ \frac{P_K}{P_c} &= 1 + 4t = 1 - v_F^2 = 1 - \left(\frac{|V_F|}{V_c} - 1 \right)^2 \\ \frac{P_K}{P_c} &= 1 + 4t = 1 - v_D^2 = 1 - \left(\frac{|V_D|}{V_c} - 1 \right)^2. \end{aligned}$$

Offensichtlich liegt der metastabile Bereich der Koexistenz von Dampf und Flüssigkeit *oberhalb* der Spinodalen, aber *unterhalb* der Koexistenzlinie, siehe Abbildung (6.4).

Es sei hier angemerkt, dass der Exponent $\frac{1}{2}$ für die Temperaturabhängigkeit $\frac{|V_D|-|V_F|}{V_c} = 4\left(\frac{T_c-T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}$ nahe der kritischen Temperatur T_c im vdW-Gas typisch für das Verhalten des Ordnungsparameters einer *Molekularfeldtheorie* ist. Obgleich die Molekularfeldtheorie wesentliche Merkmale beim Phasenübergang flüssig-gasförmig qualitativ richtig beschreibt, z.B. das Gesetz korrespondierender Zustände, ist sie zur quantitativen Beschreibung des kritischen Verhaltens zu ungenau. In sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment (siehe Guggenheim-Plot 6.2) erhält man mit der Methode der Renormierungsgruppe von K.G. Wilson das (numerische) Ergebnis $\frac{|V_D|-|V_F|}{V_c} \propto \left(\frac{T_c-T}{T_c}\right)^{0.35}$. Für die Theorie der kritischen Phänomene bei Phasenübergänge erhielt K.G. Wilson im Jahr 1982 den Physik-Nobelpreis.

6.3 Phasengleichgewichte

Das Beispiel des vdW-Gases zeigt, dass $N \gg 1$ Atome eines Reinstoffs (einer Substanz) in einem Volumen $|V|$ gegebenenfalls in zwei thermodynamisch stabile Phasen mit jeweils unterschiedlicher Dichte fragmentieren können. Die Vorgabe von extensiven Variablen wie Energie E , Teilchenzahl N , Volumen $|V|$ führen demnach nicht immer zu einem *eindeutigen* homogenen thermodynamischen Zustand eines makroskopischen Systems im Gleichgewicht (man denke an einen Eisberg im Wasser). Ein und derselbe Reinstoff kann z.B. in den Aggregatzuständen fest, flüssig oder gasförmig vorkommen. In der festen Phase kann ein Stoff, etwa in Abhängigkeit vom Druck, wiederum in verschiedenen Kristallstrukturen existieren, ein Festkörper kann in Abhängigkeit von der Temperatur ferromagnetisch oder paramagnetisch sein, oder er ist in Abhängigkeit vom Druck ein guter elektrischer Leiter oder ein Isolator.

In der Abbildung (6.5) ist ein typisches PT -Phasendiagramm für eine Substanz skizziert, die in den Aggregatzuständen fest (*III*), flüssig (*II*) und gasförmig (*I*) vorliegen kann. Wir bezeichnen das chemische Potential der festen Phase entsprechend als $\mu_{III}(P, T)$, das der flüssigen Phase als $\mu_{II}(P, T)$, und das der gasförmigen Phase als $\mu_I(P, T)$.

Die Koexistenzbedingung für das Gleichgewicht gasförmig-flüssig lautet (wie schon beim vdW-Gas diskutiert)

$$\mu_I(P, T) = \mu_{II}(P, T). \quad (6.65)$$

Diese Forderung führt auf die sog. *Dampfdruckkurve*, eine Linie im PT -Phasendiagramm, die wir in Abbildung (6.5) mit $P_{I,II}(T)$ kennzeichnen.

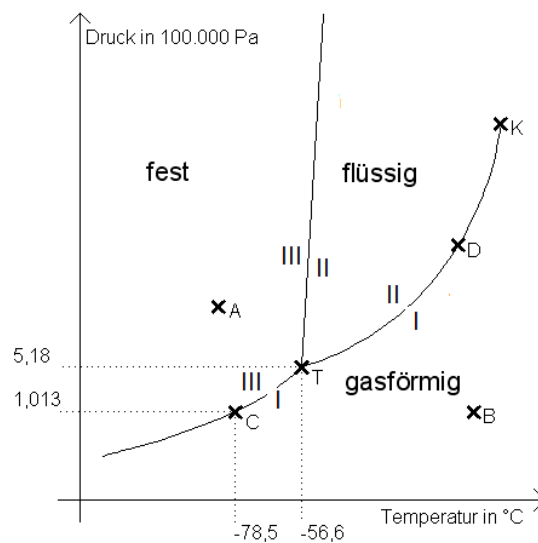


Abbildung 6.5: Phasendiagramm der Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig für CO_2 .

Die Koexistenzbedingung für das Gleichgewicht flüssig-fest lautet entsprechend

$$\mu_{II}(P, T) = \mu_{III}(P, T). \quad (6.66)$$

Diese Forderung führt auf die sog. *Schmelzdruckkurve*, eine Linie im PT -Phasendiagramm, die wir in Abbildung (6.5) mit $P_{II,III}(T)$ kennzeichnen.

Schließlich lautet die Koexistenzbedingung für das Gleichgewicht fest-gasförmig

$$\mu_{III}(P, T) = \mu_I(P, T). \quad (6.67)$$

Diese Forderung führt auf die sog. *Sublimationskurve*, eine Linie im PT -Phasendiagramm, die wir in Abbildung (6.5) mit $P_{III,I}(T)$ kennzeichnen.

Für das simultane Gleichgewicht aller drei Phasen gilt die Koexistenzbedingung

$$\mu_I(P, T) = \mu_{II}(P, T) = \mu_{III}(P, T). \quad (6.68)$$

Diese Forderung kann nur an einem Punkt im PT -Phasendiagramm erfüllt werden, dem sog. *Tripelpunkt*. Nur dort können der schmelzende Festkörper, die siedende Flüssigkeit und der Satttdampf also koexistieren. Jede Änderung zerstört das fragile Gleichgewicht fest-flüssig-dampfförmig.

Die Dampfdruckkurve $P_{I,II}(T)$ endet im sog. *kritischen Punkt*. Dort haben sich Flüssigkeit und Gas hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften derart angeglichen (z.B. gleiche Dichte, gleiche Entropie usw.), dass bei noch höheren

Temperaturen oder Druckwerten überhitzter Dampf und siedende Flüssigkeit nicht mehr zu unterscheiden sind.

Für vier (oder mehr) Phasen eines *Reinstoffes* gibt es kein simultanes Gleichgewicht, da eine Koexistenzbedingung $\mu_I(P, T) = \mu_{II}(P, T) = \mu_{III}(P, T) = \mu_{IV}(P, T)$ für vier unterschiedliche chemische Potentiale zugleich an keinem Punkt im PT -Phasendiagramm erfüllt werden kann.

Latente Wärme Bei der reversiblen Umwandlung einer Phase in eine andere muss *pro Teilchen* während einer Zeit dt mit der Rate \dot{Q} eine Energiemenge $q = \frac{\dot{Q}dt}{N}$ zugeführt bzw. abgeführt werden. Diese heißt, je nach der Natur der Phasenumwandlung, latente Verdampfungswärme, latente Schmelzwärme oder latente Sublimationswärme. Sie ist nach dem ersten Hauptsatz natürlich durch die Entropiedifferenz zwischen den beiden Phasen gegeben. Z.B. ist für den Phasenübergang flüssig-dampfförmig die latente Verdampfungswärme gegeben zu

$$q_{II,I} = \frac{\dot{Q}dt}{N} = \frac{T(S_{II} - S_I)}{N}. \quad (6.69)$$

Allgemein gilt in jeder der beiden Phasen I bzw. II , die ja für sich betrachtet homogene Phasen sind, die Gibbs-Duhem Relation (3.184)

$$0 = -S_I dT + |V_I| dP - N d\mu_I \quad (6.70)$$

$$0 = -S_{II} dT + |V_{II}| dP - N d\mu_{II}.$$

Hieraus folgt sofort

$$\left(\frac{\partial \mu_I}{\partial T} \right)_P = -\frac{S_I}{N} \quad (6.71)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_I}{\partial P} \right)_T = \frac{|V_I|}{N}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{II}}{\partial T} \right)_P = -\frac{S_{II}}{N}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{II}}{\partial P} \right)_T = \frac{|V_{II}|}{N}.$$

Entlang der Koexistenzkurve $P_{I,II}(T)$ gilt

$$\mu_I(P_K, T) = \mu_{II}(P_K, T) \quad (6.72)$$

$$P_K = P_{I,II}(T),$$

folglich auch

$$\frac{d\mu_I(P_K, T)}{dT} = \frac{d\mu_{II}(P_K, T)}{dT}. \quad (6.73)$$

Dies impliziert

$$\left(\frac{\partial\mu_I}{\partial P}\right)_T \frac{dP_K}{dT} + \left(\frac{\partial\mu_I}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial\mu_{II}}{\partial P}\right)_T \frac{dP_K}{dT} + \left(\frac{\partial\mu_{II}}{\partial T}\right)_P. \quad (6.74)$$

Nach einer elementaren Umstellung folgt

$$\frac{dP_{I,II}(T)}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial\mu_{II}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial\mu_I}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial\mu_I}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_{II}}{\partial P}\right)_T} = \frac{-\frac{S_{II}}{N} + \frac{S_I}{N}}{\frac{|V_I|}{N} - \frac{|V_{II}|}{N}} = \frac{S_{II} - S_I}{|V_{II}| - |V_I|} = \frac{q_{II,I}(T)}{T\left(\frac{|V_{II}|}{N} - \frac{|V_I|}{N}\right)}. \quad (6.75)$$

Dies ist die sog. *Clausius-Clapeyron* Gleichung. Die Steigung der Koexistenzlinie $P_K(T) = P_{I,II}(T)$ wird demnach durch die Temperatur T , die latente Wärme $q_{II,I}(T)$ und die Differenz der spezifischen Volumina $\frac{|V_{II}|}{N}$ und $\frac{|V_I|}{N}$ bestimmt.

Für den Übergang der flüssigen Phase II in die gasförmige Phase I gilt $\frac{|V_{II}|}{N} \ll \frac{|V_I|}{N}$, folglich gilt näherungsweise

$$\frac{dP_{I,II}(T)}{dT} = -\frac{q_{II,I}(T)}{T\frac{|V_I|}{N}}. \quad (6.76)$$

Betrachtet man Dampf als ideales Gas mit thermischer Zustandsgleichung, so ist

$$\frac{|V_I|}{N} = \frac{k_B T}{P}. \quad (6.77)$$

Also gilt auf der Koexistenzkurve $P_{I,II}(T)$ von Dampf und Flüssigkeit

$$\frac{dP_{I,II}(T)}{dT} = -\frac{q_{II,I}}{T \cdot \frac{k_B T}{P}} = -\frac{q_{II,I}}{k_B} \frac{P_{I,II}}{T^2}. \quad (6.78)$$

Mit der Annahme $q_{II,I} = \text{const}$ lässt sich diese Differentialgleichung für den Dampfdruck exakt lösen:

$$P_{I,II}(T) = P_{I,II}(T_0) \exp\left[\frac{q_{II,I}}{k_B T_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right]. \quad (6.79)$$

Gemäß dieser Gleichung sind Dampfdruckkurven in einer logarithmischen Auftragung $\ln \frac{P_{I,II}(T)}{P_{I,II}(T_0)}$ vs. $\frac{T_0}{T}$ gerade Linien, was experimentell gut bestätigt ist.

Mehrkomponentige Systeme Die bisher angestellten Überlegungen treffen für die Aggregatzustände (Phasen) eines *Reinstoffs* zu. Ein Gas wie z.B. Luft ist ein *mehrkomponentiges* System bestehend aus 78% Stickstoff N_2 , 21% Sauerstoff O_2 , sowie 0.93% Argon, dazu ein kleiner Anteil von 0.04% Kohlendioxid CO_2 und winzige Spuren von anderen Edelgasen. Es ist wichtig festzustellen, dass es sich bei Luft (von Effekten der Gravitation sei abgesehen) um ein *homogenes* Gemisch handelt.

Wir betrachten jetzt ein homogenes Gemisch bestehend aus einer Anzahl n von Reinstoffen, die nicht ineinander umwandelbar sind. Dann ist jeder Teilchenzahloperator $\hat{N}^{(j)}$ für die Moleküle des j -ten Reinstoffs eine Erhaltungsgröße, und der Operator der gesamten Teilchenzahl ist gegeben zu

$$\hat{N} = \sum_{j=1}^n \hat{N}^{(j)}. \quad (6.80)$$

Für den statistischen Operator des mehrkomponentigen Systems im großkanonischen Ensemble schreiben wir dann, da jede Komponente $j \in \{1, 2, \dots, n\}$ ihr eigenes chemisches Potential $\mu^{(j)}$ besitzt:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{GK} &= \frac{\exp\left[-\beta\left(\hat{H} - \sum_{j=1}^n \mu^{(j)} \hat{N}^{(j)}\right)\right]}{Z_{GK}} \\ Z_{GK} &= Z_{GK}(T, \mu^{(1)}, \mu^{(2)}, \dots, \mu^{(n)}, |V|) \\ &= \text{Tr} \left\{ \exp \left[-\beta \left(\hat{H} - \sum_{j=1}^n \mu^{(j)} \hat{N}^{(j)} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6.81)$$

Dementsprechend lautet jetzt der erste Hauptsatz für die homogene Mischung von n Reinstoffen

$$dE = TdS - PdV + \sum_{j=1}^n \mu^{(j)} dN^{(j)}. \quad (6.82)$$

Die Gibbs-Duhem Relation für mehrkomponentige *homogene* Systeme lautet somit

$$\begin{aligned} 0 &= -SdT + |V|dP - \sum_{j=1}^n N^{(j)} d\mu^{(j)} \\ E &= TS - P|V| + \sum_{j=1}^n \mu^{(j)} \hat{N}^{(j)}. \end{aligned} \quad (6.83)$$

Das thermodynamische Potential ist dann

$$\begin{aligned}
 \Omega &= \Omega(T, \mu^{(1)}, \mu^{(2)}, \dots, \mu^{(n)}, |V|) & (6.84) \\
 &= E - TS - \sum_{j=1}^n \mu^{(j)} \hat{N}^{(j)} \\
 &= -P|V| \\
 &= -k_B T \ln Z_{GK}.
 \end{aligned}$$

Es kann vorkommen, dass zu einer gesamten Energie E , und einer vorgegebenen Teilchenzahl $N^{(1)}, N^{(2)}, \dots, N^{(n)}$ in einem Volumen $|V|$ das System dennoch nicht homogen gemischt ist, sondern in eine Anzahl von m sich berührenden Phasen (Aggregatzuständen) unterschiedlicher Dichte zerfällt, die jeweils für sich homogen sind. Es sei an das Beispiel des schwimmenden Eisbergs mit seinen Grenzflächen Eis- Wasser-Luft erinnert (in dem Fall ist $m = 3$). Im Gleichgewicht muss die Entropie des Gesamtsystems ein *Maximum* haben. Bringt man also eine Energie dE , die Teilchenzahl $dN^{(j)}$ und das Volumen dV von einer Phase l in eine andere Phase l' der m möglichen Phasen, so ist natürlich die Änderung der gesamten Entropie gleich Null:

$$dS = \left(\frac{1}{T_l} - \frac{1}{T_{l'}} \right) dE - \sum_{j=1}^n \left(\frac{\mu_l^{(j)}}{T_l} - \frac{\mu_{l'}^{(j)}}{T_{l'}} \right) dN^{(j)} + \left(\frac{P_l}{T_l} - \frac{P_{l'}}{T_{l'}} \right) dV. \quad (6.85)$$

Die Forderung des Phasengleichgewichts bedingt

$$\begin{aligned}
 l &\neq l' & (6.86) \\
 T_l &= T_{l'} = T \\
 P_l &= P_{l'} = P \\
 j &\in \{1, 2, \dots, n\} \\
 \mu_l^{(j)} &= \mu_{l'}^{(j)}.
 \end{aligned}$$

Jede Komponente $j \in \{1, 2, \dots, n\}$ des Systems hat in allen möglichen Phasen $l \in \{1, 2, \dots, m\}$ denselben Wert für das chemische Potential! Dies ist die Gibbs'sche Phasenregel. Man kann auch schreiben

$$\begin{aligned}
 \mu_l^{(j)} &= \mu_m^{(j)} & (6.87) \\
 l &\in \{1, 2, \dots, m-1\} \\
 j &\in \{1, 2, \dots, n\}.
 \end{aligned}$$

Zusammen betrachtet sind dies $n(m-1)$ verschiedene Gleichungen für die Variablen P, T sowie $m(n-1)$ unabhängige Konzentrationen $c_l^{(j)} = \frac{N^{(j)}}{N}$, wie sie in

den verschiedenen Phasen $l \in \{1, 2, \dots, m\}$ vorkommen können. Es verbleiben dann insgesamt

$$\begin{aligned} f &= 2 + m(n-1) - n(m-1) \\ &= 2 + n - m \end{aligned} \quad (6.88)$$

freie *unabhängige* Variablen zur Charakterisierung des Gleichgewichts im $(P, T, c_l^{(j)})$ -Phasendiagramm.

Betrachten wir z.B. eine gesättigte Lösung. Ein Lösungsmittel (z.B. Wasser) befindet sich im Gleichgewicht mit einem Lösungsmittel (z.B. Zucker). Dann ist $n = 2, m = 2$, d.h. $f = 2$. In dem Fall ist die Sättigungskonzentration $c_S = c_S(T, P)$ nur eine Funktion von Temperatur T und Druck P .

Osmotischer Druck Ein Gefäß sei durch eine *nur* für das Lösungsmittel durchlässigen Wand (semipermeable Membran) in zwei Teile unterteilt. Auf beiden Seiten der Wand stellt sich im thermischen Gleichgewicht ein Druckunterschied $\Delta P = P - P^{(RL)}$ ein, wenn $P^{(RL)}$ den Druck im reinen Lösungsmittels und P den tatsächlichen Druck in der Lösung bezeichnet. Wir bezeichnen jetzt die Teilchenzahl und das chemische Potential des reinen Lösungsmittels mit $N^{(RL)}$ und $\mu^{(RL)}$, entsprechend die Teilchenzahl und das chemische Potential des gelösten Stoffes mit $N^{(L)}$ und $\mu^{(L)}$. Dann besitzt die großkanonische Zustandssumme für die Lösung die Darstellung

$$Z_{GK}(T, \mu^{(RL)}, \mu^{(L)}, |V|) = \sum_{N^{(L)}=0}^{\infty} Z_{GK}(T, \mu^{(RL)}, N^{(L)}, |V|) e^{\beta \mu^{(L)} N^{(L)}}. \quad (6.89)$$

Hier ist $Z_{GK}(T, \mu^{(RL)}, N^{(L)}, |V|)$ die großkanonische Zustandssumme des reinen Lösungsmittels in Gegenwart von exakt $N^{(L)}$ Molekülen Lösungsmittel. Wir sind nur an verdünnten Lösungen interessiert und erhalten in führender Ordnung

$$\ln Z_{GK} = \begin{cases} \ln [Z_{GK}(T, \mu^{(RL)}, N^{(L)} = 0, |V|)] \\ + \frac{Z_{GK}(T, \mu^{(RL)}, N^{(L)}=1, |V|)}{Z_{GK}(T, \mu^{(RL)}, N^{(L)}=0, |V|)} e^{\beta \mu^{(L)}} \\ + O(e^{2\beta \mu^{(L)}}). \end{cases} \quad (6.90)$$

6.4 Verschiebung des Gleichgewichts in verdünnten Lösungen

Die mittlere Anzahl gelöster Teilchen des Lösungstoffes im Gleichgewicht folgt dann zu

$$\begin{aligned}\bar{N}^{(L)} &= \langle \hat{N}^{(L)} \rangle_{GK} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu^{(L)}} \ln Z_{GK} \\ &\simeq \frac{Z_{GK}(T, \mu^{(RL)}, N^{(L)} = 1, |V|)}{Z_{GK}(T, \mu^{(RL)}, N^{(L)} = 0, |V|)} e^{\beta \mu^{(L)}} + O\left(e^{2\beta \mu^{(L)}}\right).\end{aligned}\quad (6.91)$$

Wir erhalten aus dem thermodynamischen Potential $\Omega = -P|V|$ der Lösung somit für den Druck P , der in der Lösung herrscht, die Darstellung

$$P = \frac{k_B T}{|V|} \ln Z_{GK} = P^{(RL)} + \frac{k_B T}{|V|} \bar{N}^{(L)} + O\left[\left(\frac{\bar{N}^{(L)}}{|V|}\right)^2\right], \quad (6.92)$$

wobei

$$P^{(RL)} = \frac{k_B T}{|V|} \ln \left[Z_{GK}(T, \mu^{(RL)}, N^{(L)} = 0, |V|) \right] \quad (6.93)$$

der Druck im reinen Lösungsmittel ist. Zwischen dem reinen Lösungsmittel und der *verdünnten Lösung* besteht folglich auf beiden Seiten einer semipermeablen Membran ein Druckunterschied

$$\Delta P = P - P^{(RL)} = k_B T \frac{\bar{N}^{(L)}}{|V|}. \quad (6.94)$$

Der Durchtritt von Stoffen durch semipermeable Membranen heißt *Osmose*, entsprechend heißt ΔP der *osmotische Druck*. Nach dem Gesagten ist der osmotische Druck nichts anderes als der Partialdruck derjenigen Komponenten des Lösungstoffes, die *nicht* durch die Membran hindurch gelangen können (van't Hoff).

