

Thermodynamik und Statistische Physik

Gerhard Soff

Institut für Theoretische Physik

Technische Universität Dresden

Vorlesung im Sommersemester 1998

Vorbemerkungen

Im Rahmen dieser Vorlesung soll eine Einführung in die Grundprinzipien der statistischen Physik und der elementaren Thermodynamik erfolgen. Diese Vorlesung ist im allgemeinen für Studenten des 5. Semesters vorgesehen, also für den Zeitrahmen nach dem Vordiplom im Rahmen des Hauptstudiums. Grundsätzlich ist es sinnvoll, daß bereits profunde Kenntnisse der Theoretischen Mechanik, der Theoretischen Elektrodynamik und der Quantenmechanik vorliegen, sowie daß die Grundvorlesungen der Experimentalphysik erfolgreich absolviert wurden. Da auch bereits der Grundkurs in Mathematik abgeschlossen wurde, sind die zu erwartenden mathematischen Hürden deutlich niedriger als beispielsweise bei der Theoretischen Elektrodynamik oder der Quantenmechanik einzuschätzen. Da ferner in den einzelnen Bereichen elementare Einführungen gegeben werden, ist es durchaus möglich, die Vorlesung über Thermodynamik und Statistische Physik parallel zur Quantenmechanik zu hören.

Die Vorlesung über Thermodynamik und Statistische Physik bildet eine Basis für das Verständnis vieler festkörperphysikalischer Phänomene. Aber auch in der modernen Kernphysik und Hochenergiephysik spielen Elemente der Statistischen Physik eine zunehmend bedeutend werdende Rolle. An der Front der gegenwärtigen Quantenfeldtheorie findet gar eine Verschmelzung mit statistischen Betrachtungsweisen statt.

Inhaltlich wollen wir die folgenden Teilbereiche behandeln.

1. Makroskopische Systeme und die Grundgesetze der Thermodynamik
2. Ideales Gas und Entropie
3. Mikrokanonisches und großkanonisches Ensemble
4. Zustandssumme und Quantenstatistik
5. Systeme wechselwirkender Teilchen
6. Kinetische Theorie der Transportvorgänge

Bezüglich der ergänzenden Literatur geben wir die folgenden Empfehlungen:

Literaturverzeichnis:

1. F. Reif, *Physikalische Statistik und Physik der Wärme*,
(Walter de Gruyter, Berlin, 1976)

2. T. Fließbach, *Statistische Physik*,
(BI Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1993)
3. W. Nolting, *Grundkurs: Theoretische Physik, 6 Statistische Physik*,
(Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1994)
4. B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Grundlagen der Statistischen Physik*,
(Walter de Gruyter, Berlin, 1994)
5. R. Jelitto, *Theoretische Physik 6: Thermodynamik und Statistik*,
(Aula-Verlag, Wiesbaden, 1989)
6. E. Schmutzer, *Grundlagen der Theoretischen Physik*,
(Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1989)
7. E. Fick, G. Saueremann, *Quantenstatistik Dynamischer Prozesse, Band I und Band II*,
(H. Deutsch, Thun, 1983)
8. L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik V, Statistische Physik*,
(Akademie-Verlag, Berlin, 1975)
9. A. Sommerfeld, *Thermodynamik und Statistik*,
(H. Deutsch, Thun, 1977)
10. K. Huang, *Statistical Mechanics*,
(Wiley, New York, 1963)
11. V. A. Weberruß, *Universality in Statistical Physics and Synergetics*,
(Vieweg, Braunschweig, 2000)
12. G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik*,
(Vieweg, Braunschweig, 2000)
13. M. W. Zemansky, R. H. Dittman, *Heat and Thermodynamics*,
(McGraw-Hill, New York, 1997)

Schwerpunktmäßig werden wir den Ableitungen in dem Lehrbuch von F. Reif folgen, daß als weltweit anerkanntes Standardwerk auf diesem Gebiet gilt. Es wird auch für diese Vorlesung angestrebt, ein Script zu erstellen, das im World Wide Web für jedermann zur Verfügung gestellt werden soll. Dieses Script ist kein Originalwerk, sondern basiert im wesentlichen auf den angegebenen Monographien. Es findet eine enge Anlehnung an die im Literaturverzeichnis aufgeführten Bücher 1-3 statt. Als Vorlesungsmitschrift reflektiert es die in den jeweiligen Vorlesungen präsentierten Inhalte. Bei der Erstellung der Übungsaufgaben und bei der Betreuung der

Übungsgruppen haben mitgewirkt: Dr. Günter Plunien, Dipl.-Phys. Ralf Schützhold, Dipl.-Phys. Sven Zschocke und Dipl.-Phys. Jens Giesemann. Mein ausdrücklicher und besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. Gundula Schädlich für das Erstellen der umfangreichen LATEX-Texte sowie für das Zeichnen der zahlreichen Figuren mit Hilfe des Software-Pakets „Corel Draw“. Ferner danke ich Herrn Dr. Jörg Bergmann sowie Herrn Dr. Mathias Schleif für das technische Erstellen einiger Passagen des Latex-Textes.

Die Inhalte der Vorlesung Thermodynamik und Statistische Physik repräsentieren einen essentiellen Anteil des Prüfungsstoffes in der Diplomprüfung in Theoretischer Physik. Ähnliches gilt für den Teilbereich Theoretische Physik im Rahmen des Rigorosums als Bestandteil der Doktorprüfung.

Früher gab es im Rahmen des Pflichtlehrplans in Theoretischer Physik auch die Vorlesung Thermodynamik und Statistische Physik II. Dies ist substituiert worden durch eine Vorlesung Theoretische Physik*, die den zweiten Teil der Thermodynamik und Statistische Physik beinhalten kann, aber auch andere moderne Bereiche aus der Theoretischen Physik – z.B. Quantenfeldtheorie – betreffen kann. Konsequenterweise enthält die jetzige Vorlesung über Thermodynamik und Statistische Physik in komprimierter Form auch Elemente des zweiten Teils dieser Vorlesung.