6.4 Verschiebung des Gleichgewichts in verdünnten Lösungen

Ein Lösungstoff sei in kleiner Konzentration in einem Lösungsmittel enthalten, z.B. Salz in Wasser. Dann stellt sich die Frage, wie sich die Schmelzkurve bzw. die Siedetemperatur der Lösung als Funktion der Konzentration des Lösungsmittels verändert. Der Druck P für konstante Temperatur T und konstantes Volumen $|V|$ ändert sich gemäß (6.92) bei Zugabe von ΔN Molekülen des Lösungsmittels in die reine Lösung um

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu^{(RL)}} \right)_{T, |V|} \Delta \mu + \frac{k_B T}{|V|} \Delta N. \quad (6.95)$$

Aus (3.188) folgt

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu^{(RL)}} \right)_{T,|V|} = \frac{\bar{N}^{(RL)}}{|V|}, \quad (6.96)$$

d.h. es ist für $\Delta N \ll \bar{N}^{(RL)}$ die Druckänderung gegeben zu

$$\Delta P = \frac{\bar{N}^{(RL)}}{|V|} \Delta \mu + \frac{k_B T}{|V|} \Delta N. \quad (6.97)$$

Für konstant gehaltenen Druck ist $\Delta P = 0$, was für die Änderung des chemischen Potentials in der Lösung bedeutet

$$\mu - \mu^{(RL)} = \Delta \mu = -k_B T \frac{\Delta N}{\bar{N}^{(RL)}}. \quad (6.98)$$

Wir schreiben jetzt für die Konzentration des Lösungstoffes in der Lösung

$$c^{(L)} = \frac{\Delta N}{\bar{N}^{(RL)}} \quad (6.99)$$

und erhalten

$$\mu(P, T, c^{(L)}) = \mu^{(RL)}(P, T) - k_B T c^{(L)}. \quad (6.100)$$

Wir betrachten jetzt zwei Phasen A und B eines mehrkomponentigen Systems, z. B. die flüssige Phase und die feste Phase der Lösung im Gleichgewicht. Dann gilt für das chemische Potential des Lösungsmittels in Gegenwart des Lösungstoffes

$$\begin{aligned} \mu_A(P, T, c_A^{(L)}) &= \mu_B(P, T, c_B^{(L)}) \\ P &= P(T, c_A^{(L)}, c_B^{(L)}) \end{aligned} \quad (6.101)$$

Aufgrund von (6.100) bedeutet das entlang der Koexistenzkurve für kleine Konzentrationen $c_A^{(L)}$ und $c_B^{(L)}$ des Lösungstoffes in der A - bzw. der B -Phase

$$\mu_A^{(RL)}(P, T) - k_B T c_A^{(L)} = \mu_B^{(RL)}(P, T) - k_B T c_B^{(L)}. \quad (6.102)$$

Es verschiebt sich die Koexistenzkurve der Phasen A und B des reinen Lösungsmittels beim Einbringen des Lösungstoffes gemäß

$$\begin{aligned} P &= P_0 + \Delta P \\ T &= T_0 + \Delta T. \end{aligned} \quad (6.103)$$

Folglich

$$\mu_A^{(RL)}(P, T) = \begin{cases} \mu_A^{(RL)}(P_0, T_0) \\ + \left[\frac{\partial \mu_A^{(RL)}(P, T)}{\partial P} \right]_{P=P_0, T=T_0} \Delta P \\ + \left[\frac{\partial \mu_A^{(RL)}(P, T)}{\partial T} \right]_{P=P_0, T=T_0} \Delta T + \dots \end{cases} \quad (6.104)$$

$$\mu_B^{(RL)}(P, T) = \begin{cases} \mu_B^{(RL)}(P_0, T_0) \\ + \left[\frac{\partial \mu_B^{(RL)}(P, T)}{\partial P} \right]_{P=P_0, T=T_0} \Delta P \\ + \left[\frac{\partial \mu_B^{(RL)}(P, T)}{\partial T} \right]_{P=P_0, T=T_0} \Delta T + \dots \end{cases}$$

Mit (6.71) erhalten wir

$$\mu_A^{(RL)}(P, T) = \mu_A^{(RL)}(P_0, T_0) + \frac{|V_A|}{N^{(RL)}} \Delta P + \frac{S_A}{N^{(RL)}} \Delta T + \dots \quad (6.105)$$

$$\mu_B^{(RL)}(P, T) = \mu_B^{(RL)}(P_0, T_0) + \frac{|V_B|}{N^{(RL)}} \Delta P + \frac{S_B}{N^{(RL)}} \Delta T + \dots$$

Die Koexistenzbedingung für die beiden Phasen A und B (6.102) lautet dann in führender Ordnung

$$\begin{aligned} & \mu_A^{(RL)}(P_0, T_0) + \frac{|V_A|}{N^{(RL)}} \Delta P + \frac{S_A}{N^{(RL)}} \Delta T - k_B T_0 c_A^{(L)} \\ & = \mu_B^{(RL)}(P_0, T_0) + \frac{|V_B|}{N^{(RL)}} \Delta P + \frac{S_B}{N^{(RL)}} \Delta T - k_B T_0 c_B^{(L)}. \end{aligned} \quad (6.106)$$

Aber P_0, T_0 sind gerade so definiert, dass sie auf der Koexistenzkurve der Phasen A und B des reinen Lösungsmittels liegen, d.h.

$$\mu_A^{(RL)}(P_0, T_0) = \mu_B^{(RL)}(P_0, T_0). \quad (6.107)$$

Es folgt der allgemeine Zusammenhang für die Verschiebung der Koexistenzkurve zweier Phasen des reinen Lösungsmittels infolge der Gegenwart eines Lösungstoffes mit geringer Konzentration

$$\frac{|V_A| - |V_B|}{N^{(RL)}} \Delta P + \frac{S_A - S_B}{N^{(RL)}} \Delta T - k_B T_0 (c_A^{(L)} - c_B^{(L)}) = 0. \quad (6.108)$$

Absenken der Gefrieretemperatur Für Salz und Wasser dürfen wir annehmen, dass sich der Lösungsstoff Salz *nur* in der Flüssigkeit (A -Phase), aber nicht im Eis (B -Phase) löst, d.h. $c_B^{(L)} = 0$. Ferner ist unter atmosphärischen Bedingungen der Druck konstant, also $\Delta P = 0$. Die Wärme, die von reinem Wasser beim Gefrieren zu Eis *abgegeben* wird, ist die latente Wärme

$$q_{A,B} = T_0 \frac{S_A - S_B}{N^{(RL)}} < 0. \quad (6.109)$$

Somit erfolgt beim Lösen von Salz in reinem Wasser eine *Absenkung* der Gefrieretemperatur um

$$\Delta T = - \frac{k_B T_0^2}{|q_{A,B}|} c_A^{(L)}. \quad (6.110)$$

Deshalb streut man im Winter Salz!

Erhöhung der Siedetemperatur Wir betrachten nun siedendes Wasser. Auch hier ist davon auszugehen, dass der Lösungsstoff Salz sich nur in der Flüssigkeit (A -Phase), aber nicht im Dampf (B -Phase) löst, d.h. $c_B^{(L)} = 0$. Ferner ist unter atmosphärischen Bedingungen der Druck beim Sieden konstant, also $\Delta P = 0$. Die Wärme, die bei der Verdampfung von Wasser *aufzuwenden* ist, ist die latente Wärme

$$q_{A,B} = T_0 \frac{S_A - S_B}{N^{(RL)}} > 0. \quad (6.111)$$

Somit erfolgt beim Lösen von Salz in Wasser eine *Erhöhung* der Siedetemperatur um

$$\Delta T = \frac{k_B T_0^2}{|q_{A,B}|} c_A^{(L)}. \quad (6.112)$$

Raoult'sches Gesetz Für Wasser (A -Phase) und Dampf (B -Phase) gilt $|V_A| \ll |V_B|$. Dann findet man bei festgehaltener Temperatur, also $\Delta T = 0$, eine *Erniedrigung* des Dampfdrucks

$$\Delta P = - \frac{k_B T_0}{\frac{|V_B|}{N^{(RL)}}} c_A^{(L)}. \quad (6.113)$$

Verwendet man für Dampf (B -Phase) die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases, so folgt hieraus für die Druckänderung in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration $c_A^{(L)}$ des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit der Zusammenhang

$$\frac{\Delta P}{P(T_0)} = -c_A^{(L)}. \quad (6.114)$$

6.4 Verschiebung des Gleichgewichts in verdünnten Lösungen

Die Dampfdruckerniedrigung wächst proportional zur Konzentration des gelösten Reinstoffs. Diese Beziehung heißt das Raoult'sche Gesetz.

Mineralwasser wird z.B. in CO_2 -Atmosphäre unter erhöhtem Druck abgefüllt und verschlossen. Je höher der Druck, desto mehr CO_2 löst sich im Wasser. Wenn beim Öffnen der Flasche der Druck gesenkt wird, dann sprudelt das CO_2 wieder heraus.

7 Magnetismus, Molekularfeld-Näherung und Landau-Theorie für kritisches Verhalten

Nach der klassischen Maxwell-Theorie des Elektromagnetismus' entsteht ein magnetisches Induktionsfeld \mathbf{B} aufgrund einer elektrischen Stromdichte \mathbf{j} und/oder infolge eines zeitlich veränderlichen elektrischen Feldes \mathbf{E} . In großer Entfernung von einem Kreisstrom ist das magnetische Induktionsfeld in führender Ordnung ein Dipolfeld. Es war deshalb naheliegend, zu Beginn der Erforschung der Struktur der festen Materie als Ursache für den Magnetismus mikroskopisch kleine Kreisströme zu postulieren, die z.B. durch die Bewegung der am Atom gebundenen Elektronen verursacht sein sollten. Niels Bohr und unabhängig Johanna H. van Leeuwen zeigten jedoch, dass so ein Modell des Magnetismus für eine makroskopisch große Probe im Rahmen der *klassischen* Physik *nicht* funktioniert.

Heutzutage wissen wir, dass der Magnetismus nur auf Basis der *Quantenmechanik* erklärbar ist. Magnetische Momente von *einzelnen* Atomen und Molekülen sind eng mit dem Spin bzw. dem Drehimpulsoperator verknüpft. Die Ursache des Ferromagnetismus in Festkörpern ist die *Austauschkraft*, deren physikalische Natur von Werner Heisenberg im Jahr 1928 auf die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen und das Pauli-Prinzip zurückgeführt wurde. Der Diamagnetismus beruht dagegen auf der Kopplung des Vektorpotentials $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ an die Orbitalbewegung der Elektronen. Es handelt sich beim Diamagnetismus um einen universellen Effekt. Das infolge der Orbitalbewegung der Elektronen induzierte magnetische Moment ist dabei proportional zur Feldstärke $\mathbf{B} = \mathbf{rot} \mathbf{A}$ und dieser *entgegengerichtet*. Besonders eindrucksvoll ist in dem Zusammenhang der Meissner-Ochsenfeld-Effekt in Supraleitern. Details zur Theorie des Diamagnetismus von Metallen und Halbleitern bei tiefen Temperaturen können wir hier aus Zeitgründen nicht bringen. In den allermeisten *magnetischen* Materialien ist der Diamagnetismus im Vergleich zum Paramagnetismus aber nur ein kleiner Effekt.

7.1 Paramagnetismus

Es handelt sich beim Paramagnetismus im Grunde genommen um das magnetische Analogon zum idealen Gas. In einem Isolator mit einem Kristallgitter Λ , mit einer Anzahl $N = |\Lambda|$ von Gitterplätzen \mathbf{R} , befinden sich an den einzelnen Gitterplätzen lokalisierte, *identische* Ionen der seltenen Erden (z.B. Ce, Gd, Dy, Yb, usw.) mit einem *permanenten* magnetischen Dipolmoment $\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{R})$. Wie man in der Atomphysik zeigt, setzt sich das magnetische Moment der Atomhülle solcher Ionen aus dem Gesamtdrehimpuls (z.B. der f -Schale) zusammen

$$\begin{aligned}\hat{m}_a(\mathbf{R}) &= -g \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{J}_a(\mathbf{R}) \\ a &\in \{x, y, z\} \\ \mu_B &= \frac{|e|\hbar}{2m_e} = 5.788 \times 10^{-5} \left[\frac{\text{eV}}{\text{Tesla}} \right].\end{aligned}\quad (7.1)$$

Hier ist $g = g(j, l, s)$ der Landé-Faktor, $\hat{J}_a(\mathbf{R})$ der Gesamtdrehimpuls des Atoms am Gitterplatz $\mathbf{R} \in \Lambda$, und j, l, s sind die Quantenzahlen von Gesamtdrehimpuls \hat{J}_a , Bahndrehimpuls \hat{L}_a und Spin \hat{S}_a . Der Wertevorrat des Gesamtdrehimpulses j der hier betrachteten f -Schale von Ionen der seltenen Erden ist typischerweise $j \in \{\frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots\}$, den Fall $j = 0$ schließen wir von unseren Betrachtungen aus.

Legen wir an eine solche Probe ein äußeres magnetisches Induktionsfeld $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ an, so bewirkt dies zum einen eine Ausrichtung der atomaren Momente parallel bzw. anti-parallel zum äußeren Feld, je nachdem $g < 0$ bzw. $g > 0$ ist. Das Magnetfeld beseitigt zugleich die $(2j + 1)$ -fache Entartung eines Energieniveaus mit Drehimpulsquantenzahl j . Es bilden sich $(2j + 1)$ Unterniveaus, die voneinander den Abstand $g\mu_B B$ haben. Der Hamilton-Operator des Systems lautet, wenn die Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander vernachlässigt wird:

$$\hat{H} = -B \sum_{\mathbf{R}' \in \Lambda} \hat{m}_z(\mathbf{R}'). \quad (7.2)$$

Wir berechnen jetzt den thermischen Erwartungswert der Magnetisierung der betrachteten Probe im kanonischen Ensemble, unter der Annahme, dass das Magnetfeld hinreichend schwach ist, somit nur die Zeeman aufgespaltenen $(2j + 1)$ -Unterniveaus des Grundzustands, der durch die Drehimpulsquantenzahl j charakterisiert sei, mit großer Wahrscheinlichkeit thermisch populiert

werden können

$$M_z(j, T) = \sum_{\mathbf{R} \in \Lambda} \langle \hat{m}_z(\mathbf{R}) \rangle \quad (7.3)$$

$$\langle \hat{m}_z(\mathbf{R}) \rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}} \hat{m}_z(\mathbf{R}))}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})}.$$

Die Momente auf verschiedenen Gitterplätzen sind beim hier betrachteten Paramagnetismus unkorreliert. Also

$$\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) = \prod_{\mathbf{R}' \in \Lambda} \text{tr}(e^{\beta B \hat{m}_z(\mathbf{R}')}) \quad (7.4)$$

$$\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}} \hat{m}_z(\mathbf{R})) = \left[\prod_{\substack{\mathbf{R}' \in \Lambda \\ \mathbf{R}' \neq \mathbf{R}}} \text{tr}(e^{\beta B \hat{m}_z(\mathbf{R}')}) \right] \cdot \text{tr}(e^{\beta B \hat{m}_z(\mathbf{R})} \hat{m}_z(\mathbf{R})).$$

Es folgt

$$\langle \hat{m}_z(\mathbf{R}) \rangle = \frac{\text{tr}(e^{\beta B \hat{m}_z(\mathbf{R})} \hat{m}_z(\mathbf{R}))}{\text{tr}(e^{\beta B \hat{m}_z(\mathbf{R})})} = \frac{-g\mu_B \sum_{j_z=-j}^j j_z e^{-\beta B g \mu_B j_z}}{\sum_{j_z=-j}^j e^{-\beta B g \mu_B j_z}}. \quad (7.5)$$

Die Summe im Nenner ist eine *geometrische Reihe*. Wir setzen

$$x = e^{-\beta B g \mu_B} = \exp\left(-\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right). \quad (7.6)$$

Somit gilt

$$\sum_{j_z=-j}^j x^{j_z} = \frac{1 + x + \dots + x^{2j}}{x^j} = \frac{1}{x^j} \frac{1 - x^{2j+1}}{1 - x} = \frac{x^{-j} - x^{j+1}}{1 - x}. \quad (7.7)$$

Die Summe im Zähler kann als Ableitung des Nenners dargestellt werden

$$\begin{aligned} \sum_{j_z=-j}^j j_z x^{j_z} &= x \frac{d}{dx} \sum_{j_z=-j}^j x^{j_z} \\ &= x \frac{d}{dx} \frac{x^{-j} - x^{j+1}}{1 - x} \\ &= x \cdot \frac{[-j \cdot x^{-j-1} - (j+1)x^j](1-x) + (x^{-j} - x^{j+1})}{(1-x)^2} \end{aligned} \quad (7.8)$$

$$\begin{aligned}
 &= x \cdot \frac{-j \cdot x^{-j-1} - (j+1)x^j + jx^{-j} + (j+1)x^{j+1} + x^{-j} - x^{j+1}}{(1-x)^2} \\
 &= x \cdot \frac{j \cdot (x^{j+1} - x^{-j-1}) - (j+1)(x^j - x^{-j})}{(1-x)^2}.
 \end{aligned}$$

Es folgt

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{m}_z(\mathbf{R}) \rangle &= -g\mu_B \left(\frac{1}{\frac{x^{-j}-x^{j+1}}{1-x}} \right) \left(x \cdot \frac{j \cdot (x^{j+1} - x^{-j-1}) - (j+1)(x^j - x^{-j})}{(1-x)^2} \right) \\
 &= -g\mu_B \frac{j \cdot (x^{j+1} - x^{-j-1}) - (j+1)(x^j - x^{-j})}{\left(\frac{1}{x} - 1\right)(x^{-j} - x^{j+1})} \\
 &= -g\mu_B \frac{j \cdot (x^{j+1} - x^{-j-1}) - (j+1)(x^j - x^{-j})}{x^{j+1} + x^{-j-1} - (x^j + x^{-j})} \\
 &= +g\mu_B \frac{j \cdot \sinh\left[(j+1)\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] - (j+1) \sinh\left[j\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right]}{\cosh\left[(j+1)\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] - \cosh\left[j\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right]} \\
 &= g\mu_B \frac{j \cdot \left\{ \sinh\left[(j+1)\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] - \sinh\left[j\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] \right\} - \sinh\left[j\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right]}{\cosh\left[(j+1)\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] - \cosh\left[j\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right]}.
 \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck kann noch mittels der bekannten Additionstheoreme vereinfacht werden

$$\begin{aligned}
 \sinh\left[(j+1)\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] - \sinh\left[j\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] &= 2 \sinh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) \cosh\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] \quad (7.9) \\
 \cosh\left[(j+1)\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] - \cosh\left[j\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] &= 2 \sinh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) \sinh\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] \\
 &\quad - \sinh\left[j\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] = -\sinh\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\frac{g\mu_B B}{k_B T} - \frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right] \\
 &= -\sinh\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] \cosh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) + \cosh\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] \sinh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right).
 \end{aligned}$$

Einsetzen liefert

$$\begin{aligned}
 j &\in \left\{ \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots \right\} \quad (7.10) \\
 \langle \hat{m}_z(\mathbf{R}) \rangle &= \frac{g\mu_B}{2 \sinh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) \sinh\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right]} \left\{ \begin{aligned} &2j \sinh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) \cosh\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] \\ &-\sinh\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] \cosh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) \\ &+\cosh\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] \sinh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) \end{aligned} \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{g\mu_B}{2 \sinh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) \sinh\left[\left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{g\mu_B B}{k_B T}\right]} \left\{ \begin{array}{l} (2j+1) \sinh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) \cosh\left[\left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] \\ - \sinh\left[\left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] \cosh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) \end{array} \right\} \\
 &= \frac{g\mu_B}{2} \left\{ (2j+1) \frac{\cosh\left[\left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{g\mu_B B}{k_B T}\right]}{\sinh\left[\left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{g\mu_B B}{k_B T}\right]} - \frac{\cosh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right)} \right\} \\
 &= g\mu_B j \cdot \left\{ \frac{2j+1}{2j} \coth\left[\left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) \right\}.
 \end{aligned}$$

Der Term in der Klammer definiert die sog. *Brillouin-Funktion*

$$\mathcal{B}(j, x) = \frac{2j+1}{2j} \coth\left(\frac{2j+1}{2j} x\right) - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{x}{2j}\right). \quad (7.11)$$

Demnach ist

$$\langle \hat{m}_z(\mathbf{R}) \rangle = g\mu_B j \cdot \mathcal{B}\left(j, \frac{g\mu_B B}{k_B T} j\right). \quad (7.12)$$

In Abbildung (7.1) ist die Brillouin-Funktion $\mathcal{B}(j, x)$ für mehrere mögliche Drehimpulsquantenzahlen j als Funktion von $x = \frac{g\mu_B B}{k_B T} j$ dargestellt. Für $j \gg 1$ strebt die Brillouin-Funktion gegen den Grenzwert

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \mathcal{B}(j, x) = \coth(x) - \frac{1}{x}. \quad (7.13)$$

Für den Spezialfall $j = \frac{1}{2}$ folgt aufgrund der elementaren Identität

$$2 \coth(x) - \coth\left(\frac{x}{2}\right) = 2 \frac{\cosh x}{\sinh x} - \frac{\cosh \frac{x}{2}}{\sinh \frac{x}{2}} \quad (7.14)$$

$$\begin{aligned}
 &= 2 \frac{e^{2x} + 1}{e^{2x} - 1} - \frac{e^x + 1}{e^x - 1} \\
 &= 2 \frac{e^{2x} + 1}{(e^x - 1)(e^x + 1)} - \frac{e^x + 1}{e^x - 1} \\
 &= \frac{1}{e^x - 1} \frac{2(e^{2x} + 1) - (e^x + 1)^2}{e^x + 1} \\
 &= \frac{e^{2x} - 2e^x + 1}{(e^x - 1)(e^x + 1)} \\
 &= \frac{(e^x - 1)^2}{(e^x - 1)(e^x + 1)} = \frac{e^x - 1}{e^x + 1} \\
 &= \tanh \frac{x}{2}
 \end{aligned} \quad (7.15)$$