Inhaltsverzeichnis

1 Makroskopische Systeme und die Grundgesetze der Thermodynamik	7
1.1 Elemente der Statistik	7
1.2 Mittelwerte	10
1.3 Berechnung des Integrals $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$	18
1.4 Berechnung des Integrals $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^n dx$	19
1.5 Grundzüge der Statistischen Physik	20
1.6 Zustandssumme	25
1.7 Zustandssumme des idealen Gases	26
1.8 1. Hauptsatz	29
1.9 Exakte und nicht exakte Differentiale	31
1.10 Quasistatische Prozesse	33
2 Ideales Gas und Entropie	36
2.1 Thermische Wechselwirkung zwischen makroskopischen Systemen	36
2.2 Druck	38
2.3 Reversible Prozesse	40
2.4 Weitere Betrachtungen zur Entropie	42
2.5 Die Abhängigkeit der Zustandsdichte von äußeren Parametern	44
2.6 Wechselwirkende Systeme im Gleichgewicht	46
2.7 Hauptsätze	48
2.8 Statistische Berechnung thermodynamischer Größen	51
3 Mikrokanonisches und großkanonisches Ensemble	54
3.1 Hamilton-Mechanik	54
3.1.1 Legendre-Transformation	54
3.1.2 Poisson-Klammern	55
3.1.3 Unabhängigkeit bei kanonischen Transformationen	56
3.1.4 Algebraische Eigenschaften	57
3.1.5 Integrale der Bewegung	58
3.1.6 Poissonscher Satz	59
3.1.7 Kanonische Transformationen	59
3.1.8 Beispiele für kanonische Transformationen	61
3.1.9 Hamilton-Jacobi-Theorie	62
3.2 Der Γ -Raum	63
3.3 Liouville-Gleichung	65

3.4	Mikrokanonische Gesamtheit	67
3.5	Wärmekapazität und spezifische Wärme	68
3.6	Extensive und intensive Parameter	69
3.7	Spezifische Wärme des idealen Gases	72
3.8	Adiabatische Expansion und Kompression	74
3.9	Allgemeine Beziehungen für ein homogenes System	76
3.10	Spezifische Wärme	81
3.11	Das chemische Potential	83
3.12	Phasengleichgewicht	86
3.13	Kanonisches Ensemble	87
3.14	Großkanonisches Ensemble	92
3.15	Der Gleichverteilungssatz	93
3.16	Verschiedene Anwendungen	95
3.17	Paramagnetismus	104
3.18	Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung	108
4	Zustandssumme und Quantenstatistik	111
4.1	Die Dirac-Schreibweise	111
4.2	Statistischer Operator	116
4.3	Quantengase	124
4.4	Photonen-Statistik	128
4.5	Fermi-Dirac-Statistik	129
4.6	Bose-Einstein-Statistik	131
4.7	Weitere Betrachtungen zur Quantenstatistik	131
4.8	Der klassische Fall der Quantengase	135
4.9	Leitungselektronen in Metallen	138
4.10	Die Strahlung des schwarzen Körpers	141
4.11	Der harmonische Oszillator	145
4.12	Die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators	155
4.13	Bose-Einstein-Kondensation	160
4.14	Weißer Zwerge	163
5	Systeme wechselwirkender Teilchen	168
5.1	Realistische Teilchensysteme	168
5.2	Gitter- und Normalschwingungen	168
5.3	Die Debyesche Näherung	171
5.4	Die Van der Waals-Gleichung	174
5.5	Ferromagnetismus	178

5.6	Phasenübergänge	182
6	Transportgleichungen	196
6.1	Die Mastergleichung	196
6.2	Die Boltzmann-Gleichung	200
6.3	Elementare Betrachtungen zum Wirkungsquerschnitt	203
6.4	Bestimmung der Übergangsamplituden in zeitabhängiger Störungstheorie . . .	207
6.5	Die Langevin-Gleichung	209

1 Makroskopische Systeme und die Grundgesetze der Thermodynamik

1.1 Elemente der Statistik

Als einfaches Anfangsbeispiel wollen wir uns mit der eindimensionalen Zufallsbewegung oder mit dem „random walk“ befassen. Wir führen dabei die Binomialverteilung als Wahrscheinlichkeitsverteilung ein.

Bei Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen gehen wir von einem Ensemble aus, wobei man darunter die Gesamtheit einer großen Anzahl N von gleich präparierten Systemen versteht. Elementar-begriffe aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung lassen sich am einfachsten anhand des Beispiels des Würfeln illustrieren. Die Wahrscheinlichkeit P , mit einem Würfel eine 6 zu würfeln, ist $P = 1/6$. Dies heißt, daß im Durchschnitt $1/6$ der Würfe zu einer 6 führt. Es tritt bei N Versuchen (Würfeln) N_i -mal das Ereignis i (also $i = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6) auf. Dann ist die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses

$$p_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \quad . \quad (1.1)$$

Notwendigerweise tritt eines der Ereignisse i auf. Es gilt als Normierung

$$\sum_{i=1}^6 N_i = N \quad . \quad (1.2)$$

Daraus folgt

$$\sum_{i=1}^6 p_i = 1 \quad . \quad (1.3)$$

Die Bestimmung der Wahrscheinlichkeit p_i durch N Würfe kann auf zwei Arten realisiert werden, die wir mit

- Zeitmittel
- Ensemble-Mittel

bezeichnen. Dabei bedeutet Zeitmittel, daß der gleiche Würfel unter gleichen Bedingungen N -mal geworfen wird. Beim Ensemble-Mittel nehmen wir N gleichartige Würfel und führen mit jedem Würfel einen Wurf aus.

Bei einem random walk in einer Dimension betrachten wir N Verschiebungen. Jede einzelne dieser Verschiebungen habe die konstante Länge l . Die fundamentale Annahme besteht darin, daß aufeinanderfolgende Verschiebungen statistisch unabhängig sind. Die Verschiebung nach

rechts sei durch die Wahrscheinlichkeit p gegeben, dementsprechend sei die Verschiebung nach links durch die Wahrscheinlichkeit $q = 1 - p$ gegeben. Jede einzelne Verschiebung ist, ungeachtet dessen, was vorher geschah, durch die jeweiligen Wahrscheinlichkeiten p bzw. q charakterisiert. Nach insgesamt N solcher Verschiebungen eines Teilchens befindet es sich an der Stelle

$$x = ml \quad , \quad (1.4)$$

wobei m ganzzahlig und

$$-N \leq m \leq N \quad (1.5)$$

ist. Der Startpunkt war bei $x = 0$. Wir wollen nun die Wahrscheinlichkeit $P_N(m)$ dafür berechnen, daß sich das Teilchen nach N solcher Verschiebungen an der Stelle $x = ml$ befindet. n_1 bezeichne die Anzahl der Verschiebungen nach rechts und n_2 die entsprechende Anzahl von Verschiebungen nach links. Selbstverständlich gilt dann als Normierung

$$N = n_1 + n_2 \quad . \quad (1.6)$$

Nun ist die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Folge mit n_1 Verschiebungen nach rechts und n_2 Verschiebungen nach links einfach durch das Produkt der jeweiligen Wahrscheinlichkeiten, d.h. durch

$$\underbrace{p p \dots p}_{n_1 \text{ Faktoren}} \quad \underbrace{q q \dots q}_{n_2 \text{ Faktoren}} = p^{n_1} q^{n_2} \quad (1.7)$$

gegeben. Aber es gibt natürlich verschiedene Möglichkeiten, N Verschiebungen so durchzuführen, daß n_1 von ihnen nach rechts und n_2 nach links gerichtet sind. Die Anzahl dieser verschiedenen Möglichkeiten ist durch $N!/(n_1! n_2!)$ gegeben. Wir wollen diese Zahl der Möglichkeiten verstehen. Das Problem besteht also darin, herauszufinden, auf wieviel verschiedene Weisen N Objekte, von denen n_1 einem Typ (1) und n_2 einem zweiten Typ (2) angehören, auf insgesamt $N = n_1 + n_2$ Plätze verteilt werden können. Objekte, die einem Typ angehören, sollen ununterscheidbar sein. Zunächst können die verfügbaren Plätze auf