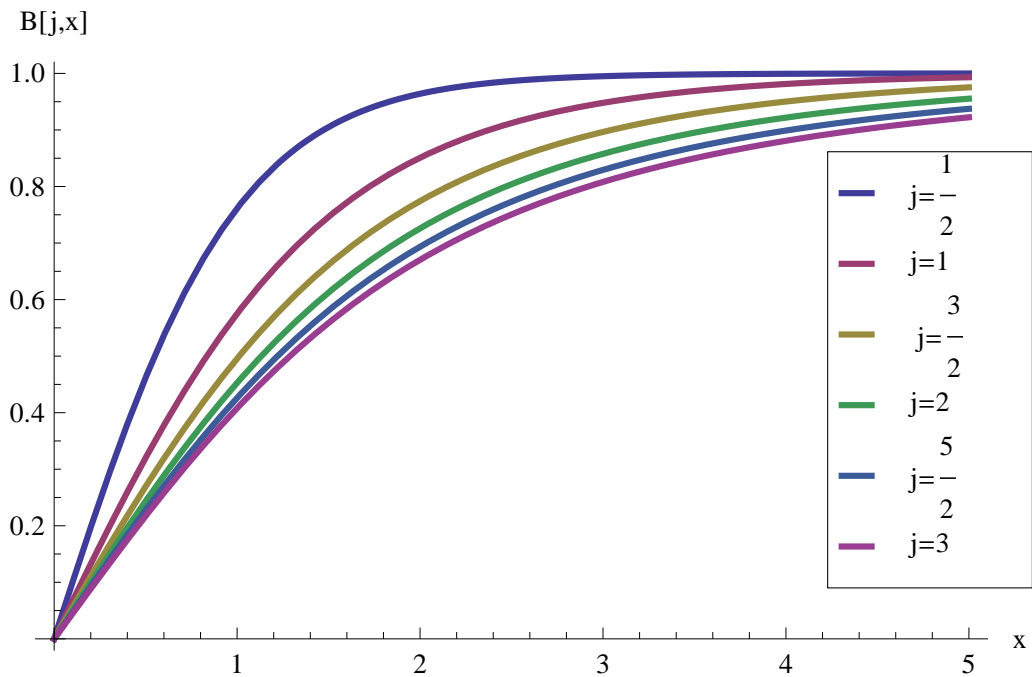


Abbildung 7.1: Brillouin Funktion.

das Ergebnis

$$\begin{aligned}
 j &= \frac{1}{2} \\
 \langle \hat{m}_z(\mathbf{R}) \rangle &= \frac{g\mu_B}{2} \tanh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) \\
 &= \left[g\mu_B j \cdot \mathcal{B}\left(j, \frac{g\mu_B B}{k_B T} j\right) \right]_{j=\frac{1}{2}}.
 \end{aligned} \tag{7.16}$$

Da $\langle \hat{m}_z(\mathbf{R}) \rangle$ nicht vom Gitterplatz \mathbf{R} abhängt ist die Magnetisierung der Probe gegeben zu

$$M_z(j, T) = \sum_{\mathbf{R} \in \Lambda} \langle \hat{m}_z(\mathbf{R}) \rangle = |\Lambda| g\mu_B j \cdot \mathcal{B}\left(j, \frac{g\mu_B B}{k_B T} j\right). \tag{7.17}$$

Hochtemperaturentwicklung Für hohe Temperatur $k_B T \gg g\mu_B B$ gilt die Entwicklung

$$\begin{aligned} \coth\left[\left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] &= \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{g\mu_B B}{k_B T}} + \frac{\left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{g\mu_B B}{k_B T}}{3} + \dots \quad (7.18) \\ \coth\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) &= \frac{1}{\frac{g\mu_B B}{2k_B T}} + \frac{\frac{g\mu_B B}{2k_B T}}{3} + \dots \end{aligned}$$

Somit erhalten wir in führender Ordnung

$$\begin{aligned} M_z(j, T) &= |\Lambda| g\mu_B j \left\{ \frac{2j+1}{2j} \coth\left[\left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{g\mu_B B}{k_B T}\right] - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) \right\} \quad (7.19) \\ &= |\Lambda| g\mu_B j \left\{ \frac{j + \frac{1}{2}}{j} \left[\frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{g\mu_B B}{k_B T}} + \frac{\left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{g\mu_B B}{k_B T}}{3} \right] - \frac{1}{2j} \left(\frac{1}{\frac{g\mu_B B}{2k_B T}} + \frac{\frac{g\mu_B B}{2k_B T}}{3} \right) \right\} \\ &= |\Lambda| g\mu_B j \frac{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4} \frac{g\mu_B B}{k_B T}}{3} \\ &= |\Lambda| \frac{(g\mu_B)^2 j(j+1)}{3 k_B T} B. \end{aligned}$$

Die Temperaturabhängigkeit der (paramagnetischen) Suszeptibilität für $k_B T \gg g\mu_B B$ folgt hieraus zu

$$\chi(T) = \frac{M_z(j, T)}{B} = |\Lambda| \frac{(g\mu_B)^2 j(j+1)}{3 k_B T}. \quad (7.20)$$

Die charakteristische Abhängigkeit der Suszeptibilität $\chi(T) \propto \frac{1}{T}$ für hohe Temperaturen, wie sie für viele paramagnetische Materialien experimentell bestätigt ist, nennt man das Curie-Gesetz. Es besagt, dass die Ausrichtbarkeit der Spins mit wachsender Temperatur erschwert wird. Die wesentliche Annahme, die zum Curie-Gesetz des Paramagnetismus führt, ist allerdings, dass die magnetische Wechselwirkung der Atome untereinander als vernachlässigbar klein betrachtet werden darf.

7.2 Ferromagnetismus

Im Unterschied zum Paramagnetismus, der z.B. bei den Salzen der seltenen Erden sehr ausgeprägt ist, weil jedes Ion unabhängig vom magnetischen Moment

seiner Nachbarn mit einem äußeren Magnetfeld wechselwirkt, existiert in *ferromagnetischen* Materialien eine dominante *Austauschwechselwirkung* zwischen nächsten (gegebenenfalls auch übernächsten) Nachbarn. Für zwei Elektronen am Ort \mathbf{r} und \mathbf{r}' , die sich im Coulomb-Feld zweier benachbarter Ionen-Rümpfe an Gitterplätzen \mathbf{R} und \mathbf{R}' bewegen, wird beispielsweise im Rahmen des Variationsansatzes von Heitler und London (1927) der Niederenergiesektor des Hilbertraums durch einen Singulett-Zustand $|\Psi_s\rangle$ und drei (entartete) Triplett-Zustände $|\Psi_t\rangle$ aufgespannt:

$$\begin{aligned}\Psi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{R}, \mathbf{R}') &= \begin{bmatrix} \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi_\lambda(\mathbf{r}' - \mathbf{R}') \\ +\phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \phi_\lambda(\mathbf{r}' - \mathbf{R}) \end{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} |\chi_\uparrow(\mathbf{R})\rangle \otimes |\chi_\downarrow(\mathbf{R}')\rangle \\ -|\chi_\downarrow(\mathbf{R})\rangle \otimes |\chi_\uparrow(\mathbf{R}')\rangle \end{bmatrix} \\ \Psi_{t,0}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{R}, \mathbf{R}') &= \begin{bmatrix} \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi_\lambda(\mathbf{r}' - \mathbf{R}') \\ -\phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \phi_\lambda(\mathbf{r}' - \mathbf{R}) \end{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} |\chi_\uparrow(\mathbf{R})\rangle \otimes |\chi_\downarrow(\mathbf{R}')\rangle \\ +|\chi_\downarrow(\mathbf{R})\rangle \otimes |\chi_\uparrow(\mathbf{R}')\rangle \end{bmatrix} \\ \Psi_{t,+}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{R}, \mathbf{R}') &= \begin{bmatrix} \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi_\lambda(\mathbf{r}' - \mathbf{R}') \\ -\phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \phi_\lambda(\mathbf{r}' - \mathbf{R}) \end{bmatrix} |\chi_\uparrow(\mathbf{R})\rangle \otimes |\chi_\uparrow(\mathbf{R}')\rangle \\ \Psi_{t,-}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{R}, \mathbf{R}') &= \begin{bmatrix} \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi_\lambda(\mathbf{r}' - \mathbf{R}') \\ -\phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \phi_\lambda(\mathbf{r}' - \mathbf{R}) \end{bmatrix} |\chi_\downarrow(\mathbf{R})\rangle \otimes |\chi_\downarrow(\mathbf{R}')\rangle.\end{aligned}\quad (7.21)$$

Die Wellenfunktionen $\phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ sind dabei die Eigenfunktionen eines Elektrons, welches an einem (isolierten) Atom am Gitterplatz \mathbf{R} gebunden ist, und $|\chi_\uparrow(\mathbf{R})\rangle$ bzw. $|\chi_\downarrow(\mathbf{R})\rangle$ sind die zugeordneten Spin-Eigenzustände des Elektrons. Die *Austauschterme* $\phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \phi_\lambda(\mathbf{r}' - \mathbf{R})$ im Bahnanteil der Wellenfunktion sind zwingend erforderlich, damit der Variationsansatz dem Pauli-Prinzip genügt!

Zur Illustration des Gesagten betrachten wir einen Modell-Hamilton-Operator für zwei Elektronen, die sich im Coulombfeld von zwei *identischen* einfach geladenen Ionenrümpfen an benachbarten Gitterplätzen \mathbf{R} und \mathbf{R}' befinden sollen:

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{R}, \mathbf{R}') &= \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') + \hat{U}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{R}, \mathbf{R}') \\ \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) &= \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{|e|^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \\ \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') &= \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 - \frac{|e|^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{R}'|} \\ \hat{U}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{R}, \mathbf{R}') &= \frac{|e|^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}'|} - \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{R}|} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \right).\end{aligned}\quad (7.22)$$

Arbeiten wir mit auf Eins normierten atomaren Eigenfunktionen $\phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ eines lokalisierten Elektrons zum Eigenwert $E_\lambda < 0$,

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}) &= E_\lambda \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \\ \hat{H}^{(1)}(\mathbf{r}'; \mathbf{R}') \phi_\lambda(\mathbf{r}' - \mathbf{R}') &= E_\lambda \phi_\lambda(\mathbf{r}' - \mathbf{R}'),\end{aligned}\quad (7.23)$$

und definieren wir das Überlapp-Integral zu

$$\Lambda(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \int d^3 r \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}'), \quad (7.24)$$

so folgt für das Quadrat der Norm der betrachteten Zwei-Elektronen-Wellenfunktionen

$$\begin{aligned}\langle \Psi_s | \Psi_s \rangle &= \int d^3 r \int d^3 r' |\Psi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{R}, \mathbf{R}')|^2 = 2 \left(1 + |\Lambda(\mathbf{R}, \mathbf{R}')|^2 \right) \\ \langle \Psi_{t,\alpha} | \Psi_{t,\alpha} \rangle &= \int d^3 r \int d^3 r' |\Psi_{t,\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{R}, \mathbf{R}')|^2 = 2 \left(1 - |\Lambda(\mathbf{R}, \mathbf{R}')|^2 \right).\end{aligned}\quad (7.25)$$

Einsetzen des Variationsansatzes (7.21) führt auf

$$\begin{aligned}\frac{\langle \Psi_s | \hat{H}^{(2)} | \Psi_s \rangle}{\langle \Psi_s | \Psi_s \rangle} &= E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \\ \frac{\langle \Psi_{t,\alpha'} | \hat{H}^{(2)} | \Psi_{t,\alpha} \rangle}{\langle \Psi_{t,\alpha} | \Psi_{t,\alpha} \rangle} &= E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \delta_{\alpha,\alpha'} \\ \alpha, \alpha' &\in \{-, 0, +\} \\ \langle \Psi_s | \hat{H}^{(2)} | \Psi_{t,\alpha} \rangle &= 0,\end{aligned}\quad (7.26)$$

wobei

$$\begin{aligned}E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}') &= 2E_\lambda + \frac{J^{(C)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') + J^{(A)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')}{1 + |\Lambda(\mathbf{R}, \mathbf{R}')|^2} \\ E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') &= 2E_\lambda + \frac{J^{(C)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - J^{(A)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')}{1 - |\Lambda(\mathbf{R}, \mathbf{R}')|^2}.\end{aligned}\quad (7.27)$$

Hier sind $J^{(C)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ und $J^{(A)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ die sog. Zwei-Zentren-Integrale:

$$\begin{aligned}J^{(C)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') &= \int d^3 r \int d^3 r' |\phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R})|^2 U^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{R}, \mathbf{R}') |\phi_\lambda(\mathbf{r}' - \mathbf{R}')|^2 \\ J^{(A)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') &= \int d^3 r \int d^3 r' \phi_\lambda^\dagger(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi_\lambda^\dagger(\mathbf{r}' - \mathbf{R}') U^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{R}, \mathbf{R}') \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi_\lambda(\mathbf{r}' - \mathbf{R}').\end{aligned}\quad (7.28)$$

Das Integral $J^{(C)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ entspricht dem klassischen Beitrag der Coulomb-Wechselwirkung zur Energie, das zweite Integral $J^{(A)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ ist das *Austauschintegral*. Es hat in der klassischen Elektrodynamik keine anschauliche Deutung. Seine Existenz ist eine unmittelbare Konsequenz des Pauli-Prinzips. Mit wachsendem Abstand $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ wird $|J^{(A)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')| \ll |J^{(C)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')|$, zudem strebt die Differenz der Eigenwerte $E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ rasch gegen Null, sofern die Elektronen am jeweiligen Ionenrumpf gebunden sind.

Der Hamiltonoperator $\hat{H}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{R}, \mathbf{R}')$ für die zwei Elektronen kann folglich im Niederenergiesektor des Problems als äquivalent zu einer hermiteschen (4×4) -Matrix $\mathcal{H}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ angesehen werden. In der diagonalen Darstellung ist

$$\mathcal{H}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \begin{cases} E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}') |\psi_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle \langle \psi_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')| \\ + E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \sum_{\alpha \in \{-, 0, +\}} |\psi_{t,\alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle \langle \psi_{t,\alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')|. \end{cases} \quad (7.29)$$

Hier sind $E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ und $E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ die Eigenwerte von $\mathcal{H}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$, und $|\psi_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle$ und $|\psi_{t,\alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle$ sind die entsprechenden Eigenfunktionen. Diese sind zugleich auch die Eigenfunktionen zum Gesamtspin eines Elektronenpaares, gebildet aus einem Elektron am Gitterplatz \mathbf{R} und einem Elektron am Gitterplatz \mathbf{R}' :

$$\begin{aligned} |\psi_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\chi_\uparrow(\mathbf{R})\rangle \otimes |\chi_\downarrow(\mathbf{R}')\rangle - |\chi_\downarrow(\mathbf{R})\rangle \otimes |\chi_\uparrow(\mathbf{R}')\rangle] \\ |\psi_{t,-}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle &= |\chi_\downarrow(\mathbf{R})\rangle \otimes |\chi_\downarrow(\mathbf{R}')\rangle \\ |\psi_{t,0}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\chi_\uparrow(\mathbf{R})\rangle \otimes |\chi_\downarrow(\mathbf{R}')\rangle + |\chi_\downarrow(\mathbf{R})\rangle \otimes |\chi_\uparrow(\mathbf{R}')\rangle] \\ |\psi_{t,+}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle &= |\chi_\uparrow(\mathbf{R})\rangle \otimes |\chi_\uparrow(\mathbf{R}')\rangle \\ |\chi_\uparrow\rangle &= \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ |\chi_\downarrow\rangle &= \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (7.30)$$

Mit den 2×2 -Pauli Spinmatrizen

$$\begin{aligned}\sigma_0 &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\ \sigma_x &= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \\ \sigma_y &= \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \\ \sigma_z &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\end{aligned}\tag{7.31}$$

kann die 4×4 -Matrix $\mathcal{H}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ alternativ auf folgende äquivalente Weise dargestellt werden:

$$\mathcal{H}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \begin{cases} \frac{3E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') + E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')}{4} \sigma_0(\mathbf{R}) \otimes \sigma_0(\mathbf{R}') \\ + \frac{E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')}{4} \sum_{a \in \{x, y, z\}} \sigma_a(\mathbf{R}) \otimes \sigma_a(\mathbf{R}'). \end{cases}\tag{7.32}$$

Nebenrechnung Unter Beachtung der Regel für Kronecker-Produkte

$$(A \otimes B)(u \otimes v) = (Au) \otimes (Bv)\tag{7.33}$$

folgt jetzt ohne weiteres

$$\begin{aligned}& \left(\sum_{a \in \{x, y, z\}} \sigma_a(\mathbf{R}) \otimes \sigma_a(\mathbf{R}') \right) |\psi_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle \\ &= \begin{pmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \\ + \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \\ + \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \right) \\ &= \frac{3}{\sqrt{2}} \left(\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right) \\ &= -3 |\psi_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \left(\sum_{a \in \{x,y,z\}} \sigma_a(\mathbf{R}) \otimes \sigma_a(\mathbf{R}') \right) |\psi_{t,-}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle \\
 &= \left(\begin{array}{l} \left[\begin{array}{cc} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{cc} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{array} \right] \\ + \left[\begin{array}{cc} 0 & -i \\ i & 0 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{cc} 0 & -i \\ i & 0 \end{array} \right] \\ + \left[\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{array} \right] \end{array} \right) \left[\begin{array}{c} 0 \\ 1 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{c} 0 \\ 1 \end{array} \right] \\
 &= \left[\begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} -i \\ 0 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{c} -i \\ 0 \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} 0 \\ -1 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{c} 0 \\ -1 \end{array} \right] \\
 &= \left[\begin{array}{c} 0 \\ 1 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{c} 0 \\ 1 \end{array} \right] \\
 &= |\psi_{t,-}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle \\
 & \left(\sum_{a \in \{x,y,z\}} \sigma_a(\mathbf{R}) \otimes \sigma_a(\mathbf{R}') \right) |\psi_{t,0}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle \\
 &= \left(\begin{array}{l} \left[\begin{array}{cc} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{cc} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{array} \right] \\ + \left[\begin{array}{cc} 0 & -i \\ i & 0 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{cc} 0 & -i \\ i & 0 \end{array} \right] \\ + \left[\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{array} \right] \end{array} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left[\begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{c} 0 \\ 1 \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} 0 \\ 1 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array} \right] \right) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left[\begin{array}{c} 0 \\ 1 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{c} 0 \\ 1 \end{array} \right] \right) \\
 &= |\psi_{t,0}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left(\sum_{a \in \{x,y,z\}} \sigma_a(\mathbf{R}) \otimes \sigma_a(\mathbf{R}') \right) |\psi_{t,+}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle \\
&= \left(\begin{array}{l} \left[\begin{array}{cc} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{cc} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{array} \right] \\ + \left[\begin{array}{cc} 0 & -i \\ i & 0 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{cc} 0 & -i \\ i & 0 \end{array} \right] \\ + \left[\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{array} \right] \end{array} \right) \left[\begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array} \right] \\
&= \left[\begin{array}{c} 0 \\ 1 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{c} 0 \\ 1 \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} 0 \\ i \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{c} 0 \\ i \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array} \right] \\
&= \left[\begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array} \right] \otimes \left[\begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array} \right] \\
&= |\psi_{t,+}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle.
\end{aligned}$$

Als Ergebnis folgt die nützliche Regel

$$\begin{aligned}
\left(\sum_{a \in \{x,y,z\}} \sigma_a(\mathbf{R}) \otimes \sigma_a(\mathbf{R}') \right) |\psi_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle &= -3 |\psi_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle \quad (7.34) \\
\left(\sum_{a \in \{x,y,z\}} \sigma_a(\mathbf{R}) \otimes \sigma_a(\mathbf{R}') \right) |\psi_{t,\alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle &= |\psi_{t,\alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\rangle \\
\alpha &\in \{-, 0, +\}.
\end{aligned}$$

Heisenberg-Modell Zur Prüfung der behaupteten Äquivalenz von (7.29) und (7.32) setzen wir für $\mathcal{H}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ die Darstellung (7.32) ein und erhalten mit (7.34)

$$\begin{aligned}
 & \mathcal{H}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \left| \psi_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \right\rangle & (7.35) \\
 & = \left[\begin{array}{c} \frac{3E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') + E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')}{4} \sigma_0(\mathbf{R}) \otimes \sigma_0(\mathbf{R}') \\ + \frac{E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')}{4} \sum_{a \in \{x, y, z\}} \sigma_a(\mathbf{R}) \otimes \sigma_a(\mathbf{R}') \end{array} \right] \left| \psi_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \right\rangle \\
 & = \left[\frac{3E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') + E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')}{4} - 3 \frac{E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')}{4} \right] \left| \psi_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \right\rangle \\
 & = E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \left| \psi_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \right\rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \mathcal{H}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \left| \psi_{t, \alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \right\rangle & (7.36) \\
 & = \left[\begin{array}{c} \frac{3E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') + E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')}{4} \\ + \frac{E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')}{4} \end{array} \right] \left| \psi_{t, \alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \right\rangle \\
 & = E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \left| \psi_{t, \alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \right\rangle \\
 & \alpha \in \{-, 0, +\},
 \end{aligned}$$

was zu zeigen war.