$$N(N - 1)(N - 2) \dots 1 \equiv N! \quad (1.8)$$

mögliche Weisen besetzt werden. Bei dieser Abzählung wird aber jedes einzelne Objekt als unterscheidbar angegeben. Da aber die n_1 Objekte des ersten Types ununterscheidbar sind, ergeben alle $n_1!$ Permutationen dieser Objekte nichts Neues.. Genauso führen die $n_2!$ Permutationen der n_2 Objekte des zweiten Types stets wieder zu derselben Situation. Folglich ist die Anzahl der verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten von N Objekten die Gesamtzahl $N!$ der

verschiedenen Permutationen der N Objekte dividiert durch die Anzahl $n_1!n_2!$ der nichts Neues liefernden Permutationen der Objekte jedes einzelnen Typs.

Somit erhalten wir schließlich für die Wahrscheinlichkeit $W_N(n_1)$ dafür, daß das Teilchen um insgesamt N Verschiebungen n_1 nach rechts und n_2 nach links erfährt, durch Multiplikation von $p^{n_1}q^{n_2}$ mit $N!/(n_1!n_2!)$. Es gilt

$$W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!n_2!} p^{n_1} q^{n_2} \quad . \quad (1.9)$$

Diese Wahrscheinlichkeitsfunktion heißt Binomialverteilung. Mit (1.6) haben wir

$$W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \quad . \quad (1.10)$$

Der Name Binomialverteilung rührt daher, daß (1.10) ein typisches Glied in der als Binomialsatz bekannten Entwicklung von $(p+q)^N$ darstellt,

$$\begin{aligned} (p+q)^N &= \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \\ &= \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \quad . \end{aligned} \quad (1.11)$$

Damit ist auch die Wahrscheinlichkeit $P_N(m)$ dafür, daß sich das Teilchen nach N Verschiebungen an der Stelle $x = ml$ befindet, durch $W_N(n_1)$ gegeben, also

$$P_N(m) = W_N(n_1) \quad . \quad (1.12)$$

Wir verwenden hierbei

$$m = n_1 - n_2 \quad , \quad (1.13)$$

d.h., m gibt die resultierende (nach rechts in Einheiten von l positiv gemessene) Verschiebung an. Mit (1.13) haben wir

$$n_1 = \frac{1}{2}(N+m) \quad (1.14)$$

und

$$n_2 = \frac{1}{2}(N-m) \quad . \quad (1.15)$$

Einsetzen in (1.9) liefert

$$P_N(m) = \frac{N!}{[(N+m)/2]! [(N-m)/2]!} p^{(N+m)/2} (1-p)^{(N-m)/2} \quad . \quad (1.16)$$

Speziell für $p = q = \frac{1}{2}$ erhalten wir die symmetrische Form

$$P_N(m) = \frac{N!}{[(N+m)/2]! [(N-m)/2]!} \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad . \quad (1.17)$$

1.2 Mittelwerte

Es sei u eine Variable, die die M diskreten Werte u_1, u_2, \dots, u_M mit den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten $P(u_1), P(u_2), \dots, P(u_m)$ annehmen kann. Der Mittelwert oder Durchschnittswert von u wird mit \bar{u} bezeichnet und ist durch

$$\bar{u} = \frac{P(u_1) u_1 + P(u_2) u_2 + \dots + P(u_M) u_M}{P(u_1) + P(u_2) + \dots + P(u_M)} \quad (1.18)$$

definiert oder

$$\bar{u} = \frac{\sum_{i=1}^M P(u_i) u_i}{\sum_{i=1}^M P(u_i)} \quad (1.19)$$

Ist allgemeiner $f(u)$ irgendeine Funktion von u , so ist der Mittelwert von $f(u)$ durch

$$\overline{f(u)} = \frac{\sum_{i=1}^M P(u_i) f(u_i)}{\sum_{i=1}^M P(u_i)} \quad (1.20)$$

definiert. Nun ist $\sum_{i=1}^M P(u_i)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß u irgendeinen seiner möglichen Werte annimmt, und die muß gleich 1 sein,

$$\sum_{i=1}^M P(u_i) = 1 \quad (1.21)$$

Dies ist die Normierungsbedingung. Damit haben wir für (1.20)

$$\overline{f(u)} = \sum_{i=1}^M P(u_i) f(u_i) \quad (1.22)$$

Sind $f(u)$ und $g(u)$ irgendzwei Funktionen von u , so gilt

$$\begin{aligned} \overline{f(u) + g(u)} &= \sum_{i=1}^M P(u_i) [f(u_i) + g(u_i)] \\ &= \sum_{i=1}^M P(u_i) f(u_i) + \sum_{i=1}^M P(u_i) g(u_i) \end{aligned} \quad (1.23)$$

oder

$$\overline{f(u) + g(u)} = \overline{f(u)} + \overline{g(u)} \quad (1.24)$$

Ist ferner c irgendeine Konstante, so gilt offensichtlich

$$\overline{c f(u)} = c \overline{f(u)} \quad (1.25)$$

Wir betrachten nun die Streuung von u . Wir messen u vom Mittelwert aus und betrachten die Differenz

$$\Delta u \equiv u - \bar{u} \quad . \quad (1.26)$$

Dann ist

$$\overline{\Delta u} = \overline{u - \bar{u}} = \bar{u} - \bar{u} = 0 \quad . \quad (1.27)$$

Der Mittelwert der Abweichung vom Mittel verschwindet.

Ein weiterer wichtiger Mittelwert ist das Schwankungsquadrat von u ,

$$\overline{(\Delta u)^2} = \sum_{i=1}^M P(u_i) (u_i - \bar{u})^2 \geq 0 \quad . \quad (1.28)$$

Diese Größe kann niemals negativ sein, da jeder Term in der Summe einen nichtnegativen Beitrag liefert. Nur falls $u_i = \bar{u}$ für alle Werte u_i gilt, verschwindet das Schwankungsquadrat. Das Schwankungsquadrat ist ein Maß für die Breite einer Verteilung. Es gilt

$$\overline{(u - \bar{u})^2} = \overline{u^2 - 2u\bar{u} + \bar{u}^2} = \overline{u^2} - 2\bar{u}\bar{u} + \bar{u}^2 \quad (1.29)$$

und damit

$$\overline{(u - \bar{u})^2} = \overline{u^2} - \bar{u}^2 \quad . \quad (1.30)$$

Da die linke Seite positiv sein muß, folgt

$$\overline{u^2} \geq \bar{u}^2 \quad . \quad (1.31)$$

Es gilt

$$W(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N - n_1} \quad (1.32)$$

mit der Abkürzung $W(n_1) = W_N(n_1)$. Wir prüfen nun die Normierungsbedingung nach,

$$\sum_{n_1=0}^N W(n_1) = 1 \quad . \quad (1.33)$$

Mit Hilfe des Binomialsatzes erhalten wir

$$\sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N - n_1} = (p + q)^N = 1^N = 1 \quad . \quad (1.34)$$