Wir betrachten ein Gitter Λ mit einer Anzahl $|\Lambda|$ von Gitterplätzen \mathbf{R} , an denen Ionenrümpfe positioniert sind. Die gesamte Wechselwirkungsenergie aufgrund der Austauschwechselwirkung von paarweise an den betreffenden Ionenrümpfen lokalisierten Elektronen (an Gitterplätzen $\mathbf{R}, \mathbf{R}' \in \Lambda$) ist demnach

$$\begin{aligned}
 \hat{H} & = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \in \Lambda \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} \mathcal{H}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') & (7.37) \\
 & = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \in \Lambda \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} \left\{ \begin{array}{c} \frac{3E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') + E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')}{4} \sigma_0(\mathbf{R}) \otimes \sigma_0(\mathbf{R}') \\ + \frac{E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')}{4} \sum_{a \in \{x, y, z\}} \sigma_a(\mathbf{R}) \otimes \sigma_a(\mathbf{R}') \end{array} \right\}.
 \end{aligned}$$

Für $E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}') < 0$ ist der Triplet-Zustand bevorzugt, d.h. die Spins der Elektronen, die an den Rümpfen benachbarter Ionen lokalisiert sind, tendieren dazu, sich *parallel* zu orientieren. Man spricht dann von *ferromagnetischer* Ordnung. Für $E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}') > 0$ ist der Singulett-Zustand bevorzugt, d.h. die Spins der Elektronen, die an den Rümpfen benachbarter Ionen lokalisiert sind, tendieren dazu, sich *anti-parallel* zu orientieren. Man spricht dann von *anti-ferromagnetischer* Ordnung. Obwohl diese Korrelation der an benachbarten Ionenrümpfen lokalisierten Elektronen auf der Eigenschaft beruht,

dass Elektronen einen Spinfreiheitsgrad besitzen, rührt die energetische Größenordnung der Wechselwirkungsenergie $E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ überhaupt nicht vom magnetischen Moment der Elektronen her, sondern hängt (über die Zweizentrenintegrale) ganz wesentlich von der Coulomb-Wechselwirkung ab!

Der Term

$$C = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \in \Lambda \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} \frac{3E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}') + E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}')}{4} \sigma_0(\mathbf{R}) \otimes \sigma_0(\mathbf{R}') \quad (7.38)$$

entspricht bei Beschränkung auf nächste Nachbarn \mathbf{R}' von \mathbf{R} in einem Kristallgitter, welches aus identischen Ionen zusammengesetzt ist, einem konstanten Spektralshift. Man kann ihn dann ignorieren.

Die (ursprünglich vom Spin unabhängige) Austauschwechselwirkung lässt sich demnach im Niederenergiesektor durch den von Heisenberg eingeführten *effektiven* Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \in \Lambda \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} J(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \sum_{a \in \{x, y, z\}} \sigma_a(\mathbf{R}) \otimes \sigma_a(\mathbf{R}') \quad (7.39)$$

$$J(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \frac{E_s(\mathbf{R}, \mathbf{R}') - E_t(\mathbf{R}, \mathbf{R}')}{4}$$

zur Beschreibung des Ferromagnetismus (bzw. des Anti-Ferromagnetismus) ersetzen. Der Hamilton-Operator des Heisenberg-Modells hat interessanterweise die Gestalt einer expliziten Spin-Spin Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn, obwohl sein physikalischer Ursprung nichts mit der viel *schwächeren* magnetischen Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen benachbarten magnetischen Momenten $\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{R})$ und $\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{R}')$ der Elektronen an Gitterplätzen \mathbf{R} und \mathbf{R}' zu tun hat. Die Größenordnung der magnetischen Kopplungsstärke $J(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ in einem Ferromagneten ist durch die *Coulomb-Wechselwirkung* und das *Pauli-Prinzip* festgelegt, nicht durch die Größe der magnetischen Momente der Elektronen! Die Korrektheit dieser Aussage werden wir am Ende des Kapitels belegen, wo wir zeigen, dass die Größenordnung der ferromagnetischen Ordnungstemperatur $k_B T_c$ proportional zur Wechselwirkungsenergie J ist.

In der Tat ist J erheblich größer als die magnetostatische Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie der magnetischen Momente von zwei Elektronen an benachbarten Gitterplätzen \mathbf{R} und \mathbf{R}' :

$$U_{DD} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\mathbf{m} \cdot \mathbf{m}'}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^3} - 3 \frac{[\mathbf{m} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')] [\mathbf{m}' \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')] }{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^5} \right]. \quad (7.40)$$

Zur Bestimmung der Größenordnung von U_{DD} betrachten wir zwei parallel

orientierte magnetische Momente $\mathbf{m}(\mathbf{R}) = g\mu_B\mathbf{e}_z$ und $\mathbf{m}'(\mathbf{R}') = g\mu_B\mathbf{e}_z$ im Abstand $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'| = 2 \times 10^{-10} [\text{m}]$, wobei wir annehmen $\frac{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|} = \mathbf{e}_x$. Dann gilt mit

$$\begin{aligned} \mu_B &= \frac{|e|\hbar}{2m_e} = 5.788 \times 10^{-5} \left[\frac{\text{eV}}{\text{Tesla}} \right] \\ g &\simeq 2 \\ \frac{\mu_0}{4\pi} &= 10^{-7} \left[\frac{\text{N}}{\text{A}^2} \right] \\ [\text{Tesla}] &= \left[\frac{\text{N}}{\text{Am}} \right] \\ 1 \text{ eV} &= 1.602 \times 10^{-19} [\text{Nm}] \end{aligned} \quad (7.41)$$

die Abschätzung

$$\begin{aligned} U_{DD} &\simeq 10^{-7} \left[\frac{\text{N}}{\text{A}^2} \right] \frac{(2 \times 5.788 \times 10^{-5})^2}{(2 \times 10^{-10})^3} \left[\frac{(\text{eV})^2}{(\text{Tesla})^2} \right] [\text{m}^{-3}] \\ &= 1.675 \times 10^{14} \left[\frac{\text{N}}{\text{A}^2} \frac{(\text{eV})^2}{(\text{Tesla})^2} \text{m}^{-3} \right] \\ &= 1.675 \times 10^{14} \left[\frac{\text{N}}{\text{A}^2} \frac{(\text{eV})^2}{\frac{\text{N}^2}{\text{A}^2 \text{m}^2} \text{m}^3} \right] = 1.675 \times 10^{14} \left[\frac{(\text{eV})^2}{\text{Nm}} \right] \\ &= 1.675 \times 10^{14} \times 1.602 \times 10^{-19} [\text{eV}] \\ &= 2.6834 \times 10^{-5} [\text{eV}] = 2.6834 \times 10^{-5} \times 1.1604 \times 10^4 \times k_B [\text{K}] \\ &= k_B \times 0.31 [\text{K}]. \end{aligned} \quad (7.42)$$

Das Modell schwach wechselwirkender magnetischer Momente der Elektronen führt demnach auf eine kritische Temperatur \tilde{T}_c von der Größenordnung $\lesssim 1 [\text{K}]$, was viel zu wenig ist, um den Magnetismus der allermeisten Ferromagneten zu erklären!

7.3 Ising-Modell

Auf einem Gitter Λ mit einer Anzahl $|\Lambda|$ von Gitterplätzen, z.B. ein kubisches Gitter in $D = 3$ Dimensionen, sollen auf jedem Gitterplatz $\mathbf{R}' \in \Lambda$ die Spins $\sigma_a(\mathbf{R}')$ jetzt ausschließlich parallel zur Achse \mathbf{e}_z orientiert sein, d.h. $\sigma_a(\mathbf{R}') = \sigma_z(\mathbf{R}')\delta_{az}$ für $a \in \{x, y, z\}$. Die Eigenwerte von $\sigma_z(\mathbf{R}')$ bezeichnen wir mit $s(\mathbf{R}')$. Für Spin $\frac{1}{2}$ gibt es bekanntlich nur zwei Einstellmöglichkeiten, d.h. $s(\mathbf{R}') \in \{-1, 1\}$. Es resultiert dann das sog. *Ising-Modell* des Magnetismus mit nächster

Nachbar-Wechselwirkung

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \in \Lambda \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} J(\mathbf{R}, \mathbf{R}') s(\mathbf{R}) s(\mathbf{R}') \hat{1}_\Lambda \quad (7.43)$$

$$s(\mathbf{R}) \in \{-1, 1\} \text{ für alle } \mathbf{R} \in \Lambda$$

$$J(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \begin{cases} J > 0 & \text{für } \mathbf{R}, \mathbf{R}' \text{ nächste Nachbarn,} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Man kann das Ising-Modell als Grenzfall eines extrem anisotropen Heisenbergmodells auffassen. Observable im Ising-Modell sind Funktionen der Spinkonfigurationen, d.h. der Folgen $\{s(\mathbf{R})\}_{\mathbf{R} \in \Lambda}$ mit $s(\mathbf{R}) \in \{-1, 1\}$. Weil die einzelnen Summanden im Hamilton-Operator des Ising-Modells alle miteinander vertauschen, handelt es sich um ein Modell der *klassischen* statistischen Physik. Bei $T = 0$ ist der Grundzustand des Ising-Hamilton-Operators für $J > 0$ ein Ferromagnet, d.h. $s(\mathbf{R}) = 1$ für alle Gitterplätze \mathbf{R} .

Für eine Kette von klassischen Spins $s(\mathbf{R}) \in \{-1, 1\}$ mit nächster Nachbarwechselwirkung, d.h. für das Ising-Modell in $D = 1$ Dimensionen, existiert *kein* Phasenübergang. Das Ising-Modell besitzt aber in $D \geq 2$ Dimensionen bei einer *endlichen* Temperatur $T = T_c$ einen Phasenübergang zweiter Ordnung, wobei das System von der ungeordneten paramagnetischen Phase für $T > T_c$ in eine geordnete ferromagnetische Phase für $T < T_c$ übergeht. Als Ordnungsparameter dient die mittlere Spin-Polarisierung ($\gamma = -g\mu_B$)

$$m(T) = \gamma \frac{\langle N_\uparrow - N_\downarrow \rangle}{\langle N_\uparrow + N_\downarrow \rangle} = \frac{\gamma}{|\Lambda|} \sum_{\mathbf{R} \in \Lambda} \langle s(\mathbf{R}) \hat{1}_\Lambda \rangle. \quad (7.44)$$

Für $T > T_c$ ist $m \equiv 0$. Exakte Resultate für Modelle der statistischen Physik sind rar. Sehr bekannt ist die *exakte* analytische Lösung von Lars Onsager (Chemie-Nobelpreis 1968) für die Zustandssumme und die Korrelationsfunktionen des Ising-Modell in $D = 2$ Dimensionen, der gemäß für $T \rightarrow T_c$ gilt

$$D = 2 \quad (7.45)$$

$$m(T) \propto \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right|^{\frac{1}{8}}.$$

Leider ist die Berechnung der Zustandssumme des Ising-Modells in $D = 2$ Dimensionen zu schwierig, um sie im Rahmen dieser Vorlesung zu diskutieren. Die exakte analytische Lösung für $D = 3$ Dimensionen ist auch heutzutage immer noch ein berühmtes ungelöstes Problem.

Obwohl das Ising-Modell ursprünglich zur Beschreibung des Ferromagnetismus gedacht war, lässt sich der Hamilton-Operator des Ising-Modells umdeuten, z.B. um ein Gittergas zu beschreiben. Die Plätze \mathbf{R} eines Gitters können entweder mit Atomen besetzt oder unbesetzt sein, wobei benachbarte besetzte Plätze einer (anziehenden) Wechselwirkung unterliegen. So lassen sich mit dem Ising-Modell Phasenübergänge in binären Legierungen beschreiben.

Das Ising-Modell ist somit eine Art Minimalmodell für Systeme mit Wechselwirkung, das es ermöglicht, Phasenübergänge exakt bzw. mit numerischen Methoden (Monte Carlo Verfahren) quantitativ zu beschreiben. Bei der Untersuchung komplexer Fragestellungen mit den Methoden der statistischen Physik kommt das Ising-Modell inzwischen in vielen Bereichen der Wissenschaft zum Einsatz.

Betrachtet man z.B. Vogel- oder Fischeschwärme, so kann man auf Basis des Ising-Modells das *Prinzip der sozialen Imitation* implementieren, dem entsprechend sich das Verhalten eines Individuums nach dem seiner Nachbarn richtet. Heutzutage wird das Ising-Modell sogar zur Simulation von kollektiven Erscheinungen an den Kapitalmärkten herangezogen.

7.3.1 Vereinfachtes Ising Modell mit langreichweitiger Wechselwirkung.

Ein drastisch vereinfachtes Modell zur Beschreibung des Magnetismus im Rahmen des Ising-Modells postuliert eine konstante Wechselwirkung im Gitter Λ , die ganz unabhängig vom Abstand $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ der Gitterplätze ist

$$J(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \frac{J}{|\Lambda|}. \quad (7.46)$$

Jeder Spin $s(\mathbf{R})$ wechselwirkt demnach mit jedem anderen Spin $s(\mathbf{R}')$.

Für die weitere Betrachtung ist es zweckmäßig, die Spins auf dem Gitter in Gegenwart eines (homogenen konstanten) äußeren Magnetfeld $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{e}_z$ zu betrachten. Dann lautet der Hamilton-Operator

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{J}{2|\Lambda|} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \in \Lambda \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} s(\mathbf{R}) s(\mathbf{R}') \hat{1}_\Lambda - \gamma B_0 \sum_{\mathbf{R} \in \Lambda} s(\mathbf{R}) \hat{1}_\Lambda \\ &= -\frac{J}{2|\Lambda|} \left[\sum_{\mathbf{R} \in \Lambda} s(\mathbf{R}) \right] \left[\sum_{\mathbf{R}' \in \Lambda} s(\mathbf{R}') \right] \hat{1}_\Lambda - \gamma B_0 \sum_{\mathbf{R} \in \Lambda} s(\mathbf{R}) \hat{1}_\Lambda. \end{aligned} \quad (7.47)$$

Mit dem Gitterspin

$$\begin{aligned} S_\Lambda &= \sum_{\mathbf{R} \in \Lambda} s(\mathbf{R}) \\ \hat{S}_\Lambda &= S_\Lambda \hat{1}_\Lambda \end{aligned} \quad (7.48)$$

folgt dann

$$\hat{H} = -\frac{J}{2|\Lambda|} \hat{S}_\Lambda^2 - \gamma B_0 \hat{S}_\Lambda. \quad (7.49)$$

Uns interessiert hier das mittlere magnetische Moment, d.h. der thermische Erwartungswert

$$\begin{aligned} m(T) &= \frac{\gamma}{|\Lambda|} \langle \hat{S}_\Lambda \rangle = \gamma \frac{\langle N_\uparrow - N_\downarrow \rangle}{\langle N_\uparrow + N_\downarrow \rangle} \\ \langle \hat{S}_\Lambda \rangle &= \frac{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}} \hat{S}_\Lambda)}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})}. \end{aligned} \quad (7.50)$$

Diesen Erwartungswert stellen wir zweckmäßig als Ableitung der Freien Energie

$$\begin{aligned} F &= E - TS = -k_B T \ln Z_K \\ Z_K &= \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) \end{aligned} \quad (7.51)$$

nach dem äußeren Magnetfeld B_0 dar:

$$\langle \hat{S}_\Lambda \rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}} \hat{S}_\Lambda)}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})} = \frac{k_B T}{\gamma} \frac{d}{dB_0} \ln \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) = -\frac{1}{\gamma} \frac{dF}{dB_0}. \quad (7.52)$$

Es läuft also (wieder einmal) darauf hinaus, die kanonische Zustandssumme zu berechnen:

$$Z_K = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) = \sum_{\{s(\mathbf{R})\}_{\mathbf{R} \in \Lambda}} e^{\frac{J}{2k_B T |\Lambda|} S_\Lambda^2 + \frac{\gamma B_0}{k_B T} S_\Lambda}. \quad (7.53)$$

Insgesamt gibt es $2^{|\Lambda|}$ verschiedene Folgen $\{s(\mathbf{R})\}_{\mathbf{R} \in \Lambda}$ von Spin-Einstellungen. Um Z_K zu berechnen, verwenden wir einen Trick. Es gilt nämlich, dass ein Shift der Integrationsvariablen den Wert des Gaußschen Integrals nicht verändert.

Dies nutzen wir aus und schreiben

$$\begin{aligned}
 1 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} db e^{-b^2} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} db e^{-\left(b - \sqrt{\frac{J}{2k_B T |\Lambda|}} S_\Lambda\right)^2} \\
 &= e^{-\frac{J}{2k_B T |\Lambda|} S_\Lambda^2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} db e^{-b^2 + 2b \cdot \sqrt{\frac{J}{2k_B T |\Lambda|}} S_\Lambda}.
 \end{aligned} \tag{7.54}$$

Eine elementare Umstellung liefert

$$e^{\frac{J}{2k_B T |\Lambda|} S_\Lambda^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} db e^{-b^2 + 2b \cdot \sqrt{\frac{J}{2k_B T |\Lambda|}} S_\Lambda}. \tag{7.55}$$

Diese Darstellung des Exponentials eines Quadrates heißt auch *Stratonowitch-Transformation*. Einsetzen liefert nun

$$\begin{aligned}
 Z_K &= \sum_{\{s(\mathbf{R})\}_{\mathbf{R} \in \Lambda}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} db e^{-b^2 + 2b \cdot \sqrt{\frac{J}{2k_B T |\Lambda|}} S_\Lambda} e^{\frac{\gamma B_0}{k_B T} S_\Lambda} \\
 &= \sum_{\{s(\mathbf{R})\}_{\mathbf{R} \in \Lambda}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} db e^{-b^2 + \left(2b \cdot \sqrt{\frac{J}{2k_B T |\Lambda|}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T}\right) S_\Lambda} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} db e^{-b^2} \sum_{\{s(\mathbf{R})\}_{\mathbf{R} \in \Lambda}} e^{\left(2b \cdot \sqrt{\frac{J}{2k_B T |\Lambda|}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T}\right) \sum_{\mathbf{R} \in \Lambda} s(\mathbf{R})}.
 \end{aligned} \tag{7.56}$$

Die Spins $s(\mathbf{R})$ für verschiedene Gitterplätze vertauschen. Somit folgt

$$\begin{aligned}
 Z_K &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} db e^{-b^2} \prod_{\mathbf{R} \in \Lambda} \sum_{s(\mathbf{R}) \in \{-1, 1\}} e^{\left(2b \cdot \sqrt{\frac{J}{2k_B T |\Lambda|}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T}\right) s(\mathbf{R})} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} db e^{-b^2} \prod_{\mathbf{R} \in \Lambda} \left[e^{\left(2b \cdot \sqrt{\frac{J}{2k_B T |\Lambda|}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T}\right)} + e^{-\left(2b \cdot \sqrt{\frac{J}{2k_B T |\Lambda|}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T}\right)} \right] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} db e^{-b^2} \left[e^{\left(2b \cdot \sqrt{\frac{J}{2k_B T |\Lambda|}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T}\right)} + e^{-\left(2b \cdot \sqrt{\frac{J}{2k_B T |\Lambda|}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T}\right)} \right]^{|\Lambda|} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} db e^{-b^2} \left[2 \cosh \left(2b \cdot \sqrt{\frac{J}{2k_B T |\Lambda|}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T} \right) \right]^{|\Lambda|}.
 \end{aligned} \tag{7.57}$$

Weitere elementare Umformungen ergeben dann

$$\begin{aligned}
 Z_K &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} db e^{-b^2} \left[2 \cosh \left(\frac{b}{\sqrt{\frac{|\Lambda|}{2}}} \cdot \sqrt{\frac{J}{k_B T}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T} \right) \right]^{|\Lambda|} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} db e^{-b^2 + |\Lambda| \ln \left[2 \cosh \left(\frac{b}{\sqrt{\frac{|\Lambda|}{2}}} \cdot \sqrt{\frac{J}{k_B T}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T} \right) \right]} \\
 &= e^{|\Lambda| \ln 2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} db e^{-b^2 + |\Lambda| \ln \left[\cosh \left(\frac{b}{\sqrt{\frac{|\Lambda|}{2}}} \cdot \sqrt{\frac{J}{k_B T}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T} \right) \right]} \\
 &= e^{|\Lambda| \ln 2} \sqrt{\frac{|\Lambda|}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dB e^{|\Lambda| \left(-\frac{B^2}{2} + \ln \left[\cosh \left(B \cdot \sqrt{\frac{J}{k_B T}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T} \right) \right] \right)}.
 \end{aligned} \tag{7.58}$$

Das Integral kann für endlich großes $|\Lambda|$ mit der Sattelpunktmethode ausgewertet werden. Dazu ist die Position B_m des Maximums des Integranden zu ermitteln. Eine notwendige Bedingung für B_m ist die Forderung

$$0 \stackrel{!}{=} \lim_{B \rightarrow B_m} \frac{d}{dB} \left[-\frac{B^2}{2} + |\Lambda| \ln \cosh \left(B \cdot \sqrt{\frac{J}{k_B T}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T} \right) \right]_{B=B_m}. \tag{7.59}$$

Dies führt auf die transzendente Gleichung

$$B_m = \sqrt{\frac{J}{k_B T}} \tanh \left(B_m \cdot \sqrt{\frac{J}{k_B T}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T} \right). \tag{7.60}$$

Für $|\Lambda| \rightarrow \infty$ genügt es, die Zustandssumme durch den Maximalwert anzunähern, weil in dem Fall Fluktuationen keine Rolle spielen:

$$\begin{aligned}
 Z_K &= e^{|\Lambda| \ln 2} \sqrt{\frac{|\Lambda|}{2\pi}} \cdot \Delta B \cdot e^{|\Lambda| \left(-\frac{B_m^2}{2} + \ln \left[\cosh \left(B_m \cdot \sqrt{\frac{J}{k_B T}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T} \right) \right] \right)} \\
 F &= -k_B T \ln Z_K = -k_B T \cdot \left\{ \begin{array}{l} |\Lambda| \ln 2 + \ln \left(\sqrt{\frac{|\Lambda|}{2\pi}} \cdot \Delta B \right) \\ + |\Lambda| \left(-\frac{B_m^2}{2} + \ln \left[\cosh \left(B_m \cdot \sqrt{\frac{J}{k_B T}} + \frac{\gamma B_0}{k_B T} \right) \right] \right) \end{array} \right\}.
 \end{aligned} \tag{7.61}$$