Als nächstes berechnen wir die mittlere Zahl \bar{n}_1 der Verschiebung nach rechts.

$$\bar{n}_1 = \sum_{n_1=0}^N W(n_1) n_1 = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} n_1 \quad . \quad (1.35)$$

Einer der Faktoren kann durch Differentiation generiert werden

$$n_1 p^{n_1} = p \frac{\partial}{\partial p} (p^{n_1}) \quad . \quad (1.36)$$

Folglich bekommen wir

$$\begin{aligned} \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} n_1 &= \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \left[p \frac{\partial}{\partial p} (p^{n_1}) \right] q^{N-n_1} \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} \left[\sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \right] \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = pN(p+q)^{N-1} \quad . \end{aligned} \quad (1.37)$$

Mit $p+q=1$ erhalten wir schließlich

$$\bar{n}_1 = Np \quad (1.38)$$

und ebenso

$$\bar{n}_2 = Nq \quad . \quad (1.39)$$

Für die Gesamtverschiebung resultiert

$$\bar{m} = \overline{n_1 - n_2} = \bar{n}_1 - \bar{n}_2 = N(p - q) \quad . \quad (1.40)$$

Wir betrachten jetzt das mittlere Schwankungsquadrat

$$\overline{(\Delta n_1)^2} = \overline{(n_1 - \bar{n}_1)^2} = \overline{n_1^2} - \bar{n}_1^2 \quad . \quad (1.41)$$

Dazu müssen wir noch $\overline{n_1^2}$ berechnen. Es ist

$$\begin{aligned} \overline{n_1^2} &= \sum_{n_1=0}^N W(n_1) n_1^2 \\ &= \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} n_1^2 \quad . \end{aligned} \quad (1.42)$$

Wir nutzen aus, daß gilt

$$n_1^2 p^{n_1} = n_1 \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right) p^{n_1} = \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 p^{n_1} \quad . \quad (1.43)$$

Damit können wir schreiben

$$\begin{aligned}
\sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 p^{n_1} q^{N-n_1} &= \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 \sum_{n_1=0}^{\infty} \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \\
&= \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 (p+q)^N \\
&= \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right) [pN(p+q)^{N-1}] \\
&= p [N(p+q)^{N-1} + pN(N-1)(p+q)^{N-2}] \quad .
\end{aligned} \tag{1.44}$$

Wieder nutzen wir aus, daß gilt $p+q=1$. Also folgt

$$\begin{aligned}
\overline{n_1^2} &= p [N + pN(N-1)] = Np [1 + pN - p] \\
&= (Np)^2 + Npq = \overline{n_1}^2 + Npq \quad .
\end{aligned} \tag{1.45}$$

Somit resultiert zusammengefaßt

$$\overline{(\Delta n_1)^2} = Npq \quad . \tag{1.46}$$

Mit

$$\Delta^* n_1 = \sqrt{\overline{(\Delta n_1)^2}} \tag{1.47}$$

ist ein gutes Maß für die relative Breite einer Verteilung

$$\frac{\Delta^* n_1}{\overline{n_1}} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{p}} \frac{1}{\sqrt{N}} \quad . \tag{1.48}$$

Insbesondere folgt für $p=q=\frac{1}{2}$

$$\frac{\Delta^* n_1}{\overline{n_1}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad . \tag{1.49}$$

Die relative Breite nimmt also mit $1/\sqrt{N}$ ab.

Wir wollen nun für große N die binomiale Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(n_1)$ nähern. Wenn N sehr groß ist und wir ein Gebiet in der Umgebung der Stelle betrachten, wo W sein Maximum annimmt, so ist die relative Änderung von W bei einer Änderung von n_1 um eins dort sehr klein

$$|W(n_1+1) - W(n_1)| \ll W(n_1) \quad . \tag{1.50}$$

In guter Näherung können wir dann W als stetige Funktion der kontinuierlichen Variablen n_1 ansehen. Die Stelle $n_1 = \overline{n_1}$ des Maximums von W ist dann näherungsweise bestimmt durch

$$\frac{dW}{dn_1} = 0 \tag{1.51}$$

bzw.

$$\frac{d \ln W}{dn_1} = 0 \quad . \quad (1.52)$$

Hierbei ist die Ableitung an der Stelle $n_1 = \bar{n}_1$ zu nehmen. In der Umgebung von \bar{n}_1 setzen wir

$$n_1 = \bar{n}_1 + \eta \quad (1.53)$$

und entwickeln $\ln W(n_1)$ um die Stelle \bar{n}_1 in eine Taylorreihe. $\ln W$ ist eine langsamer veränderliche Funktion als W , so daß die Potenzreihenentwicklung für $\ln W$ schneller konvergiert. Entwickelt man $\ln W$ in eine Taylorreihe, so erhält man

$$\ln W(n_1) = \ln W(\bar{n}_1) + B_1 \eta + \frac{1}{2} B_2 \eta^2 + \frac{1}{6} B_3 \eta^3 + \dots \quad (1.54)$$

mit

$$B_k = \frac{d^k \ln W}{dn_1^k} \quad . \quad (1.55)$$

B_k ist die k -te Ableitung von $\ln W$ an der Stelle $n_1 = \bar{n}_1$. Da wir um eine Extremstelle entwickeln, gilt $B_1 = 0$. Da die Extremstelle ein Maximum ist, muß B_2 negativ sein, d.h. $B_2 = -|B_2|$. Mit $\widetilde{W} = W(\bar{n}_1)$ gilt in niedrigster Ordnung

$$W(n_1) = \widetilde{W} e^{-\frac{1}{2}|B_2|\eta^2} \quad . \quad (1.56)$$

Damit haben wir eine gaußförmige Struktur erreicht. Wir wollen nun die Entwicklung für $\ln W$ etwas genauer untersuchen. Es gilt

$$\ln W(n_1) = \ln N! - \ln n_1! - \ln(N - n_1)! + n_1 \ln p + (N - n_1) \ln q \quad . \quad (1.57)$$

Wir nehmen an, daß gilt $n \gg 1$. Somit können wir nähern

$$\frac{d \ln n!}{dn} \approx \frac{\ln(n+1)! - \ln n!}{1} = \ln \frac{(n+1)!}{n!} = \ln(n+1) \quad . \quad (1.58)$$

Für sehr große n gilt somit

$$\frac{d \ln n!}{dn} \approx \ln n \quad . \quad (1.59)$$

Mit dieser Relation folgt weiter

$$\frac{d \ln W}{dn_1} = -\ln n_1 + \ln(N - n_1) + \ln p - \ln q \quad . \quad (1.60)$$