Dann folgt für den gesuchten Erwartungswert

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{S}_\Lambda \rangle &= -\frac{1}{\gamma} \frac{dF}{dB_0} & (7.62) \\
 &= \frac{k_B T}{\gamma} |\Lambda| \left[\underbrace{\frac{\partial}{\partial B_m} \left(-\frac{B_m^2}{2} + \ln \left[\cosh \left(B_m \cdot \sqrt{\frac{J}{k_B T} + \frac{\gamma B_0}{k_B T}} \right) \right]}_{\equiv 0, \text{ wegen Definition von } B_m \text{ gemäß (7.59).}} \right] \frac{\partial B_m}{\partial B_0} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial B_0} \left(-\frac{B_m^2}{2} + \ln \left[\cosh \left(B_m \cdot \sqrt{\frac{J}{k_B T} + \frac{\gamma B_0}{k_B T}} \right) \right] \right) \right] \\
 &= |\Lambda| \tanh \left(B_m \cdot \sqrt{\frac{J}{k_B T} + \frac{\gamma B_0}{k_B T}} \right).
 \end{aligned}$$

Also erhalten wir

$$\frac{\langle \hat{S}_\Lambda \rangle}{|\Lambda|} = \tanh \left(B_m \cdot \sqrt{\frac{J}{k_B T} + \frac{\gamma B_0}{k_B T}} \right). \quad (7.63)$$

Einsetzen der Bestimmungsgleichung für B_m führt auf die Relation

$$\begin{aligned}
 B_m &= \sqrt{\frac{J}{k_B T}} \tanh \left(B_m \sqrt{\frac{J}{k_B T} + \frac{\gamma B_0}{k_B T}} \right) & (7.64) \\
 &= \sqrt{\frac{J}{k_B T}} \frac{\langle \hat{S}_\Lambda \rangle}{|\Lambda|} = \sqrt{\frac{J}{k_B T}} \frac{m}{\gamma}.
 \end{aligned}$$

Somit erhalten wir für das mittlere magnetische Moment $m(T)$ die folgende Selbstkonsistenzgleichung

$$m = \gamma \tanh \left[\frac{\gamma}{k_B T} \left(B_0 + m \frac{J}{\gamma^2} \right) \right]. \quad (7.65)$$

Interessanterweise besitzt das System auch *ohne* äußeres Magnetfeld, d.h. für $B_0 \equiv 0$, eine *spontane* Magnetisierung, falls $\frac{J}{k_B T} > 1$ ist:

$$\begin{aligned}
 m &= \gamma \tanh \left(\frac{J}{k_B T} \frac{m}{\gamma} \right) & (7.66) \\
 &= \gamma \tanh \left(\frac{T_c}{T} \frac{m}{\gamma} \right).
 \end{aligned}$$

Es gibt eine kritische Übergangstemperatur

$$T_c = \frac{J}{k_B}. \quad (7.67)$$

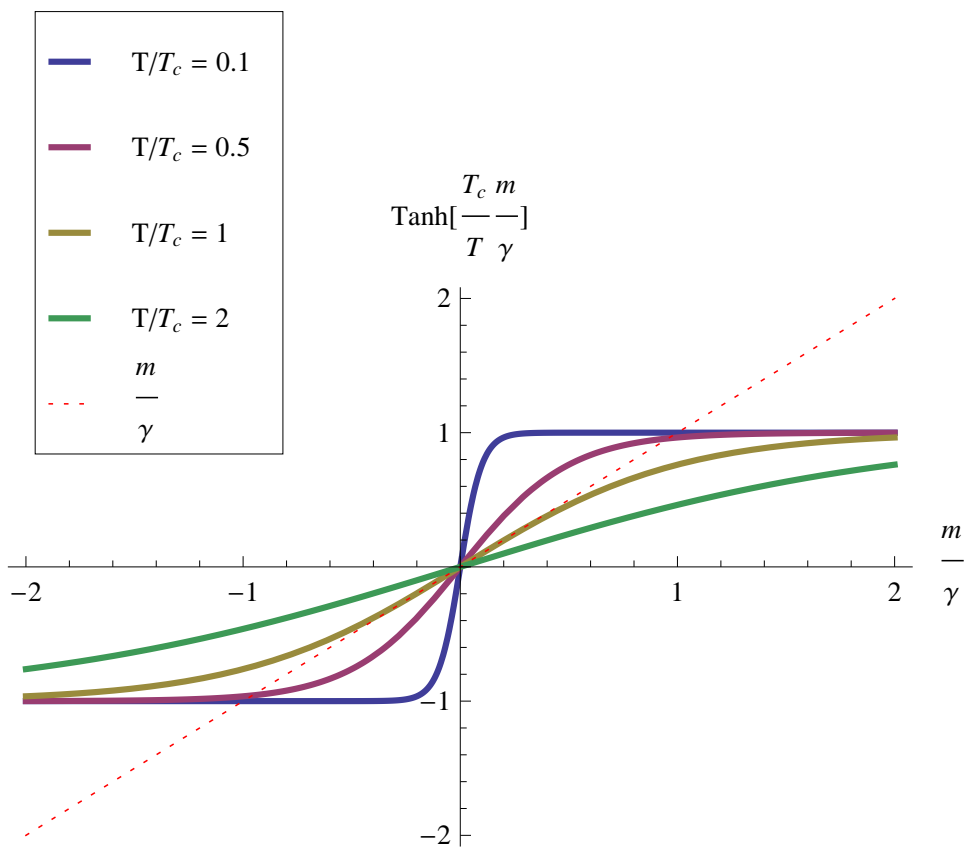


Abbildung 7.2: Spontane Magnetisierung $\frac{m(T)}{\gamma}$ als Schnittpunkt der Geraden $y = \frac{m(T)}{\gamma}$ mit der Kurve $y = \tanh\left(\frac{T_c}{T} \frac{m(T)}{\gamma}\right)$ für $T \leq T_c$.

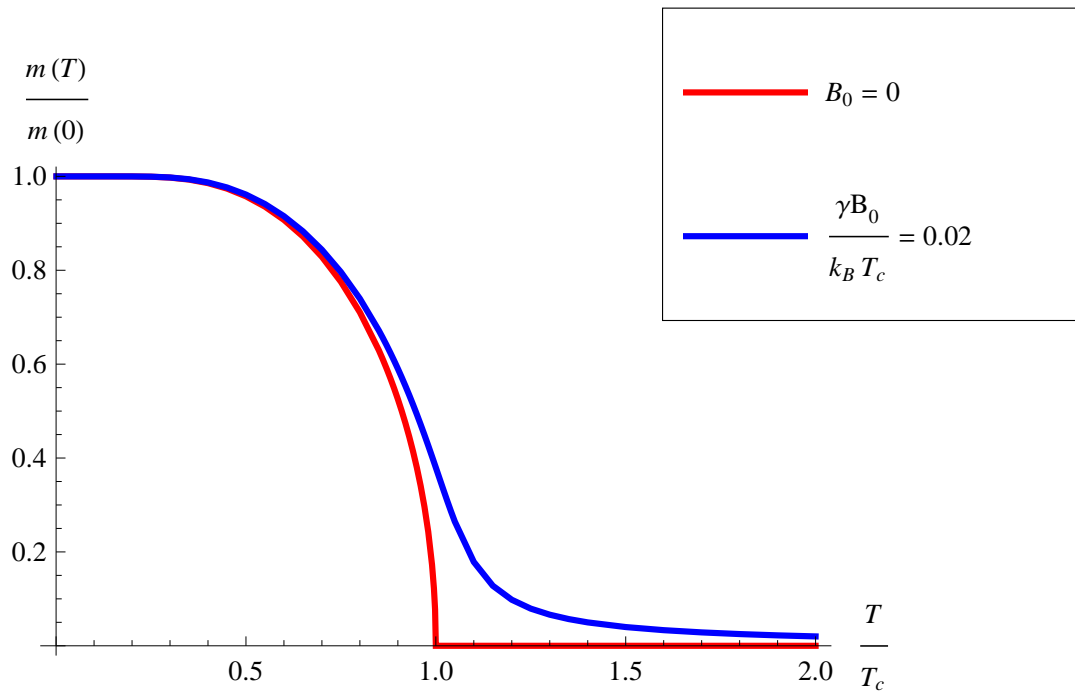


Abbildung 7.3: Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung $m(T)$ nach der Molekularfeld-Theorie (rote Kurve). Den Effekt eines endlich großen äußeren Magnetfeldes auf die Magnetisierung zeigt die blaue Kurve.

Wie Abb.(7.2) verdeutlicht, existiert für $T > T_c$ und $B_0 \equiv 0$ nur die triviale Lösung $m = 0$, so wie es in der paramagnetischen Phase der Fall ist. Für $T < T_c$ existieren neben der trivialen Lösung $m = 0$ aber noch zwei Lösungen mit endlich großer Magnetisierung $\pm|m(T)| \neq 0$, was für die ferromagnetische Phase charakteristisch ist. Die triviale Lösung $m \equiv 0$ ist für $T < T_c$ und $B_0 \equiv 0$ aber kein Minimum der Freien Energie, sondern ein (lokales) Maximum. In Abb.(7.3) ist die numerische Lösung der Selbstkonsistenzgleichung (7.66) für die spontane Magnetisierung $m(T)$ als Funktion der Temperatur T dargestellt. Es gilt $\lim_{T \rightarrow 0} m(T) = \gamma$, wie wir ohne weiteres aus (7.66) ablesen. Für $B_0 \neq 0$ existiert auch oberhalb T_c eine endlich große Magnetisierung $m(T)$, so wie beim Paramagneten.

Ein äußeres Magnetfeld B_0 hebt die Entartung $\pm|m|$ auf. Dann ist die Gleichgewichtsmagnetisierung des Ferromagneten parallel zum äußeren Feld orientiert und es existiert eine eindeutige Magnetisierung. Eine kleine Änderung des äußeren Feldes von $B_0 = 0^+$ nach $B_0 = 0^-$ bewirkt allerdings für $T < T_c$ einen endlich großen Sprung der Magnetisierung von $m(T)$ nach $-m(T)$. Dieses unstetige Antwortverhalten auf eine infinitesimal kleine Änderung des äußeren Feldes B_0 spiegelt sich in einer Singularität von Messgrößen wie z.B. der Suszeptibilität wieder. Das Auftreten von thermodynamischen Phasen, die weniger Symmetrie besitzen als der mikroskopische Hamilton-Operator, bezeichnet man oft als *spontan gebrochene Symmetrie*.

7.3.2 Molekularfeld-Theorie

Gleichung (7.65) ist identisch mit der von Pierre Weiss im Jahr 1907 angegebenen Gleichung zur Bestimmung der mittleren Magnetisierung m , die er ursprünglich mit der Vorstellung begründete, dass jedes magnetische Moment nicht nur das äußere Magnetfeld B_0 , sondern auch das von den magnetischen Momenten der Nachbaratome herrührende sog. Molekularfeld $m \frac{J}{\gamma^2}$ wahrnimmt. Es wirkt dann am Gitterplatz \mathbf{R} ein *effektives* Magnetfeld

$$B_{eff} = B_0 + m \frac{J}{\gamma^2}. \quad (7.68)$$

Für einen Gitterplatz $\mathbf{R} \in \Lambda$ gibt es dann zwei Energieniveaus, je nach dem wie der lokale Isingspin $s = s(\mathbf{R})$ orientiert ist:

$$\begin{aligned} E(s) &= -s\gamma B_{eff} \\ s &\in \{-1, 1\}. \end{aligned} \quad (7.69)$$

Die thermische Besetzungswahrscheinlichkeit für die beiden Energieniveaus $E(s)$ am Gitterplatz $\mathbf{R} \in \Lambda$ ist dann

$$p[E(s)] = \frac{e^{-\beta E(s)}}{\sum_{s' \in \{-1,1\}} e^{\beta E(s')}}. \quad (7.70)$$

Man bekommt so ein mittleres magnetisches Moment (pro Gitterplatz)

$$\begin{aligned} m &= \gamma \sum_{s' \in \{-1,1\}} p[E(s')] \cdot s' \\ &= \gamma \frac{e^{\beta \gamma B_{eff}} - e^{-\beta \gamma B_{eff}}}{e^{\beta \gamma B_{eff}} + e^{-\beta \gamma B_{eff}}} \\ &= \gamma \tanh(\beta \gamma B_{eff}) \\ &= \gamma \tanh \left[\frac{\gamma}{k_B T} \left(B_0 + m \frac{J}{\gamma^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (7.71)$$

Diese Gleichung ist identisch mit der Selbstkonsistenzgleichung (7.65). Die Annahme einer konstanten Wechselwirkung mit unendlicher Reichweite zwischen Paaren von Spins ist nach dem Gesagten äquivalent zur Weiss'schen Molekularfeldtheorie. Zu betonen ist, dass die Molekularfeldtheorie des Magnetismus (mean-field theory) Spinfluktuationen vernachlässigt, was in $D < 4$ räumlichen Dimensionen nahe dem kritischen Punkt zu grob ist. Tatsächlich liefert sie in der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punktes falsche Ergebnisse für die kritischen Exponenten. Qualitativ ist die Molekularfeldtheorie bei der Erstellung eines Phasendiagramms aber dennoch oft hilfreich.

7.3.3 Statische Suszeptibilität

In der Umgebung der kritischen Temperatur $T_c - T \ll T_c$ kann die spontane Magnetisierung analytisch berechnet werden. Dazu entwickeln wir

$$\tanh x = x - \frac{1}{3}x^3 + O(x^5). \quad (7.72)$$

Somit

$$\begin{aligned} \frac{m}{\gamma} &= \tanh \left(\frac{J}{k_B T} \frac{m}{\gamma} \right) = \tanh \left(\frac{T_c}{T} \frac{m}{\gamma} \right) \\ &= \frac{T_c}{T} \frac{m}{\gamma} - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T} \frac{m}{\gamma} \right)^3 + \dots \end{aligned} \quad (7.73)$$

Abspalten des Faktors $\frac{m}{\gamma}$ führt auf

$$\left(\frac{T_c m}{T \gamma}\right)^2 = 3 \frac{T_c - T}{T}.$$

Somit erhalten wir für $T_c - T \ll T_c$ die Temperaturabhängigkeit in der ferromagnetischen Phase in führender Ordnung zu

$$\frac{m(T)}{\gamma} = \sqrt{3} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (7.74)$$

Da $m(T)$ für $T \rightarrow T_c$ kontinuierlich gegen Null strebt, handelt es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Der Exponent $\frac{1}{2}$ ist typisch für die Molekularfeldtheorie.

Wir berechnen noch die Suszeptibilität im Nullfeld nahe T_c :

$$\chi(T) = \lim_{B_0 \rightarrow 0} \frac{dm(T)}{dB_0}. \quad (7.75)$$

Dazu differenzieren wir die Selbstkonsistenzgleichung (7.65) nach B_0 :

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dB_0} &= \gamma \frac{d}{dB_0} \tanh \left[\frac{\gamma}{k_B T} \left(B_0 + m \frac{J}{\gamma^2} \right) \right] \\ &= \frac{\gamma}{\cosh^2 \left[\frac{\gamma}{k_B T} \left(B_0 + m \frac{J}{\gamma^2} \right) \right]} \frac{d}{dB_0} \frac{\gamma}{k_B T} \left(B_0 + m \frac{J}{\gamma^2} \right) \\ &= \frac{\gamma^2}{k_B T} \frac{1}{\cosh^2 \left[\frac{\gamma}{k_B T} \left(B_0 + m \frac{J}{\gamma^2} \right) \right]} \left(1 + \frac{J}{\gamma^2} \frac{dm}{dB_0} \right). \end{aligned} \quad (7.76)$$

Umstellen der Terme und Auflösen nach $\frac{dm}{dB_0}$ liefert

$$\begin{aligned}
 \frac{dm}{dB_0} &= \frac{\frac{\gamma^2}{k_B T} \frac{1}{\cosh^2\left[\frac{\gamma}{k_B T}\left(B_0 + m\frac{J}{\gamma^2}\right)\right]}}{1 - \frac{J}{k_B T} \frac{1}{\cosh^2\left[\frac{\gamma}{k_B T}\left(B_0 + m\frac{J}{\gamma^2}\right)\right]}} & (7.77) \\
 &= \frac{\frac{\gamma^2}{k_B T} \left[1 - \tanh^2\left[\frac{\gamma}{k_B T}\left(B_0 + m\frac{J}{\gamma^2}\right)\right]\right]}{1 - \frac{J}{k_B T} \left[1 - \tanh^2\left[\frac{\gamma}{k_B T}\left(B_0 + m\frac{J}{\gamma^2}\right)\right]\right]} \\
 &\stackrel{(7.65)}{=} \frac{\frac{\gamma^2}{k_B T} \left(1 - \frac{m^2}{\gamma^2}\right)}{1 - \frac{J}{k_B T} \left(1 - \frac{m^2}{\gamma^2}\right)} \\
 &= \frac{\gamma^2 \frac{T_c}{T} \left(1 - \frac{m^2}{\gamma^2}\right)}{k_B T_c \left(1 - \frac{T_c}{T} \left(1 - \frac{m^2}{\gamma^2}\right)\right)}.
 \end{aligned}$$

Es folgt, wenn wir die für $B_0 = 0$ gültige Entwicklung für die spontane Magnetisierung nahe T_c einsetzen, die sog. *Curie-Weiss* Suszeptibilität zu

$$\chi(T) = \lim_{B_0 \rightarrow 0} \frac{dm(T)}{dB_0} = \begin{cases} \frac{\gamma^2}{k_B} \frac{1}{T - T_c} & \text{für } T > T_c \\ \frac{\gamma^2}{k_B} \frac{1}{2} \frac{1}{T_c - T} & \text{für } T < T_c. \end{cases} \quad (7.78)$$

Bei Annäherung an den kritischen Punkt divergiert die Suszeptibilität. Der Wert von $\chi(T)$ nahe der Übergangstemperatur T_c ist bei gleichem Abstand $|T_c - T|$ in der paramagnetischen Phase $T > T_c$ dazu noch um einen Faktor 2 größer als in der ferromagnetischen Phase $T < T_c$!

7.3.4 Landau-Entwicklung

Für die freie Energie gemäß (7.61) folgt nun

$$\frac{F}{|\Lambda|} = -k_B T \cdot \left\{ \begin{array}{l} \ln 2 + \underbrace{\frac{1}{|\Lambda|} \ln \left(\sqrt{\frac{|\Lambda|}{2\pi}} \cdot \Delta B \right)}_{\rightarrow 0 \text{ für } |\Lambda| \rightarrow \infty} \\ -\frac{B_m^2}{2} + \ln \cosh \left(B_m \cdot \sqrt{\frac{J}{k_B T} + \frac{\gamma B_0}{k_B T}} \right) \end{array} \right\}. \quad (7.79)$$

Dann ergibt sich nahe T_c , wo

$$B_m = \sqrt{\frac{J}{k_B T} \frac{m}{\gamma}} = \sqrt{\frac{T_c}{T} \frac{m}{\gamma}}$$

klein ist, in Gegenwart eines äußeren Feldes mit ebenfalls kleiner Amplitude B_0 , die Möglichkeit einer Reihenentwicklung. Dazu definieren wir zweckmäßigerweise als dimensionslosen *Ordnungsparameter* die Größe

$$\bar{m} = \frac{m}{\gamma} + \frac{\gamma B_0}{k_B T_c}. \quad (7.80)$$

Es folgt dann

$$\begin{aligned} \frac{F}{|\Lambda|} &= -k_B T \cdot \left\{ \begin{array}{c} \ln 2 \\ -\frac{T_c}{2T} \frac{m^2}{\gamma^2} + \ln \cosh \left[\frac{T_c}{T} \left(\frac{m}{\gamma} + \frac{\gamma B_0}{k_B T_c} \right) \right] \end{array} \right\} \\ &= -k_B T_c \cdot \left\{ \begin{array}{c} \frac{T}{T_c} \ln 2 \\ -\frac{1}{2} \left(\bar{m} - \frac{\gamma B_0}{k_B T_c} \right)^2 + \frac{T}{T_c} \ln \cosh \left(\frac{T_c}{T} \bar{m} \right) \end{array} \right\}, \end{aligned} \quad (7.81)$$

und weiter

$$\begin{aligned} \frac{F(\bar{m}, T)}{|\Lambda|} &= -k_B T_c \cdot \left\{ \begin{array}{c} \frac{T}{T_c} \ln 2 \\ -\frac{1}{2} \left(\bar{m} - \frac{\gamma B_0}{k_B T_c} \right)^2 \\ + \frac{T}{T_c} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{T_c}{T} \bar{m} \right)^2 - \frac{1}{12} \left(\frac{T_c}{T} \bar{m} \right)^4 + \dots \right] \end{array} \right\} \\ &= -k_B T_c \cdot \left\{ \begin{array}{c} \frac{T}{T_c} \ln 2 \\ -\frac{1}{2} \left(\frac{\gamma B_0}{k_B T_c} \right)^2 + \bar{m} \frac{\gamma B_0}{k_B T_c} - \frac{1}{2} \bar{m}^2 \\ + \frac{1}{2} \frac{T_c}{T} \bar{m}^2 - \frac{1}{12} \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \bar{m}^4 + \dots \end{array} \right\} \\ &= -k_B T_c \cdot \left\{ \begin{array}{c} \frac{T}{T_c} \ln 2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma B_0}{k_B T_c} \right)^2 \\ + \frac{\gamma B_0}{k_B T_c} \bar{m} + \frac{1}{2} \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) \bar{m}^2 - \frac{1}{12} \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \bar{m}^4 + \dots \end{array} \right\}. \end{aligned} \quad (7.82)$$