Durch Nullsetzen der ersten Ableitung erhält man den Wert $n_1 = \bar{n}_1$, für den W sein Maximum annimmt,

$$\ln \left[\frac{(N - \bar{n}_1) p}{\bar{n}_1 q} \right] = 0 \quad (1.61)$$

oder

$$(N - \bar{n}_1)p = \bar{n}_1q \quad . \quad (1.62)$$

Somit haben wir

$$\bar{n}_1 = Np \quad . \quad (1.63)$$

Die weitere Differentiation von (1.60) ergibt

$$\frac{d^2 \ln W}{dn_1^2} = -\frac{1}{n_1} - \frac{1}{N - n_1} \quad . \quad (1.64)$$

Hier setzen wir $\bar{n}_1 = Np$ ein und erhalten

$$B_2 = -\frac{1}{Np} - \frac{1}{N - Np} = -\frac{1}{N} \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right) \quad , \quad (1.65)$$

also

$$B_2 = -\frac{1}{Npq} \quad . \quad (1.66)$$

Die Normierungskonstante \widetilde{W} ermitteln wir aus der Normierungsbedingung, wobei wir n_1 als kontinuierliche Variable nähern

$$\sum_{n_1=0}^N W(n_1) \approx \int W(n_1) dn_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} W(\bar{n}_1 + \eta) d\eta = 1 \quad . \quad (1.67)$$

Als Näherung erstrecken wir auch die Integralgrenzen ins Unendliche

$$\widetilde{W} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}|B_2|\eta^2} d\eta = \widetilde{W} \sqrt{\frac{2\pi}{|B_2|}} = 1 \quad . \quad (1.68)$$

Damit haben wir schließlich

$$W(n_1) = \sqrt{\frac{|B_2|}{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}|B_2|(n_1 - \bar{n}_1)^2} \quad . \quad (1.69)$$

Einsetzen von \bar{n}_1 und B_2 liefert

$$W(n_1) = (2\pi Npq)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(n_1 - Np)^2}{2Npq} \right\} \quad . \quad (1.70)$$

Wir nutzen nun noch aus, daß gilt $\bar{n}_1 = Np$ und $(\overline{\Delta n_1})^2 = Npq$. Damit wird aus (1.70)

$$W(n_1) = [2\pi(\overline{\Delta n_1})^2]^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(n_1 - \bar{n}_1)^2}{2(\overline{\Delta n_1})^2} \right\} \quad . \quad (1.71)$$

Dies ist die Gaußsche Wahrscheinlichkeitsverteilung. Wir wollen jetzt (1.70) als $P(m)$ schreiben. Für die Anzahl von Rechtsverschiebungen hatten wir $n_1 = \frac{1}{2}(N + m)$. Damit können wir ausdrücken

$$n_1 - Np = \frac{1}{2} [N + m - 2Np] = \frac{1}{2} [m - N(p - q)] \quad . \quad (1.72)$$

Somit können wir (1.70) umformen in

$$\begin{aligned} P(m) &= W(n_1) = W\left(\frac{N + m}{2}\right) \\ &= (2\pi Npq)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{[m - N(p - q)]^2}{8Npq}\right\} \quad . \end{aligned} \quad (1.73)$$

Aus $m = 2n_1 - N$ ersehen wir, daß m nur ganzzahlige Werte annimmt, die einen gegenseitigen Abstand von $\Delta m = 2$ haben. Wir wollen dieses Ergebnis nun mit der eigentlichen Verschiebungsvariablen x ausdrücken, $x = ml$. x wird demnach nur in Abständen von $2l$ liegende, diskrete Werten annehmen. Wenn N sehr groß ist, gilt ferner

$$|P(m + 2) - P(m)| \ll P(m) \quad . \quad (1.74)$$

Deshalb kann $P(m)$ als eine stetige Funktion von x angesehen werden. Da m nur ganzzahlige Werte mit einem Abstand vom $\Delta m = 2$ annimmt, enthält das Gebiet der Länge dx insgesamt $dx/(2l)$ mögliche Werte von m , die alle mit ungefähr derselben Wahrscheinlichkeit $P(m)$ auftreten. Somit erhält man die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das Teilchen irgendwo in dem Gebiet zwischen x und $x + dx$ befindet, einfach dadurch, daß man $P(m)$ aufsummiert über alle Werte von m , die in dx liegen, d.h. daß man $P(m)$ mit $dx/(2l)$ multipliziert. Die Wahrscheinlichkeit ist proportional zu dx und läßt sich als

$$\mathcal{P}(x) dx = P(m) \frac{dx}{2l} \quad (1.75)$$

schreiben. Die Größe \mathcal{P} , die unabhängig von der Intervalllänge dx ist, heißt Wahrscheinlichkeitsdichte. Man beachte, daß sie mit einem differentiellen Wegelement der Länge dx multipliziert werden muß, um die Wahrscheinlichkeit selbst zu ergeben. Wir multiplizieren (1.73) mit $dx/(2l)$ und erhalten die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\mathcal{P}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-(x-\mu)^2/(2\sigma^2)} \quad (1.76)$$

mit den Abkürzungen

$$\mu = (p - q)Nl \quad , \quad (1.77)$$

$$\sigma = 2\sqrt{Npq}l \quad . \quad (1.78)$$

(1.76) entspricht der Gaußschen Wahrscheinlichkeitsverteilung. Es ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(x) dx = 1 \quad . \quad (1.79)$$

Wir setzen

$$y = x - \mu \quad (1.80)$$

und berechnen den Mittelwert

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int_{-\infty}^{+\infty} x \mathcal{P}(x) dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-(x-\mu)^2/(2\sigma^2)} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} y e^{-y^2/(2\sigma^2)} dy + \mu \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/(2\sigma^2)} dy \right] \quad . \end{aligned} \quad (1.81)$$

Da der Integrand in dem ersten Integral eine ungerade Funktion von y ist, verschwindet das erste Integral aus Symmetriegründe, und wir erhalten

$$\bar{x} = \mu \quad . \quad (1.82)$$

Zur Berechnung des Schwankungsquadrates verwenden wir die Integralbeziehung

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} x^2 dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-3/2} \quad . \quad (1.83)$$

Damit können wir schreiben

$$\begin{aligned} \overline{(x - \mu)^2} &= \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \mu)^2 \mathcal{P}(x) dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 e^{-y^2/(2\sigma^2)} dy \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} (2\sigma^2)^{3/2} \right] = \sigma^2 \end{aligned} \quad (1.84)$$

Somit erhalten wir

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x - \mu)^2} = \sigma^2 \quad . \quad (1.85)$$

Folglich ist σ einfach die mittlere quadratische Abweichung von x vom Mittelwert der Gauß-Verteilung. Schließlich berechnen wir noch die Wahrscheinlichkeiten dafür, einen x -Wert in einem Bereich von ein, zwei oder drei Standardabweichungen um \bar{x} herum zu finden. Es ist

$$\int_{\mu-k\sigma}^{\mu+k\sigma} \mathcal{P}(x) dx = \begin{cases} 0.683 & k = 1 \\ 0.954 & k = 2 \\ 0.997 & k = 3 \end{cases} . \quad (1.86)$$

Dies bedeutet konkret, daß ein Ereignis außerhalb von drei Standardabweichungen sehr unwahrscheinlich ist.

1.3 Berechnung des Integrals $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$

I_1 bezeichne das bestimmte Integral

$$I_1 \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx , \quad (1.87)$$

das von grundlegender Bedeutung ist für alle konkreten Berechnungen im Rahmen der Pfadintegralmethode. Wir verwenden einen Kunstgriff, um I_1 zu ermitteln. Man kann (1.87) auch in einer anderen Variablen ausdrücken

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy . \quad (1.88)$$

Multiplikation von (1.87) und (1.88) ergibt

$$\begin{aligned} I_1^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} e^{-y^2} dx dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy . \end{aligned} \quad (1.89)$$

Dieses Integral erstreckt sich über die gesamte xy -Ebene. Zur Integration in der Ebene führen wir Polarkoordinaten r, θ ein. Dann gilt $x^2 + y^2 = r^2$ und das Flächenelement lautet $dF = dx dy = r dr d\theta$. Um die gesamte Ebene zu erfassen, läuft θ von 0 bis 2π und r von 0 bis ∞ . Damit folgt

$$I_1^2 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr d\theta = 2\pi \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr , \quad (1.90)$$

da sich die Integration über θ natürlich sofort ausführen läßt. Der Faktor r im Integranden vereinfacht nun die Auswertung des Integrals beträchtlich, denn es gilt offensichtlich

$$\frac{d}{dr} e^{-r^2} = -2r e^{-r^2} . \quad (1.91)$$

Wir erhalten

$$I_1^2 = 2\pi \int_0^{\infty} \left(-\frac{1}{2}\right) \left[\frac{d}{dr} e^{-r^2}\right] dr = -\pi e^{-r^2} \Big|_0^{\infty} = \pi \quad (1.92)$$

oder

$$I_1 \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}. \quad (1.93)$$

Da e^{-x^2} eine gerade Funktion ist, folgt auch

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx \quad (1.94)$$

und somit

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}. \quad (1.95)$$

1.4 Berechnung des Integrals $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^n dx$

Es sei [Reif 75]

$$I(n) = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^n dx \quad (1.96)$$

mit $n \geq 0$. Mit der Substitution

$$x = a^{-1/2} y \quad (1.97)$$

bekommen wir für $n = 0$

$$I(0) = a^{-1/2} \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \quad (1.98)$$

Für $n = 1$ ergibt sich

$$I(1) = a^{-1} \int_0^{\infty} e^{-y^2} y dy = a^{-1} \left[-\frac{1}{2} e^{-y^2} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{2} a^{-1}. \quad (1.99)$$

Alle Integrale $I(n)$ mit ganzzahligen $n > 1$ können dann auf die Integrale $I(0)$ und $I(1)$ zurückgeführt werden, wenn man nach dem Parameter a differenziert. Tatsächlich gilt

$$I(n) = -\frac{\partial}{\partial a} \left(\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^{n-2} dx \right) = -\frac{\partial I(n-2)}{\partial a}. \quad (1.100)$$

Dies ist eine Rekursionsbeziehung, die wir so oft wie nötig anwenden können. Zum Beispiel folgt

$$I(2) = -\frac{\partial I(0)}{\partial a} = -\frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\partial}{\partial a} (a^{-1/2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} a^{-3/2}. \quad (1.101)$$

Wir können aber auch in (1.96) substituieren

$$x = (u/a)^{1/2} . \quad (1.102)$$

Somit folgt

$$dx = \frac{1}{2} a^{-1/2} u^{-1/2} du \quad (1.103)$$

und weiter

$$I(n) = \frac{1}{2} a^{-1/2(n+1)} \int_0^\infty e^{-u} u^{1/2(n-1)} du . \quad (1.104)$$

Mit der Definition der Gamma - Funktion $\Gamma(x)$

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-u} u^{x-1} du \quad (1.105)$$

läßt sich (1.104) dann schreiben als

$$I(n) = \int_0^\infty e^{-ax^2} x^n dx = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) a^{-(n+1)/2} . \quad (1.106)$$

Betrachten wir noch einmal das Integral $I(1)$, so gilt speziell

$$I_7 = \int_{-\infty}^\infty e^{-ax^2} x dx = 0 , \quad (1.107)$$

da der Integrand eine ungerade Funktion von x ist. Hingegen folgt bei der entsprechenden Erweiterung der unteren Integralgrenze bei $I(2)$

$$I_8 = \int_{-\infty}^\infty e^{-ax^2} x^2 dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-3/2} . \quad (1.108)$$

1.5 Grundzüge der Statistischen Physik

Wir wollen nun Systeme besprechen, die aus sehr vielen Teilchen bestehen. Eine typische Teilchenzahl ist die Loschmidtsche Zahl

$$L = 6.02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} . \quad (1.109)$$

1 Mol entspricht 12 g von ^{12}C .

Wir führen zunächst den Begriff Mikrozustand ein. Ein Mikrozustand ist durch eine vollständige mikroskopische Beschreibung des Systems gegeben. Als Beispiel für solche Systeme dienen uns eine Gruppe von N Würfeln, ein ideales Gas und ein Spinsystem.

Für ein System aus N Würfeln ist ein Mikrozustand r durch die Angabe der N Augenzahlen definiert

$$r = (n_1, n_2, \dots, n_N) \quad , \quad (1.110)$$

$$n_i = 1, 2, \dots, 6 \quad . \quad (1.111)$$

Für unterscheidbare Würfel gibt es 6^N verschiedene Zustände r .

Das betrachtete physikalische System hänge von f Freiheitsgraden ab, die durch die verallgemeinerten Koordinaten $q = (q_1, \dots, q_f)$ beschrieben werden. Die Hamiltonfunktion $H(q, p)$ des abgeschlossenen Systems hängt von diesen Koordinaten und den kanonischen Impulsen $p = (p_1, \dots, p_f)$ ab. Im Hamiltonoperator $\mathcal{H}(q, p)$ sind die entsprechenden Operatoren einzusetzen. Wir betrachten sowohl die quantenmechanische wie die klassische Beschreibung von Mikrozuständen.