Es resultiert für die Freie Energie nahe der kritischen Temperatur T_c die sog. Landau-Entwicklung

$$\begin{aligned} T_c - T &\ll T_c \\ \frac{F(\bar{m}, T) - F(0, T)}{|\Lambda| \cdot k_B T_c} &= -\frac{\gamma B_0}{k_B T_c} \bar{m} - \frac{1}{2} \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) \bar{m}^2 + \frac{1}{12} \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \bar{m}^4 + O(\bar{m}^6). \end{aligned} \quad (7.83)$$

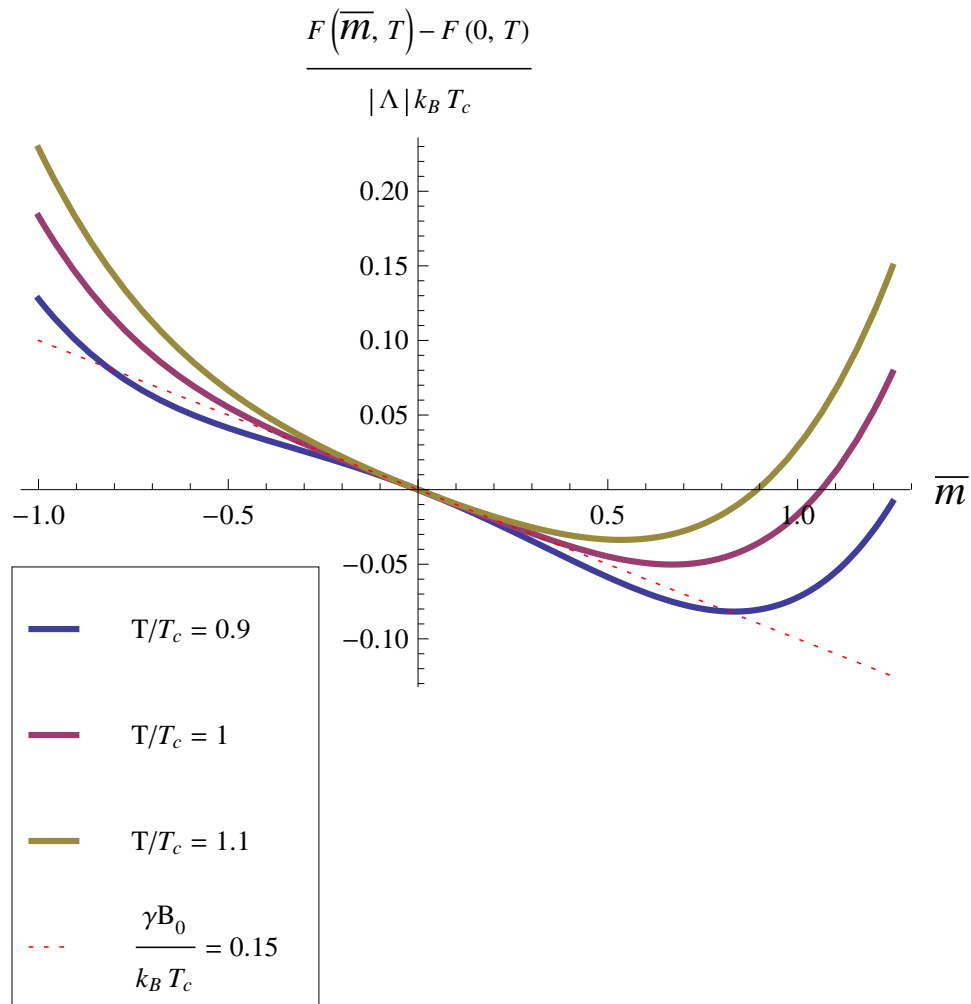


Abbildung 7.4: Freie Energie vs. Ordnungsparameter \bar{m} nahe der kritischen Temperatur T_c im äußeren Magnetfeld $B_0 > 0$.

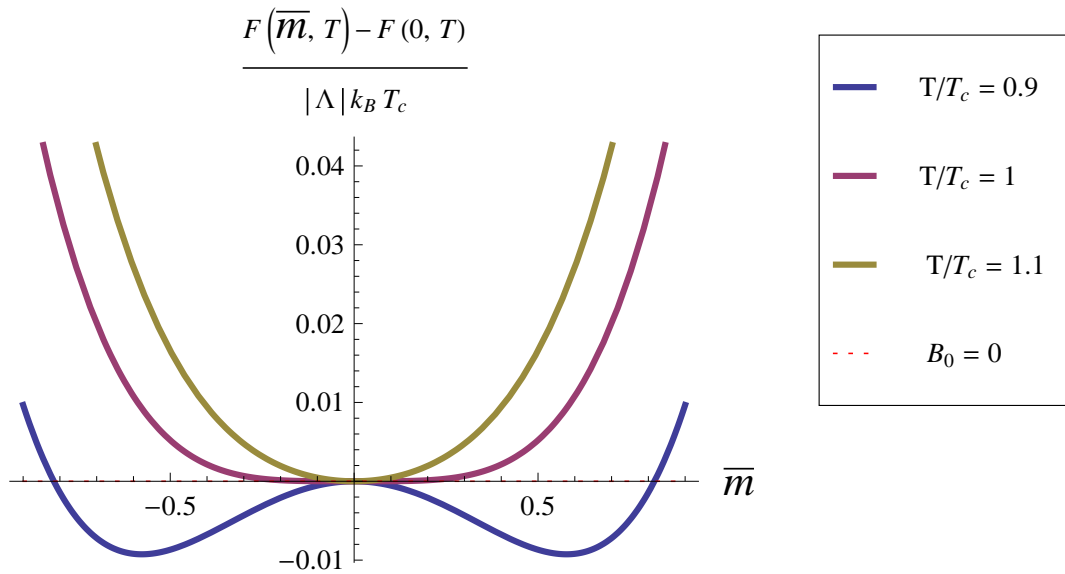


Abbildung 7.5: Freie Energie vs. Ordnungsparameter \bar{m} nahe der kritischen Temperatur T_c ohne äußeres Magnetfeld, $B_0 = 0$.

In Abb. 7.4 ist der Verlauf von $\frac{F(\bar{m}, T) - F(0, T)}{|\Lambda| \cdot k_B T_c}$ als Funktion des Ordnungsparameters \bar{m} in Gegenwart eines äußeren Feldes $b_0 = \frac{\gamma B_0}{k_B T_c} > 0$ für verschiedene Temperaturen $\frac{T}{T_c}$ nahe der kritischen Temperatur T_c dargestellt. Offensichtlich existiert ein stabiles Minimum. Ohne äußeres Feld, für $B_0 = 0$, existiert für $T < T_c$ dagegen ein *doppeltes Minimum*, siehe Abb.(7.5). Dies erklärt die erwähnte spontan gebrochene Symmetrie in der ferromagnetischen Phase.

Die Stationaritätsbedingung

$$\frac{\partial}{\partial \bar{m}} \left[\frac{F(\bar{m}, T) - F(0, T)}{|\Lambda| \cdot k_B T_c} \right]_{B_0=0} \stackrel{!}{=} 0 \quad (7.84)$$

führt ohne äußeres Feld auf

$$\begin{aligned} B_0 &= 0 \\ \bar{m}^2 &= 3 \cdot \max\left(1 - \frac{T}{T_c}, 0\right). \end{aligned} \quad (7.85)$$

Dies ist nach (7.74) gerade die Temperaturabhängigkeit der *spontanen Magnetisierung* $m = \gamma \bar{m}$ im thermischen Gleichgewicht.

Wegen

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial^2}{\partial \bar{m}^2} \left[\frac{F(\bar{m}, T) - F(0, T)}{|\Lambda| \cdot k_B T_c} \right]_{B_0=0} & (7.86) \\
 & = -\left(\frac{T_c}{T} - 1\right) + \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 \bar{m}^2 \\
 & = \frac{T_c - T}{T_c} \left[3\left(\frac{T_c}{T}\right)^3 - \frac{T_c}{T} \right] \\
 & = \frac{T_c - T}{T_c} \left(\frac{T_c}{T}\right) \left[3\left(\frac{T_c}{T}\right)^2 - 1 \right] \\
 & > 0 \text{ für } T < T_c
 \end{aligned}$$

handelt es sich bei (7.85) um die stabile Lösung.

7.3.5 Wärmekapazität

Wir berechnen jetzt gemäß (3.117) die Wärmekapazität im Nullfeld nahe T_c :

$$C(T, B_0 = 0) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{B_0=0} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{B_0=0}.$$

Einsetzen von (7.85) für \bar{m}^2 liefert für die Temperaturabhängigkeit der freien Energie unterhalb von T_c den Ausdruck

$$\begin{aligned}
 T_c - T & \ll T_c & (7.87) \\
 \frac{F(\bar{m}, T) - F(0, T)}{|\Lambda| \cdot k_B T_c} & = -\frac{3}{2} \left(\frac{T_c}{T} - 1\right) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) + \frac{9}{12} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2 + O[(T_c - T)^3] \\
 F(0, T) & = -|\Lambda| \cdot k_B T \ln 2.
 \end{aligned}$$

Es folgt

$$\begin{aligned}
 & C(T, B_0 = 0) & (7.88) \\
 & = -|\Lambda| \cdot k_B T_c \cdot T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\begin{array}{c} F(0, T) \\ -\frac{3}{2} \left(\frac{T_c}{T} - 1\right) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) + \frac{3}{4} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2 + O[(T_c - T)^3] \end{array} \right].
 \end{aligned}$$

Die zweite Ableitung von $F(0, T)$ nach der Temperatur verschwindet. Somit

$$C(T, B_0 = 0) = -|\Lambda| \cdot k_B T_c \cdot T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left\{ \begin{array}{c} -\frac{3}{2} \left(\frac{T_c}{T} - 1\right) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \\ + \frac{3}{4} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2 + O[(T_c - T)^3] \end{array} \right\} \quad (7.89)$$

$$\begin{aligned}
 &= -|\Lambda| \cdot k_B T_c \cdot T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left\{ -\frac{3}{2} \frac{(T_c - T)^2}{T T_c} + \frac{3}{4} \frac{(T_c - T)^2}{T_c^2} + O[(T_c - T)^3] \right\} \\
 &= -|\Lambda| \cdot k_B T_c \cdot T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left\{ -\frac{3}{2} \frac{(T_c - T)^2}{[T_c - (T_c - T)] T_c} + \frac{3}{4} \frac{(T_c - T)^2}{T_c^2} + O[(T_c - T)^3] \right\} \\
 &= |\Lambda| \cdot k_B T_c \cdot T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left\{ \frac{3}{2} \left(1 - \frac{1}{2}\right) \frac{(T_c - T)^2}{T_c^2} + O[(T_c - T)^3] \right\} \\
 &= |\Lambda| \cdot k_B T_c \cdot T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left\{ \frac{3}{4} \frac{(T_c - T)^2}{T_c^2} + O[(T_c - T)^3] \right\} \\
 &= |\Lambda| \cdot k_B \cdot \frac{3}{2} \frac{T}{T_c}.
 \end{aligned}$$

Für $T > T_c$ ist $\bar{m}^2 \equiv 0$, d.h. $C(T > T_c, B_0 = 0) = 0$. Demnach zeigt die Wärmekapazität eines Ising-Ferromagneten (mit unendlich langreichweitiger Wechselwirkung) ohne äußeres Magnetfeld bei der kritischen Temperatur T_c einen Sprung:

$$\begin{aligned}
 |T_c - T| &\ll T_c & (7.90) \\
 C(T, B_0 = 0) &= \begin{cases} |\Lambda| \cdot k_B \cdot \frac{3}{2} \frac{T}{T_c} & \text{für } T < T_c, \\ 0 & \text{für } T > T_c. \end{cases}
 \end{aligned}$$

7.3.6 Spin-Spin-Korrelationsfunktion

Unter einer *lokalen* Störung des Magnetfeldes

$$B \rightarrow B_0 + \varepsilon b(\mathbf{R}') \quad (7.91)$$

ändert sich der Hamilton-Operator des Ising-Modells entsprechend

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &\rightarrow \hat{H} + \varepsilon \hat{V} & (7.92) \\
 \hat{V} &= -\gamma \sum_{\mathbf{R}' \in \Lambda} b(\mathbf{R}') s(\mathbf{R}') \hat{1}_\Lambda.
 \end{aligned}$$

Im vorliegenden Fall vertauschen die Operatoren \hat{H} und \hat{V} , was die Rechnung (erheblich!) erleichtert. Es folgt für den thermischen Erwartungswert eines Spins am Gitterplatz $\mathbf{R} \in \Lambda$ bzgl. des Parameters ε die Abhängigkeit

$$\langle s(\mathbf{R}) \rangle_\varepsilon = \frac{\text{Tr} \left(e^{-\beta(\hat{H} + \varepsilon \hat{V})} s(\mathbf{R}) \right)}{\text{Tr} \left(e^{-\beta(\hat{H} + \varepsilon \hat{V})} \right)} \quad (7.93)$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\text{Tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}s(\mathbf{R})\right) - \varepsilon\beta \cdot \text{Tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}s(\mathbf{R})\hat{V}\right) + O(\varepsilon^2)}{\text{Tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}\right) - \varepsilon\beta \cdot \text{Tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}\hat{V}\right) + O(\varepsilon^2)} \\
 &= \frac{\text{Tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}s(\mathbf{R})\right)}{\text{Tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}\right)} - \varepsilon\beta \left[\frac{\text{Tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}s(\mathbf{R})\hat{V}\right)}{\text{Tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}\right)} - \frac{\text{Tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}s(\mathbf{R})\right)}{\text{Tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}\right)} \frac{\text{Tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}\hat{V}\right)}{\text{Tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}\right)} \right] + O(\varepsilon^2).
 \end{aligned}$$

Einsetzen des Operators \hat{V} (Minuszeichen beachten) liefert dann das Ergebnis

$$\langle s(\mathbf{R}) \rangle_\varepsilon = \langle s(\mathbf{R}) \rangle_{\varepsilon=0} + \varepsilon\beta\gamma \sum_{\mathbf{R}' \in \Lambda} [\langle s(\mathbf{R})s(\mathbf{R}') \rangle - \langle s(\mathbf{R}) \rangle \langle s(\mathbf{R}') \rangle] b(\mathbf{R}') + O(\varepsilon^2). \quad (7.94)$$

Wir definieren jetzt die Spin-Spin Korrelationsfunktion zu

$$k(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \langle s(\mathbf{R})s(\mathbf{R}') \rangle_{\varepsilon=0} - \langle s(\mathbf{R}) \rangle_{\varepsilon=0} \langle s(\mathbf{R}') \rangle_{\varepsilon=0}. \quad (7.95)$$

Für $B_0 = 0$ gilt für die Gleichgewichtsmagnetisierung

$$M_0 = \gamma \langle \hat{S}_\Lambda \rangle_{\varepsilon=0} = \gamma \sum_{\mathbf{R} \in \Lambda} \langle s(\mathbf{R}) \rangle_{\varepsilon=0}. \quad (7.96)$$

Nichts zeichnet einen bestimmten Gitterplatz \mathbf{R} aus, da unser System invariant bzgl. einer Translation um einen Gittervektor ist. Demnach

$$\gamma \langle s(\mathbf{R}) \rangle_{\varepsilon=0} = \frac{M_0}{|\Lambda|}, \quad (7.97)$$

und weiter

$$k(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \left\langle \left(\hat{s}(\mathbf{R}) - \frac{1}{\gamma} \frac{M_0}{|\Lambda|} \right) \left(\hat{s}(\mathbf{R}') - \frac{1}{\gamma} \frac{M_0}{|\Lambda|} \right) \right\rangle_{\varepsilon=0}. \quad (7.98)$$

Es folgt für die Magnetisierung, definiert zu

$$M_\varepsilon \equiv \gamma \sum_{\mathbf{R} \in \Lambda} \langle s(\mathbf{R}) \rangle_\varepsilon, \quad (7.99)$$

nach dem Gesagten die allgemeine Relation

$$M_\varepsilon = M_0 + \varepsilon \cdot \beta \cdot \gamma^2 \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \in \Lambda} k(\mathbf{R}, \mathbf{R}') b(\mathbf{R}') + O(\varepsilon^2). \quad (7.100)$$

Wir sehen, dass die *lineare Antwort* des Systems auf eine lokale Störung des äußeren Felds durch eine Spin-Spin-Korrelationsfunktion beschrieben wird. Im Rahmen der Landau-Theorie lässt sich die Ortsabhängigkeit der Korrelationsfunktion $k(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ exakt berechnen, was wir im nächsten Abschnitt zeigen wollen.

7.4 Landau-Theorie der Phasenübergänge

Der russische Physiker Lev Davidovich Landau (der übrigens für seine Theorie zum supraflüssigen Helium im Jahr 1962 den Nobelpreis erhielt) hatte im Jahr 1937 die Idee, bei der Beschreibung von Phasenübergängen sich von Details der mikroskopischen Struktur eines Systems unabhängig zu machen. Er schlug vor, das großkanonische Potential Ω eines Systems, welches bei einer kritischen Temperatur T_c einen Phasenübergang *zweiter* Ordnung zeigt, als Funktional eines abstrakten *Ordnungsparameters* $\psi(\mathbf{r})$ aufzufassen, und in der Nähe der kritischen Temperatur T_c des Systems dieses Funktional als gewichtete Summe von polynomialen Symmetrie-Invarianten von $\psi(\mathbf{r})$ darzustellen. Diese Symmetrie-Invarianten zeigen dabei notwendigerweise, so wie die Energie des Systems, das Transformationsverhalten eines *reellen Skalars* bezogen auf elementare Symmetrie-Operationen wie Zeitumkehr oder Inversion (Spiegelung am Ursprung). Landau gelangte so zu einer *universellen* Beschreibung von Phasenübergängen zweiter Ordnung durch das von ihm begründete Konzept des Ordnungsparameters. Dieser beschreibt den Ordnungszustand des Systems, er ist ungleich Null im geordneten Zustand und verschwindet im ungeordneten Zustand.

Je nach betrachtetem physikalischem System ist die Deutung der physikalischen Natur des Ordnungsparameter $\psi(\mathbf{r})$ dabei ganz verschieden. So dient z.B. beim Phasenübergang flüssig-gasförmig die Dichte-Differenz der beiden Phasen als Ordnungsparameter, beim Phasenübergang ferro-para ist die Magnetisierung der Ordnungsparameter, beim Phasenübergang supraflüssig-normalflüssig ist es die makroskopische Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r})$, die als Ordnungsparameter dient. In manchen Systemen besitzt der Ordnungsparameter mehrere Komponenten, z.B. beim supraflüssigen ^3He ist der Ordnungsparameter eine komplexe 3×3 -Matrix, welche die inneren Freiheitsgrade Spin $S = 1$ und Bahn-Drehimpuls $L = 1$ eines Triplet-Cooper-Paares repräsentiert. Bei einem nematischen Flüssigkristall ist der Ordnungsparameter proportional zum diamagnetischen Suszeptibilitätstensor, also eine reelle symmetrische Matrix mit Spur Null.

Es gibt enorm viele verschiedene Systeme, jeweils mit ganz verschiedenen Phasenübergängen und Ordnungsparametern, die auf Basis der Landau-Theorie einer vereinheitlichten Beschreibung zugeführt werden können. Allen diesen verschiedenen Ordnungsparametern zur Beschreibung eines Phasenübergangs zweiter Ordnung ist aber eine Eigenschaft gemeinsam, nämlich in der Umgebung der kritischen Temperatur T_c klein zu sein. Deshalb berücksichtigt man in der Landau-Entwicklung für Phasenübergänge zweiter Ordnung oft nur die Terme bis einschließlich der *vierten* Potenz des Ordnungsparameters, falls die entsprechenden Stabilitätsbedingungen erfüllt sind.

Für einen reellen skalaren Ordnungsparameter, wie es z.B. die lokale Magnetisierungsdichte $m(\mathbf{r})$ eines Ising-Ferromagneten ist, lautet die Landau-Entwicklung

$$\Omega[T, B(\cdot), m(\cdot)] = \int_V d^3 r' \left\{ \begin{array}{l} -B(\mathbf{r}') m(\mathbf{r}') \\ -\frac{a_0}{2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) [m(\mathbf{r}')]^2 + \frac{b}{4} [m(\mathbf{r}')]^4 \\ + \frac{c}{2} \nabla_{\mathbf{r}'} m(\mathbf{r}') \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} m(\mathbf{r}') + \dots \end{array} \right\}. \quad (7.101)$$

Die Koeffizienten a_0 , b , c der nach aufsteigenden Potenzen von $m(\mathbf{r})$ geordneten Symmetrie-Invarianten sind dabei phänomenologische Parameter, die verschiedene Messgrößen wie Wärmekapazität, Suszeptibilität, Kompressibilität usw. parametrisieren. Im Prinzip sind alle diese phänomenologischen Parameter dem Experiment zu entnehmen, wobei man natürlich zu beachten hat, dass die Anzahl unabhängiger Messgrößen größer ist als die Anzahl der Koeffizienten von unabhängigen Symmetrie-Invarianten, damit die Landau-Theorie Vorhersagekraft besitzt. Im vorliegenden Fall ist zudem $b > 0$ eine notwendige Bedingung für die Stabilität des durch $m(\mathbf{r})$ beschriebenen Systems. Der Gradienten-Term mit Koeffizient $c > 0$ berücksichtigt, dass die Wechselwirkung zwischen Spins zu einer ortsveränderlichen Magnetisierung führen kann. Dieser Term kostet Energie und sorgt dafür, dass im thermischen Gleichgewicht bei konstantem äußeren Feld $B(\mathbf{r}) \equiv B_0$ der Ordnungsparameter räumlich konstant ist.