In der Quantenmechanik wählen wir als Mikrozustände die Eigenzustände des Hamiltonoperators. Für ein System mit f Freiheitsgraden hängen sie von f Quantenzahlen n_k ab. Der Mikrozustand ist durch

$$r = (n_1, n_2, \dots, n_f) \quad (1.112)$$

definiert. Die Eigenzustände sind durch

$$\mathcal{H} |r\rangle = E |r\rangle \quad (1.113)$$

gegeben. In Koordinatendarstellung lautet dies

$$\mathcal{H}(q, p) \psi_r(q, t) = E_r \psi_r(q, t) \quad . \quad (1.114)$$

Im Rahmen der Quantenmechanik stellt eine Wellenfunktion $\psi_r(q, t)$ eine vollständige Beschreibung des Systems dar. So legt aufgrund der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = \mathcal{H}(q, p) \psi(q, t) \quad (1.115)$$

die Vorgabe von $\psi(q, t_0)$ zu einem bestimmten Zeitpunkt t_0 die Wellenfunktion $\psi(q, t)$ und damit die Erwartungswerte aller Meßgrößen zu beliebigen Zeiten fest. Für ein System in einem endlichen Volumen sind alle Quantenzahlen n_1, \dots, n_f diskret. Jede Quantenzahl nimmt abzählbar viele Werte an. Diese Werte können endlich oder unendlich viele sein. So hat zum

Beispiel die m Quantenzahl der Winkelabhängigkeit $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$ der Wellenfunktion bei gegebenem Wert ℓ nur $2\ell + 1$ Werte, die ℓ -Quantenzahl dagegen unendlich viele Werte.

Im idealen Gas bewegen sich N Atome in einem Kasten mit dem Volumen V . Die Wechselwirkung zwischen den Atomen werde vernachlässigt, so daß sich jedes Atom unabhängig von den anderen innerhalb des Kastens bewegt. Der Impuls des ν -ten Teilchens sein \vec{p}_ν . Es gibt insgesamt $3N$ kartesische Impulskomponenten. Der Kasten habe ein kubisches Volumen $V = L^3$. Ein Teilchen kann sich im Innern frei bewegen, am Rand muß seine Wellenfunktion aber verschwinden. Aus dieser Bedingung folgt, daß jede Impulskomponente nur die Werte

$$p_k = \frac{\pi \hbar}{L} n_k \quad (1.116)$$

mit $k = 1, 2, \dots, 3N$ und $n_k = 1, 2, \dots$ annehmen kann. Damit ist ein Mikrozustand r durch

$$r = (n_1, n_2, \dots, n_{3N}) \quad (1.117)$$

mit $n_k = 1, 2, \dots$ gegeben. Es gibt unendlich viele Mikrozustände r , denn jede Quantenzahl n_k kann die Werte $1, 2, \dots$ annehmen. Bei vorgegebener Energie ist die Anzahl der möglichen Mikrozustände aber endlich.

Ein simples quantenmechanisches Beispiel ist ein System aus N unabhängigen Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen, für das nur die Spinfreiheitsgrade betrachtet werden. Mißt man bei Anlegen eines Magnetfeldes die Spineinstellung, so ist in bezug auf die Meßrichtung nur die parallele oder antiparallele Einstellung jedes einzelnen Spins möglich. Wir kennzeichnen diese Einstellung durch die Quantenzahl $s_z = \pm \frac{1}{2}$ für jeden einzelnen Spin. Ein Zustand des Gesamtsystems ist durch

$$r = (s_{z,1}, s_{z,2}, \dots, s_{z,N}) \quad (1.118)$$

mit $s_{z,\nu} = \pm \frac{1}{2}$ festgelegt. Es gibt 2^N solche Zustände.

Sofern quantenmechanische Effekte keine Rolle spielen, können wir das betrachtete System klassisch betrachten. In der klassischen Mechanik wird der Mikrozustand eines Systems mit den generalisierten Koordinaten q_1, \dots, q_f und den generalisierten Impulsen p_1, \dots, p_f durch

$$r = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \quad (1.119)$$

festgelegt. Wir führen den $2f$ -dimensionalen Phasenraum ein, der durch die q_i und p_i aufgespannt wird. Jedem Zustand r entspricht ein Punkt im Phasenraum. Für N Gasatome hat er $6N$ Dimensionen. Hier sind die Koordinaten und Impulse jedoch kontinuierliche Größen. Für eine statistische Behandlung ist eine Abzählbarkeit der Zustände r vorteilhaft. Eine exakte Angabe

der q_i und p_i ist jedoch unabhängig voneinander nicht möglich. Aufgrund der quantenmechanischen Unschärferelation können Ort und Impuls nicht genauer als

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.120)$$

festgelegt werden. Die Untersuchung einfacher quantenmechanischer Systeme — wie z.B. der unendliche Kasten oder der eindimensionale Oszillator — zeigt, daß es pro Phasenraumfläche $2\pi\hbar$ gerade einen quantenmechanischen Zustand gibt. Wir können uns dann den Phasenraum in Zellen der Größe $2\pi\hbar$ zerlegt denken.

Der Mikrozustand eines Systems von Teilchen kann einfach auf folgende Art beschrieben werden: Man nummeriere und indiziere in einer zweckmäßigen Reihenfolge alle möglichen Quantenzustände des Systems mit $r = 1, 2, 3, \dots$. Der Systemzustand wird dann durch die Angabe der speziellen Zustandsnummer r des Zustandes beschrieben, in dem das System vorgefunden wird. In der klassischen Mechanik ist das Vorgehen völlig analog. Nachdem der Phasenraum des Systems in geeignete Zellen gleicher Größe eingeteilt worden ist, kann man diese Zellen in beliebiger Weise mit dem Index r nummerieren. Der Systemzustand wird dann durch die Angabe des Index r der Zelle beschrieben, in dem sich der repräsentative Punkt des Systems befindet. Eine Zelle im Phasenraum ist das klassische Analogon zum Quantenzustand.

Wir behandeln jetzt den Makrozustand eines Systems. Im allgemeinen ist es kaum möglich, den Mikrozustand eines Vielteilchensystems anzugeben. So ist auch bei der klassischen Beschreibung von 10^{24} Atomen die vollständige Angabe aller Orte und Geschwindigkeiten wenig sinnvoll. Auch bei quantenmechanischen Mikrozuständen gibt es ständig Übergänge zwischen entarteten Zuständen, deren zeitlicher Verlauf für die Beschreibung des Gesamtsystems relativ irrelevant ist. Wir werden uns jetzt mit der Frage beschäftigen, welche Mikrozustände mit welchem statistischen Gewicht auftreten. Wir beschreiben nun den Zustand des Systems durch die Angabe der Wahrscheinlichkeit P_r für die Mikrozustände r . Der so festgelegte Zustand des Systems heißt Makrozustand. Der Makrozustand ist gegeben durch

$$\{P_r\} = (P_1, P_2, P_3, \dots) \quad (1.121)$$

Die Definition der Wahrscheinlichkeit setzt eine große Anzahl M gleichartiger Systeme voraus, von denen M_r im Mikrozustand r sind,

$$P_r = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M_r}{M} \approx \frac{M_r}{M} \quad (1.122)$$

Die Gesamtheit der M gleichartigen Systeme, die die P_r festlegen, nennt man statistisches Ensemble. Der Makrozustand wird durch ein statistisches Ensemble repräsentiert. Das statistische Ensemble ist eine begriffliche Voraussetzung für die Definition der P_r , also für die statistische

Behandlung. Im folgenden benutzen wir bevorzugt das Ensemble-Mittel. Wir halten fest: Ein Mikrozustand ist ein bestimmter, mikroskopisch vollständig definierter Zustand. Im Makrozustand ist dagegen lediglich festgelegt, mit welcher Wahrscheinlichkeit die möglichen Mikrozustände auftreten.