Das großkanonische Potential Ω ist im thermischen Gleichgewicht eine Funktion der Temperatur T , und hängt beim Ising-Modell noch vom äußeren Feld $B(\mathbf{r})$ ab. In dem Fall ist der Ordnungsparameter $m(\mathbf{r})$ die konjugierte Variable zum äußeren Feld

$$m(\mathbf{r}) = -\frac{\delta}{\delta B(\mathbf{r})} \Omega[T, B(\cdot), m(\cdot)]. \quad (7.102)$$

Das thermodynamische Extremalprinzip (4.112) besagt, dass Ω für ein isoliertes System bei festgehaltener Temperatur minimal ist. Somit folgt, wenn man Ω in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter $m(\mathbf{r})$ variiert, als notwendige Bedingung für ein Minimum

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\delta}{\delta m(\mathbf{r})} \Omega[T, B(\cdot), m(\cdot)]. \quad (7.103)$$

Die Variationsableitung $\frac{\delta}{\delta m(\mathbf{r})} \Omega$ ist definiert als der Koeffizient des reellen Skalars ε in der Reihenentwicklung

$$\begin{aligned} & \Omega[T, B(\cdot), m(\cdot) + \varepsilon \eta(\cdot)] - \Omega[T, B(\cdot), m(\cdot)] \\ &= \varepsilon \int_V d^3 r' \frac{\delta}{\delta m(\mathbf{r}')} \Omega[T, B(\cdot), m(\cdot)] \eta(\mathbf{r}') + O(\varepsilon^2). \end{aligned} \quad (7.104)$$

Es gilt im vorliegenden Fall

$$\begin{aligned}
 & \Omega [T, B(\cdot), m(\cdot) + \varepsilon \eta(\cdot)] - \Omega [T, B(\cdot), m(\cdot)] \quad (7.105) \\
 &= \int_V d^3 r' \left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon B(\mathbf{r}') \eta(\mathbf{r}') \\ -\frac{a_0}{2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) ([m(\mathbf{r}') + \varepsilon \eta(\mathbf{r}')]^2 - [m(\mathbf{r}')]^2) \\ + \frac{b}{4} ([m(\mathbf{r}') + \varepsilon \eta(\mathbf{r}')]^4 - [m(\mathbf{r}')]^4) \\ + \frac{c}{2} \left(\begin{array}{l} \nabla_{\mathbf{r}'} [m(\mathbf{r}') + \varepsilon \eta(\mathbf{r}')] \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} [m(\mathbf{r}') + \varepsilon \eta(\mathbf{r}')] \\ -\nabla_{\mathbf{r}'} m(\mathbf{r}') \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} m(\mathbf{r}') + \\ + \dots \end{array} \right) \end{array} \right\} \\
 &= \int_V d^3 r' \left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon B(\mathbf{r}') \eta(\mathbf{r}') \\ -\frac{a_0}{2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) 2\varepsilon m(\mathbf{r}') \eta(\mathbf{r}') + O(\varepsilon^2) \\ + \frac{b}{4} 4\varepsilon [m(\mathbf{r}')]^3 \eta(\mathbf{r}') + O(\varepsilon^2) \\ + \frac{c}{2} 2\varepsilon \nabla_{\mathbf{r}'} m(\mathbf{r}') \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} \eta(\mathbf{r}') + O(\varepsilon^2) \\ + \dots \end{array} \right\}.
 \end{aligned}$$

Eine partielle Integration führt unter Beachtung der Dirichlet-Randbedingung

$$[\eta(\mathbf{r}')]_{\mathbf{r}' \in \partial V} = 0 \quad (7.106)$$

für die zugelassenen Variationsfelder $\eta(\mathbf{r}')$ auf

$$\begin{aligned}
 & \Omega [T, B(\cdot), m(\cdot) + \varepsilon \eta(\cdot)] - \Omega [T, B(\cdot), m(\cdot)] \quad (7.107) \\
 &= \varepsilon \cdot \int_V d^3 r' \left\{ \begin{array}{l} -B(\mathbf{r}') \\ -a_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) m(\mathbf{r}') + b [m(\mathbf{r}')]^3 \\ -c \nabla_{\mathbf{r}'}^2 m(\mathbf{r}') \end{array} \right\} \eta(\mathbf{r}') + O(\varepsilon^2).
 \end{aligned}$$

Es folgt nach dem Gesagten

$$\begin{aligned} & \frac{\delta}{\delta m(\mathbf{r}')} \Omega [T, B(\cdot), m(\cdot)] \\ &= \begin{cases} -B(\mathbf{r}') \\ -a_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) m(\mathbf{r}') + b [m(\mathbf{r}')]^3 - c \nabla_{\mathbf{r}'}^2 m(\mathbf{r}') \end{cases} \end{aligned} \quad (7.108)$$

Der *wahrscheinlichste* Ordnungsparameter $m(\mathbf{r})$ ist somit Lösung der (nicht linearen) partiellen DGL

$$\left[-c \nabla_{\mathbf{r}}^2 + b [m(\mathbf{r})]^2 - a_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \right] m(\mathbf{r}) = B(\mathbf{r}). \quad (7.109)$$

Ohne äußeres Feld, d.h. für $B(\mathbf{r}) \equiv 0$, folgt die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierungsdichte zu

$$\begin{aligned} T &< T_c \\ m^{(0)} &= \frac{M_0}{|\Lambda|} = \sqrt{\frac{a_0}{b}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (7.110)$$

Diese Lösung stimmt für $\frac{a_0}{b} = 3\gamma^2$ mit dem Ergebnis (7.85) überein, was zu erwarten war. Der Exponent $\frac{1}{2}$ ist typisch für die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters in der Molekularfeldtheorie.

Wir fragen nun, auf welcher räumlichen Skala $\xi = \xi(T)$ Ortskorrelationen eine Rolle spielen. Dazu legen wir ein räumlich inhomogenes Magnetfeld mit *kleiner* Amplitude ε an:

$$B(\mathbf{r}) = \varepsilon b(\mathbf{r}). \quad (7.111)$$

Dann erwarten wir für die lokale Gleichgewichtsmagnetisierungsdichte $m(\mathbf{r})$ unterhalb T_c eine entsprechende Änderung

$$m(\mathbf{r}) = m^{(0)} + \varepsilon m^{(1)}(\mathbf{r}) + O(\varepsilon^2). \quad (7.112)$$

Es folgt

$$\left[\begin{array}{c} -c \nabla_{\mathbf{r}}^2 + b \cdot \left[m^{(0)} + \varepsilon m^{(1)}(\mathbf{r}) + O(\varepsilon^2) \right]^2 \\ -a_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \end{array} \right] \left[m^{(0)} + \varepsilon m^{(1)}(\mathbf{r}) + O(\varepsilon^2) \right] = \varepsilon b(\mathbf{r}). \quad (7.113)$$

Sortieren nach Potenzen des kleinen Parameters ε liefert

$$\begin{aligned}\varepsilon^0 & : \left\{ b \cdot [m^{(0)}]^2 - a_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right\} m^{(0)} = 0 \\ \varepsilon^1 & : \left\{ -c \nabla_{\mathbf{r}}^2 + 3b \cdot [m^{(0)}]^2 - a_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right\} m^{(1)}(\mathbf{r}) = b(\mathbf{r}).\end{aligned}\quad (7.114)$$

Der Koeffizient von ε ist jetzt eine *lineare* partielle DGL. Um diese zu lösen betrachten wir die Darstellung von $b(\mathbf{r})$ bzw. $m^{(1)}(\mathbf{r})$ durch ihre Fourier-Transformierten $\hat{b}(\mathbf{q})$ bzw. $\hat{m}^{(1)}(\mathbf{q})$

$$\begin{aligned}b(\mathbf{r}) & = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \hat{b}(\mathbf{q}) \\ m^{(1)}(\mathbf{r}) & = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \hat{m}^{(1)}(\mathbf{q}).\end{aligned}\quad (7.115)$$

Die zugeordneten inversen Fourier-Transformationen lauten entsprechend

$$\begin{aligned}\hat{b}(\mathbf{q}) & = \int_{\mathbb{R}^3} d^3 r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} b(\mathbf{r}) \\ \hat{m}^{(1)}(\mathbf{q}) & = \int_{\mathbb{R}^3} d^3 r e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} m^{(1)}(\mathbf{r}).\end{aligned}\quad (7.116)$$

Wir erhalten aus (7.114) durch Einsetzen von (7.115) eine algebraische Gleichung, die wir leicht nach $\hat{m}^{(1)}(\mathbf{q})$ auflösen

$$\hat{m}^{(1)}(\mathbf{q}) = \frac{\hat{b}(\mathbf{q})}{c \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} + 3b \cdot [m^{(0)}]^2 - a_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)}.\quad (7.117)$$

Einsetzen von $[m^{(0)}]^2$ ergibt für $T < T_c$

$$\begin{aligned}T & < T_c \\ \hat{m}^{(1)}(\mathbf{q}) & = \frac{1}{c} \frac{\hat{b}(\mathbf{q})}{\mathbf{q} \cdot \mathbf{q} + 2 \frac{a_0}{c} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)}.\end{aligned}\quad (7.118)$$

Für $T > T_c$ dagegen ist $m^{(0)} \equiv 0$, also

$$\begin{aligned}T & > T_c \\ \hat{m}^{(1)}(\mathbf{q}) & = \frac{1}{c} \frac{\hat{b}(\mathbf{q})}{\mathbf{q} \cdot \mathbf{q} + \frac{a_0}{c} \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right)}.\end{aligned}\quad (7.119)$$

Wir definieren nun die sog. *Kohärenzlänge*

$$\xi = \xi(T) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\frac{2a_0}{c}\left(1-\frac{T}{T_c}\right)}} & \text{für } T < T_c, \\ \frac{1}{\sqrt{\frac{a_0}{c}\left(\frac{T}{T_c}-1\right)}} & \text{für } T > T_c. \end{cases} \quad (7.120)$$

Es folgt nach dem Gesagten, wenn wir noch die Fourier-Rücktransformierte (7.116) für $\hat{b}(\mathbf{q})$ einsetzen:

$$\begin{aligned} m^{(1)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{c} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{\hat{b}(\mathbf{q})}{\mathbf{q}\cdot\mathbf{q} + \frac{1}{\xi^2}} \quad (7.121) \\ &= \frac{1}{c} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\mathbf{q}\cdot\mathbf{q} + \frac{1}{\xi^2}} \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} d^3r' e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} \hat{b}(\mathbf{r}')}_{=\hat{b}(\mathbf{q})} \\ &= \frac{1}{c} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r' \left[\int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \frac{1}{\mathbf{q}\cdot\mathbf{q} + \frac{1}{\xi^2}} \right] b(\mathbf{r}') \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3r' K(\mathbf{r}-\mathbf{r}') b(\mathbf{r}'). \end{aligned}$$

Einführen von Kugelkoordinaten mit $\mathbf{r}-\mathbf{r}'$ als Polarachse ergibt für den Integranden $K(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$

$$\begin{aligned} \mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}') &= q|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\cos\vartheta \quad (7.122) \\ K(\mathbf{r}-\mathbf{r}') &= \frac{1}{c} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dq q^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\cos\vartheta} \frac{1}{q^2 + \frac{1}{\xi^2}} \\ &= \frac{1}{c} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dq q^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\cos\vartheta} \frac{1}{q^2 + \frac{1}{\xi^2}} \\ &= \frac{1}{c} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dq q^2 \frac{1}{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \int_0^\pi d\vartheta \left(-\frac{\partial}{\partial\vartheta} e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\cos\vartheta} \right) \frac{1}{q^2 + \frac{1}{\xi^2}} \\ &= \frac{1}{c} \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty dq q \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \frac{e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - e^{-iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{2i} \frac{1}{q^2 + \frac{1}{\xi^2}} \\ &= \frac{1}{c} \frac{1}{4\pi^2} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \int_{-\infty}^\infty dq q \frac{\sin(q|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{q^2 + \frac{1}{\xi^2}}. \end{aligned}$$

In der letzten Zeile wurde ausgenutzt, dass der Integrand eine gerade Funktion

von q ist. Somit folgt

$$K(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{1}{c} \frac{1}{4\pi^2} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \operatorname{Im} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dq q \frac{e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{q^2 + \frac{1}{\xi^2}} \right]. \quad (7.123)$$

In der oberen komplexen q -Ebene gibt es eine Polstelle des Integranden bei

$$\begin{aligned} q &= q_+ = \frac{i}{\xi} \\ i &= \sqrt{-1}. \end{aligned} \quad (7.124)$$

Anwenden des Residuensatzes ergibt

$$\begin{aligned} K(\mathbf{r}-\mathbf{r}') &= \frac{1}{c} \frac{1}{4\pi^2} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \operatorname{Im} \left\{ 2\pi i \cdot \operatorname{Res} \left[q \frac{e^{iq|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{q^2 + \frac{1}{\xi^2}}, q = q_+ \right] \right\} \\ &= \frac{1}{c} \frac{1}{4\pi^2} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \operatorname{Im} \left(2\pi i \cdot q_+ \frac{e^{iq_+|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{2q_+} \right) \\ &= \frac{1}{c} \frac{1}{4\pi^2} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \operatorname{Im} \left(\pi i \cdot e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{\xi}} \right) \\ &= \frac{1}{c} \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{\xi(T)}}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (7.125)$$

Die Integralkern $K(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ wird in der Nähe der kritischen Temperatur T_c *langreichweitig*, da die Korrelationslänge $\xi(T)$ für $T \rightarrow T_c$ (algebraisch!) divergiert

$$\xi(T) \propto \frac{1}{\sqrt{\left|1 - \frac{T}{T_c}\right|}}. \quad (7.126)$$

Eine kleines lokales Magnetfeld $B = \varepsilon b(\mathbf{r}')$ am Ort \mathbf{r}' führt demnach nur innerhalb einer Kugel mit Radius

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| < \xi(T) \quad (7.127)$$

zu einer spürbaren Fluktuation der Magnetisierungsdichte gemäß

$$m(\mathbf{r}; \varepsilon) = m^{(0)} + \varepsilon m^{(1)}(\mathbf{r}) + O(\varepsilon^2) \quad (7.128)$$

$$m^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \frac{1}{4\pi} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 r' \frac{e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{\xi(T)}}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} b(\mathbf{r}').$$

Magnetische Momente im Abstand $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \ll \xi(T)$ sind demnach stark korreliert, die Wahrscheinlichkeit, dass die Spins parallel orientiert sind, ist nahezu Eins. Für großen Abstand $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \gg \xi(T)$ dagegen tritt keine (spürbare) Korrelation auf.

Ein Vergleich mit der Linear-Response-Relation (7.100) zeigt den Zusammenhang

$$\beta \cdot \gamma^2 k(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{c} \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{\xi(T)}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (7.129)$$

Die statische Spin-Spin-Korrelationsfunktion $k(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ist demnach proportional zur statischen Antwortfunktion $K(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, die ja gemäß unserer Herleitung beschreibt, wie der Ordnungsparameter auf ein kleines statisches Magnetfeld reagiert:

$$k(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{k_B T}{\gamma^2} \cdot K(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (7.130)$$

Man nennt diese Formel in der Literatur auch „*statisches Fluktuations-Dissipations Theorem*“, weil es über (7.121) einen Zusammenhang von $k(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ mit der *statischen Suszeptibilität* des Systems herstellt:

$$K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{\delta}{\delta b(\mathbf{r}')} m(\mathbf{r}). \quad (7.131)$$

8 Boltzmann-Gleichung und zweiter Hauptsatz

Um Abweichungen von der bisher betrachteten Gleichgewichts-Thermodynamik zu beschreiben, sind die bekannten Verteilungsfunktionen $n_p^{(B,F)}$ für das ideale Bose- bzw. das ideale Fermi-Gas (5.88,5.90) von Grund auf neu zu berechnen. Dazu dient die kinetische Gleichung, eine zuerst von Ludwig Boltzmann für schwach wechselwirkende klassische Gase eingeführte Ratengleichung, welche die Umverteilung von Teilchen in andere Zustände auf Grund externer Störungen beschreibt.

Wir betrachten die zeitliche Änderung der Entropie $S^{(B,F)}$ eines verdünnten *wechselwirkenden* Quantengases, z.B. beim Einschalten eines äußeren Kraftfeldes. Dazu wollen wir die funktionale Abhängigkeit der Entropie von der Verteilungsfunktion, wie sie in (5.99,5.98) für thermisches Gleichgewicht angegeben wurde, beibehalten

$$S^{(B)} = k_B \sum_{\mathbf{p}} \frac{1}{|V|} \int d^3 r \left[\left(1 + f_{\mathbf{p}}^{(B)}\right) \ln \left(1 + f_{\mathbf{p}}^{(B)}\right) - f_{\mathbf{p}}^{(B)} \ln f_{\mathbf{p}}^{(B)} \right] \quad (8.1)$$

$$S^{(F)} = -k_B \sum_{\mathbf{p}} \frac{1}{|V|} \int d^3 r \left[\left(1 - f_{\mathbf{p}}^{(F)}\right) \ln \left(1 - f_{\mathbf{p}}^{(F)}\right) + f_{\mathbf{p}}^{(F)} \ln f_{\mathbf{p}}^{(F)} \right].$$

Die Verteilungsfunktionen $f_{\mathbf{p}}^{(B,F)}$ sind in der beschriebenen Situation noch unbekannte Funktionen des Impulses \mathbf{p} , des Ortes \mathbf{r} und der Zeit t , die es zu bestimmen gilt:

$$f_{\mathbf{p}}^{(B,F)} = f^{(B,F)}(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t). \quad (8.2)$$

Die Änderung der Entropie, ausgedrückt durch die entsprechende zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion, lautet dann

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S^{(B)} &= k_B \sum_{\mathbf{p}} \frac{1}{|V|} \int d^3 r \left[\begin{aligned} &\frac{d f_{\mathbf{p}}^{(B)}}{dt} \ln \left(1 + f_{\mathbf{p}}^{(B)}\right) + \frac{d f_{\mathbf{p}}^{(B)}}{dt} \\ & - \frac{d f_{\mathbf{p}}^{(B)}}{dt} \ln f_{\mathbf{p}}^{(B)} - \frac{d f_{\mathbf{p}}^{(B)}}{dt} \end{aligned} \right] \quad (8.3) \\ &= k_B \sum_{\mathbf{p}} \frac{1}{|V|} \int d^3 r \frac{d f_{\mathbf{p}}^{(B)}}{dt} \left[\ln \left(1 + f_{\mathbf{p}}^{(B)}\right) - \ln f_{\mathbf{p}}^{(B)} \right]. \end{aligned}$$

Entsprechend

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S^{(F)} &= -k_B \sum_{\mathbf{p}} \frac{1}{|V|} \int d^3 r \left[\begin{aligned} &-\frac{df_{\mathbf{p}}^{(F)}}{dt} \ln(1 - f_{\mathbf{p}}^{(F)}) - \frac{df_{\mathbf{p}}^{(F)}}{dt} \\ &+ \frac{df_{\mathbf{p}}^{(F)}}{dt} \ln f_{\mathbf{p}}^{(F)} + \frac{df_{\mathbf{p}}^{(F)}}{dt} \end{aligned} \right] \quad (8.4) \\ &= k_B \sum_{\mathbf{p}} \frac{1}{|V|} \int d^3 r \frac{df_{\mathbf{p}}^{(F)}}{dt} \left[\ln(1 - f_{\mathbf{p}}^{(F)}) - \ln f_{\mathbf{p}}^{(F)} \right]. \end{aligned}$$

Wir betrachten ein hinreichend verdünntes Gas. Als Streupotential für die Atome nehmen wir ein kurzreichweitiges Zweiteilchen-Wechselwirkungspotential $U(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ an, so dass zwei Atome mit einlaufenden Impulsen $\mathbf{p}^{(4)}$ und $\mathbf{p}^{(3)}$ in solche mit auslaufenden Impulsen $\mathbf{p}^{(2)}$ und $\mathbf{p}^{(1)}$ gestreut werden.

Dann ändert sich im Bose-Gas die Verteilungsfunktion $f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)}$ für die gestreuten Impulse $\mathbf{p}^{(1)}$ mit der Rate

$$\begin{aligned} \text{Bose} \quad \frac{df_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)}}{dt} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}^{(2)}, \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}} \Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}) \left(\begin{aligned} &\langle (1 + \hat{n}_{\mathbf{p}^{(1)}})(1 + \hat{n}_{\mathbf{p}^{(2)}}) \hat{n}_{\mathbf{p}^{(3)}} \hat{n}_{\mathbf{p}^{(4)}} \rangle \\ &-\langle \hat{n}_{\mathbf{p}^{(1)}} \hat{n}_{\mathbf{p}^{(2)}} (1 + \hat{n}_{\mathbf{p}^{(3)}})(1 + \hat{n}_{\mathbf{p}^{(4)}}) \rangle \end{aligned} \right). \quad (8.5) \end{aligned}$$

Der sog. *Gewinnterm*

$$\hat{A}^{(B)} = (1 + \hat{n}_{\mathbf{p}^{(1)}})(1 + \hat{n}_{\mathbf{p}^{(2)}}) \hat{n}_{\mathbf{p}^{(3)}} \hat{n}_{\mathbf{p}^{(4)}} \quad (8.6)$$

beschreibt einen Streuprozess, bei dem zwei Teilchen ihre Anfangsimpulse $\mathbf{p}^{(3)}$ und $\mathbf{p}^{(4)}$ hin zu Endimpulsen $\mathbf{p}^{(1)}$ und $\mathbf{p}^{(2)}$ ändern, wobei der Faktor $\frac{1}{2}$ korrigiert, dass in der Summe über $\mathbf{p}^{(3)}$ und $\mathbf{p}^{(4)}$ doppelt gezählt wurde. Der zweite Term beschreibt die Rückstreuung, man nennt ihn auch *Verlustterm*

$$\hat{B}^{(B)} = \hat{n}_{\mathbf{p}^{(1)}} \hat{n}_{\mathbf{p}^{(2)}} (1 + \hat{n}_{\mathbf{p}^{(3)}})(1 + \hat{n}_{\mathbf{p}^{(4)}}). \quad (8.7)$$

Wir erklärten jetzt die einzelnen Faktoren, aus denen Gewinn- und Verlustterme zusammengesetzt sind. Nur wenn die Anfangszustände mit Impuls $\mathbf{p}^{(3)}$ und $\mathbf{p}^{(4)}$ beide besetzt sind, d.h. für $\hat{n}_{\mathbf{p}^{(3)}} \hat{n}_{\mathbf{p}^{(4)}} \neq \hat{0}$, wird Streuung erfolgen können. Entsprechend erfolgt Rückstreuung nur, wenn die Endzustände mit Impuls $\mathbf{p}^{(1)}$ und $\mathbf{p}^{(2)}$ beide besetzt sind, also auch $\hat{n}_{\mathbf{p}^{(1)}} \hat{n}_{\mathbf{p}^{(2)}} \neq \hat{0}$. Die Faktoren $(1 + \hat{n}_{\mathbf{p}^{(1)}})(1 + \hat{n}_{\mathbf{p}^{(2)}})$ für die Endimpulse im Gewinnterm bzw. die Faktoren $(1 + \hat{n}_{\mathbf{p}^{(3)}})(1 + \hat{n}_{\mathbf{p}^{(4)}})$ für die Anfangsimpulse im Verlustterm, beschreiben den für Bosonen typischen

stimulierten Prozess, bei dem die Wahrscheinlichkeit, in einen Endzustand zu streuen, mit zunehmender Besetzungszahl dieses Zustands ansteigt!

Im Fermi-Gas ändert sich die Verteilungsfunktion $f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(F)}$ für die gestreuten Impulse $\mathbf{p}^{(1)}$ mit der Rate

$$\begin{aligned} & \text{Fermi} \tag{8.8} \\ \frac{df_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(F)}}{dt} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}^{(2)}, \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}} \Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}) \left(\begin{array}{l} \langle (1 - \hat{n}_{\mathbf{p}^{(1)}})(1 - \hat{n}_{\mathbf{p}^{(2)}}) \hat{n}_{\mathbf{p}^{(3)}} \hat{n}_{\mathbf{p}^{(4)}} \rangle \\ - \langle \hat{n}_{\mathbf{p}^{(1)}} \hat{n}_{\mathbf{p}^{(2)}} (1 - \hat{n}_{\mathbf{p}^{(3)}})(1 - \hat{n}_{\mathbf{p}^{(4)}}) \rangle \end{array} \right). \end{aligned}$$

Die entsprechenden Gewinn- und Verlustterme bei Fermionen befolgen das Pauli-Prinzip

$$\begin{aligned} \hat{A}^{(F)} &= (1 - \hat{n}_{\mathbf{p}^{(1)}})(1 - \hat{n}_{\mathbf{p}^{(2)}}) \hat{n}_{\mathbf{p}^{(3)}} \hat{n}_{\mathbf{p}^{(4)}} \tag{8.9} \\ \hat{B}^{(F)} &= \hat{n}_{\mathbf{p}^{(1)}} \hat{n}_{\mathbf{p}^{(2)}} (1 - \hat{n}_{\mathbf{p}^{(3)}})(1 - \hat{n}_{\mathbf{p}^{(4)}}). \end{aligned}$$

Im Gewinnterm $\hat{A}^{(F)}$ findet demnach Streuung nur statt, wenn der Anfangszustand *besetzt* war, $\hat{n}_{\mathbf{p}^{(3)}} \hat{n}_{\mathbf{p}^{(4)}} \neq \hat{0}$, und der Endzustand *unbesetzt* ist, d.h. $(1 - \hat{n}_{\mathbf{p}^{(1)}})(1 - \hat{n}_{\mathbf{p}^{(2)}}) \neq 0$. Entsprechendes gilt für den Verlustterm $\hat{B}^{(F)}$.

Die Übergangswahrscheinlichkeit $\Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)})$ beim Zweierstoß kann mit Hilfe der *goldenen Regel* der Quantenmechanik abgeschätzt werden. Dabei ist $\Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)})$ aufgrund der Energieerhaltung und der Impulserhaltung proportional zu einem (Tensor-)Produkt von (insgesamt) vier Dirac-Deltafunktionen, eine für die Energie und drei für die entsprechenden kartesischen Komponenten des Impulses

$$\begin{aligned} & \Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}) \tag{8.10} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)} | U | \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)} \rangle \right|^2 \\ & \times \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}^{(4)}} + \varepsilon_{\mathbf{p}^{(3)}} - \varepsilon_{\mathbf{p}^{(2)}} - \varepsilon_{\mathbf{p}^{(1)}}) \delta^{(3)}(\mathbf{p}^{(4)} + \mathbf{p}^{(3)} - \mathbf{p}^{(2)} - \mathbf{p}^{(1)}). \end{aligned}$$

Also wird in (8.8,8.5) tatsächlich nur über zwei der drei Impulse $\mathbf{p}^{(2)}, \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}$ integriert, und einer der beiden verbliebenen Impulse ist dann noch durch den Energiesatz eingeschränkt. Hervorzuheben ist die Symmetrie der Übergangswahrscheinlichkeit unter Austausch

$$\begin{aligned} \Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}) &= \Gamma(\mathbf{p}^{(2)}, \mathbf{p}^{(1)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}) \tag{8.11} \\ \Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}) &= \Gamma(\mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}; \mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}). \end{aligned}$$

Die Berechnung der Erwartungswerte wie sie im Stoßterm $\propto \langle \hat{A}^{(B,F)} - \hat{B}^{(B,F)} \rangle$ vorkommen ist ein sehr schwieriges Problem. In der Näherung des sog. *molekularen Chaos* nach Ludwig Boltzmann geht man davon aus, dass beim Zweierstoß *keine* Korrelationen zwischen den Besetzungen der verschiedenen Anfangs- und Endzustände existieren. Dann gilt für die Erwartungswerte der Gewinn- und Verlustterme im Stoßterm folgende Faktorisierung

$$\begin{aligned} & \text{Bosonen} \\ \langle \hat{A}^{(B)} \rangle & \rightarrow \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)}\right) \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)}\right) f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)} f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)} \\ \langle \hat{B}^{(B)} \rangle & \rightarrow f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)} \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)}\right) \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)}\right), \end{aligned} \quad (8.12)$$

$$\begin{aligned} & \text{Fermionen} \\ \langle \hat{A}^{(F)} \rangle & \rightarrow \left(1 - f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(F)}\right) \left(1 - f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(F)}\right) f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(F)} f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(F)} \\ \langle \hat{B}^{(F)} \rangle & \rightarrow f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(F)} f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(F)} \left(1 - f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(F)}\right) \left(1 - f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(F)}\right). \end{aligned} \quad (8.13)$$

Im Rahmen dieser Näherung folgt jetzt ein geschlossenes Gleichungssystem für die gesuchte Verteilungsfunktion, die sog. *Boltzmann-Gleichung*

$$\begin{aligned} f_{\mathbf{p}}^{(B,F)} &= f^{(B,F)}(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t) \\ \frac{d}{dt} f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}^{(2)}, \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}} \Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}) \left(\begin{array}{l} \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)}\right) \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)}\right) f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)} f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)} \\ - f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)} \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)}\right) \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)}\right) \end{array} \right) \\ \frac{d}{dt} f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(F)} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}^{(2)}, \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}} \Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}) \left(\begin{array}{l} \left(1 - f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(F)}\right) \left(1 - f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(F)}\right) f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(F)} f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(F)} \\ - f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(F)} f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(F)} \left(1 - f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(F)}\right) \left(1 - f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(F)}\right) \end{array} \right). \end{aligned} \quad (8.14)$$

Die linke Seite ist dabei auf der Längenskala, auf der die Verteilungsfunktion $f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B,F)}$ sinnvoll definiert ist, gegeben durch den Differentialoperator der Transport-Theorie

$$\frac{d}{dt} f_{\mathbf{p}}^{(B,F)} = \left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbb{F}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right] f^{(B,F)}(\mathbf{p}; \mathbf{r}, t). \quad (8.15)$$

Hier ist $\mathbf{v}_{\mathbf{p}} = \nabla_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}}$ die Gruppengeschwindigkeit für eine Wolke von Teilchen mit Impuls \mathbf{p} am Ort \mathbf{r} , und $\mathbb{F}(\mathbf{r}, t)$ bezeichnet eine äußere Kraft, die auf Teil-

chen am Ort \mathbf{r} zur Zeit t einwirkt, z.B. die Gravitation oder ein äußeres elektrisches Feld. Ist die räumliche Längenskala, auf der die Verteilungsfunktion variiert, zu kurz (z.B. wegen der Orts-Impuls Unschärfe) bzw. ist die Abweichung der Verteilungsfunktion $f^{(B,F)}(\mathbf{p};\mathbf{r},t)$ vom thermischen Gleichgewichtswert zu groß, so tritt an die Stelle der Boltzmann-Gleichung der Keldysh-Formalismus der statistischen Vielteilchen-Quantenphysik. Wie man damit arbeitet wird in fortgeschrittenen Vorlesungen zur Theorie des Transportes in der kondensierten Materie erklärt.

Wir erhalten nach dem Gesagten

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}S^{(B)} &= k_B \sum_{\mathbf{p}^{(1)}} \frac{1}{|V|} \int d^3r \frac{df_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)}}{dt} \left[\ln \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} \right) - \ln f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} \right] \\ &= k_B \frac{1}{|V|} \int d^3r \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}} \Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}) \\ &\quad \times \begin{pmatrix} \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} \right) \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)} \right) f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)} f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)} \\ - f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)} \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)} \right) \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)} \right) \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \ln \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} \right) - \ln f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} \\ \ln \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)} \right) - \ln f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (8.16)$$

Unter einer Index-Transformation

$$(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}) \rightarrow (\mathbf{p}^{(2)}, \mathbf{p}^{(1)}) \quad (8.17)$$

bleibt $\Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)})$ invariant, also

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}S^{(B)} &= k_B \frac{1}{|V|} \int d^3r \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}} \Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}) \\ &\quad \times \begin{pmatrix} \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} \right) \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)} \right) f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)} f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)} \\ - f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)} \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)} \right) \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)} \right) \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \ln \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} \right) - \ln f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} \\ + \ln \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)} \right) - \ln f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Unter einer zweiten Index-Transformation

$$(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}) \rightarrow (\mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}; \mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}) \quad (8.19)$$

bleibt $\Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)})$ ebenfalls invariant, während bei der Differenz von

Gewinn- und Verlustterm ein Minuszeichen auftritt. Somit

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S^{(B)} &= k_B \frac{1}{|V|} \int d^3 r \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}} \Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}) \\ &\quad \times \left(\begin{array}{l} \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)}\right) \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)}\right) f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)} f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)} \\ - f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)} \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)}\right) \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)}\right) \end{array} \right) \frac{1}{4} \begin{bmatrix} \ln\left(1 + f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)}\right) - \ln f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} \\ + \ln\left(1 + f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)}\right) - \ln f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)} \\ - \ln\left(1 + f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)}\right) + \ln f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)} \\ - \ln\left(1 + f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)}\right) + \ln f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (8.20)$$

Elementare Umstellungen ergeben das Resultat

$$\begin{aligned} &\text{Boson} \\ \frac{d}{dt} S^{(B)} &= k_B \frac{1}{|V|} \int d^3 r \frac{1}{8} \sum_{\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}} \Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}) \\ &\quad \times \left(\begin{array}{l} \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)}\right) \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)}\right) f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)} f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)} \\ - f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)} \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)}\right) \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)}\right) \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \ln \left[\left(1 + f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)}\right) \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)}\right) f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)} f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)} \right] \\ - \ln \left[f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(B)} f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(B)} \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(B)}\right) \left(1 + f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(B)}\right) \right] \end{array} \right). \end{aligned} \quad (8.21)$$

Das entsprechende Ergebnis für Fermionen lautet

$$\begin{aligned} &\text{Fermion} \\ \frac{d}{dt} S^{(F)} &= k_B \frac{1}{|V|} \int d^3 r \frac{1}{8} \sum_{\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}} \Gamma(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}; \mathbf{p}^{(3)}, \mathbf{p}^{(4)}) \\ &\quad \times \left(\begin{array}{l} \left(1 - f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(F)}\right) \left(1 - f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(F)}\right) f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(F)} f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(F)} \\ - f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(F)} f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(F)} \left(1 - f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(F)}\right) \left(1 - f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(F)}\right) \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \ln \left[\left(1 - f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(F)}\right) \left(1 - f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(F)}\right) f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(F)} f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(F)} \right] \\ - \ln \left[f_{\mathbf{p}^{(1)}}^{(F)} f_{\mathbf{p}^{(2)}}^{(F)} \left(1 - f_{\mathbf{p}^{(3)}}^{(F)}\right) \left(1 - f_{\mathbf{p}^{(4)}}^{(F)}\right) \right] \end{array} \right). \end{aligned} \quad (8.22)$$

Nun gilt für $x, y \in \mathbb{R}_+$ immer die Ungleichung

$$(x - y)(\ln x - \ln y) = (x - y)^2 \frac{\ln x - \ln y}{x - y} > 0. \quad (8.23)$$

Das bedeutet

$$\frac{d}{dt} S^{(B,F)} \geq 0. \quad (8.24)$$

Die Entropie wächst im Lauf der Zeit entweder immer weiter an, oder sie bleibt konstant. Dies ist die Aussage des *zweiten Hauptsatzes* der Thermodynamik. Der eigentliche Grund für das Anwachsen der Entropie ist aber der Ansatz des molekularen Chaos für den Stoßterm. Wie bei einem nicht abgeschlossenes System kann jetzt bei jedem Stoß Information verloren gehen. Die vorgestellte Überlegung ist demnach äquivalent zum sog. *H-Theorem* von Boltzmann.

Im vorliegenden Fall kann die Entropie infolge von Stößen nur so lange zunehmen, bis sich ein neues Gleichgewicht einstellt. Für die zugeordnete Gleichgewichtsverteilung $\bar{f}_{\mathbf{p}}^{(B,F)}$ gilt dann notwendig

$$\begin{aligned} \left(1 + \bar{f}_{\mathbf{p}(1)}^{(B)}\right) \left(1 + \bar{f}_{\mathbf{p}(2)}^{(B)}\right) \bar{f}_{\mathbf{p}(3)}^{(B)} \bar{f}_{\mathbf{p}(4)}^{(B)} &= \bar{f}_{\mathbf{p}(1)}^{(B)} \bar{f}_{\mathbf{p}(2)}^{(B)} \left(1 + \bar{f}_{\mathbf{p}(3)}^{(B)}\right) \left(1 + \bar{f}_{\mathbf{p}(4)}^{(B)}\right) \\ \left(1 - \bar{f}_{\mathbf{p}(1)}^{(F)}\right) \left(1 - \bar{f}_{\mathbf{p}(2)}^{(F)}\right) \bar{f}_{\mathbf{p}(3)}^{(F)} \bar{f}_{\mathbf{p}(4)}^{(F)} &= \bar{f}_{\mathbf{p}(1)}^{(F)} \bar{f}_{\mathbf{p}(2)}^{(F)} \left(1 - \bar{f}_{\mathbf{p}(3)}^{(F)}\right) \left(1 - \bar{f}_{\mathbf{p}(4)}^{(F)}\right) \end{aligned} \quad (8.25)$$

oder

$$\begin{aligned} \ln \left[\left(1 + \bar{f}_{\mathbf{p}(1)}^{(B)}\right) \left(1 + \bar{f}_{\mathbf{p}(2)}^{(B)}\right) \bar{f}_{\mathbf{p}(3)}^{(B)} \bar{f}_{\mathbf{p}(4)}^{(B)} \right] &= \ln \left[\bar{f}_{\mathbf{p}(1)}^{(B)} \bar{f}_{\mathbf{p}(2)}^{(B)} \left(1 + \bar{f}_{\mathbf{p}(3)}^{(B)}\right) \left(1 + \bar{f}_{\mathbf{p}(4)}^{(B)}\right) \right] \\ \ln \left[\left(1 - \bar{f}_{\mathbf{p}(1)}^{(F)}\right) \left(1 - \bar{f}_{\mathbf{p}(2)}^{(F)}\right) \bar{f}_{\mathbf{p}(3)}^{(F)} \bar{f}_{\mathbf{p}(4)}^{(F)} \right] &= \ln \left[\bar{f}_{\mathbf{p}(1)}^{(F)} \bar{f}_{\mathbf{p}(2)}^{(F)} \left(1 - \bar{f}_{\mathbf{p}(3)}^{(F)}\right) \left(1 - \bar{f}_{\mathbf{p}(4)}^{(F)}\right) \right]. \end{aligned}$$

Elementare Umstellungen liefern

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{\bar{f}_{\mathbf{p}(4)}^{(B)}}{1 + \bar{f}_{\mathbf{p}(4)}^{(B)}} \right) + \ln \left(\frac{\bar{f}_{\mathbf{p}(3)}^{(B)}}{1 + \bar{f}_{\mathbf{p}(3)}^{(B)}} \right) &= \ln \left(\frac{\bar{f}_{\mathbf{p}(1)}^{(B)}}{1 + \bar{f}_{\mathbf{p}(1)}^{(B)}} \right) + \ln \left(\frac{\bar{f}_{\mathbf{p}(2)}^{(B)}}{1 + \bar{f}_{\mathbf{p}(2)}^{(B)}} \right) \\ \ln \left(\frac{\bar{f}_{\mathbf{p}(4)}^{(F)}}{1 - \bar{f}_{\mathbf{p}(4)}^{(F)}} \right) + \ln \left(\frac{\bar{f}_{\mathbf{p}(3)}^{(F)}}{1 - \bar{f}_{\mathbf{p}(3)}^{(F)}} \right) &= \ln \left(\frac{\bar{f}_{\mathbf{p}(1)}^{(F)}}{1 - \bar{f}_{\mathbf{p}(1)}^{(F)}} \right) + \ln \left(\frac{\bar{f}_{\mathbf{p}(2)}^{(F)}}{1 - \bar{f}_{\mathbf{p}(2)}^{(F)}} \right). \end{aligned} \quad (8.26)$$

Da beim Streuprozess keine Teilchen vernichtet oder erzeugt werden, und sowohl die Energie als auch der Impuls erhalten bleiben,

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mathbf{p}(4)} + \varepsilon_{\mathbf{p}(3)} &= \varepsilon_{\mathbf{p}(1)} + \varepsilon_{\mathbf{p}(2)} \\ p_a^{(4)} + p_a^{(3)} &= p_a^{(1)} + p_a^{(2)} \\ a &\in \{x, y, z\}, \end{aligned} \quad (8.27)$$

erhält man mit dem chemischen Potential μ und drei weiteren Parametern v_a die folgende konsistente Lösung der obigen Funktionalgleichungen

$$\ln \left(\frac{\bar{f}_{\mathbf{p}}^{(B)}}{1 + \bar{f}_{\mathbf{p}}^{(B)}} \right) = -\beta \left(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu - \sum_{a \in \{x,y,z\}} v_a p_a \right) \quad (8.28)$$

$$\ln \left(\frac{\bar{f}_{\mathbf{p}}^{(F)}}{1 - \bar{f}_{\mathbf{p}}^{(F)}} \right) = -\beta \left(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu - \sum_{a \in \{x,y,z\}} v_a p_a \right)$$

$$p_a \in \left\{ p_a^{(1)}, p_a^{(2)}, p_a^{(3)}, p_a^{(4)} \right\}.$$

Somit

$$\frac{\bar{f}_{\mathbf{p}}^{(B)}}{1 + \bar{f}_{\mathbf{p}}^{(B)}} = e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu - \mathbf{v} \cdot \mathbf{p})} \quad (8.29)$$

$$\frac{\bar{f}_{\mathbf{p}}^{(F)}}{1 - \bar{f}_{\mathbf{p}}^{(F)}} = e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu - \mathbf{v} \cdot \mathbf{p})}.$$

Die neuen Gleichgewichtsverteilungen $\bar{f}_{\mathbf{p}}^{(B,F)}$ unterscheiden sich von den ursprünglichen Verteilungsfunktionen $n_{\mathbf{p}}^{(B,F)}$ für Bosonen bzw. Fermionen im Gleichgewicht (5.88,5.90) dadurch, dass die Einteilchenenergie $\varepsilon_{\mathbf{p}}$ eine *Doppler-Ver-schiebung* aufweist

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mathbf{p}} &\rightarrow \varepsilon_{\mathbf{p}} - \mathbf{v} \cdot \mathbf{p} & (8.30) \\ n_{\mathbf{p}}^{(B,F)} &\rightarrow \bar{f}_{\mathbf{p}}^{(B,F)} \\ \bar{f}_{\mathbf{p}}^{(B)} &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu - \mathbf{v} \cdot \mathbf{p})} - 1} \\ \bar{f}_{\mathbf{p}}^{(F)} &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu - \mathbf{v} \cdot \mathbf{p})} + 1}, \end{aligned}$$

d.h. solange die Impulserhaltung (z.B. durch äußere Kräfte) nicht gestört wird, bewegen sich die Teilchen im neuen Gleichgewicht relativ zum alten Bezugssystem mit einer Geschwindigkeit \mathbf{v} . So wie das chemische Potential μ durch die Teilchenzahl N festgelegt ist, so sind jetzt die Geschwindigkeitskomponenten v_a durch die Komponenten \mathfrak{P}_a des Gesamtimpuls des Systems bestimmt.

Es sei abschließend erwähnt, dass die (Quanten-) Boltzmann-Gleichung grundlegend für die *Transporttheorie* ist. Die Anwendung der Boltzmann-Gleichung

auf das Fermi-Gas der Elektronen liefert eine Theorie der metallischen Leitfähigkeit und erklärt die im Wiedemann-Franz Gesetz experimentell festgestellte Proportionalität der Temperaturabhängigkeit von elektrischer Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit. In der Reaktorphysik wird der Neutronentransport auf der Grundlage der Boltzmann-Gleichung behandelt. Die kinetische Theorie der kollektiven Schwingungen in supraflüssigem ^3He oder die Theorie inhomogener thermischer Plasmen in Sternatmosphären beruhen ebenfalls auf (Varianten) der Boltzmann-Gleichung.