Wir betrachten nun abgeschlossene Vielteilchensysteme. Das System hat keine Wechselwirkung mit anderen Systemen, das System ist von seiner Umgebung isoliert. Als empirischen Sachverhalt konstatieren wir nun: Bei einem abgeschlossenen Vielteilchensystem streben die makroskopisch meßbaren Größen gegen zeitlich konstante Werte. Diese makroskopischen Größen sind zum Beispiel der Druck, die Temperatur, die Dichte oder die Magnetisierung. Den Makrozustand, in dem die makroskopischen Größen konstante Werte erreicht haben, nennen wir Gleichgewichtszustand oder kurz Gleichgewicht. Der Gleichgewichtszustand ist ein spezieller Makrozustand.

Für den Gleichgewichtszustand des abgeschlossenen Systems stellen wir folgendes Postulat auf: Ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht ist gleichwahrscheinlich in jedem seiner zugänglichen Mikrozustände.

Dieses Postulat stellt die Verbindung zwischen den zugänglichen Mikrozuständen r und makroskopischen Größen des Gleichgewichtszustandes her. Dieses grundlegende Postulat ist ein Basiselement, auf dem die Statistische Physik aufgebaut ist. Diese Annahme kann nicht direkt überprüft werden. Jedoch lassen sich aus dieser Hypothese empirisch nachprüfbar Aussagen ableiten. Eine eigentliche Verifikation des grundlegenden Postulats ist jedoch nicht möglich.

Als einfaches physikalisches Beispiel betrachten wir die Spineinstellungen von 4 Elektronen im Magnetfeld. Die Energie E_r im Mikrozustand ist

$$E_r = -2\mu_B \sum_{\nu} s_{z,\nu} \quad . \quad (1.123)$$

Dabei ist μ_B das Bohrsche Magneton und B die magnetische Induktion. Im betrachteten Gleichgewichtszustand sei $E = -2\mu_B$. Aufgrund dieser Vorgabe kann das System in einem der vier Mikrozustände

$$r = (\uparrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow), (\uparrow, \uparrow, \downarrow, \uparrow), (\uparrow, \downarrow, \uparrow, \uparrow), (\downarrow, \uparrow, \uparrow, \uparrow) \quad (1.124)$$

sein. Das grundlegende Postulat besagt, daß $P_r = \frac{1}{4}$ für alle angegebenen Mikrozustände r ist.

1.6 Zustandssumme

Wir wollen nun P_r für den Gleichgewichtszustand bestimmen und führen dabei die Zustandssumme ein. Das grundlegende Postulat lautet:

$$P_r = \begin{cases} \text{const} & \text{für alle zugänglichen Zustände} \\ 0 & \text{für alle anderen Zustände} \end{cases} \quad (1.125)$$

Der Hamiltonoperator oder auch die Hamiltonfunktion des Systems hängen im allgemeinen von einer Reihe von äußeren Parametern ab,

$$H = H(x) = H(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad . \quad (1.126)$$

Für ein Gas hängt H vom Volumen V und der Teilchenzahl N ab, also $x = (V, N)$. Weitere äußere Parameter können zum Beispiel die elektrische oder magnetische Feldstärke bzw. die Gravitationswechselwirkung sein. Da wir Gleichgewichtszustände betrachten, beschränken wir uns auf statische Felder.

Für abgeschlossene Systeme ist die Energie E eine Erhaltungsgröße. Somit sind nur Mikrozustände r zugänglich, für die E_r mit der erhaltenen Energie E übereinstimmt. Aus dem Hamiltonoperator oder der Hamiltonfunktion folgen die Energiewerte der Mikrozustände r

$$E_r = E_r(x) = E_r(x_r, \dots, x_n) \quad . \quad (1.127)$$

Im quantenmechanischen Fall sind die Mikrozustände $r = (n_1, \dots, n_f)$ die Eigenzustände des Hamiltonoperators, $\mathcal{H}(x)|r\rangle = E_r(x)|r\rangle$. Die $E_r(x)$ sind dann die Eigenwerte des Hamiltonoperators. Nun kann im allgemeinen die Energie E nur mit einer endlichen Genauigkeit δE bestimmt werden. Hierbei wird angenommen

$$\delta E \ll E \quad . \quad (1.128)$$

Wir bezeichnen die Anzahl der Zustände zwischen $E - \delta E$ und E als mikrokanonische Zustandssumme $\Omega(E, x)$,

$$\Omega(E, x) = \sum_r \quad 1 \quad . \quad (1.129)$$

$$E - \delta E \leq E_r(x) \leq E$$

Die Zustandssumme ist sowohl für quantenmechanische wie für klassische Mikrozustände definiert. Im klassischen Fall wird jede Phasenraumzelle als ein Zustand gezählt. Die Zustandssumme Ω ist gleich der Anzahl der zugänglichen Zustände des abgeschlossenen Systems. Aufgrund des grundlegenden Postulats sind alle $\Omega(E, x)$ Zustände gleichwahrscheinlich. Damit haben wir

$$P_r(E, x) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, x)} & \text{für } E - \delta E \leq E_r(x) \leq E \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (1.130)$$

Aus den P_r und somit aus $\Omega(E, x)$ lassen sich alle möglichen statistischen Mittelwerte berechnen. Durch die P_r ist das statistische Ensemble definiert. Es besteht aus einer großen Anzahl M von Systemen, von denen $M_r = MP_r$ im Zustand r sind. Das hier betrachtete statistische Ensemble wird mikrokanonisches Ensemble genannt. Physikalisch ist dieses Ensemble durch die Bedingung definiert, daß das System abgeschlossen ist.

Für die statistische Behandlung ist die Unterscheidung zwischen Mikro- und Makrozuständen von zentraler Bedeutung.

$$\begin{aligned} \text{Mikrozustand: } & r = \{n_1, \dots, n_f\}, \quad x = (x_1, \dots, x_n) \\ \text{Makrozustand: } & \{P_r\} = (P_1, P_2, \dots), \quad x = (x_1, \dots, x_n) \end{aligned} \tag{1.131}$$

Das Gleichgewicht eines abgeschlossenen Systems ist ein spezieller Makrozustand. Der Gleichgewichtszustand ist durch die Größen E und x festgelegt. Alle makroskopischen Größen, die im Gleichgewichtszustand festgelegt sind, nennen wir Zustandsgrößen. Dazu gehören zunächst einmal die Größen E und x , aber auch alle Größen, die im Gleichgewichtszustand eine Funktion dieser Größen sind, $y = y(E, x)$. Im Gleichgewichtszustand gibt es $n + 1$ geeignete Zustandsgrößen $y = (y_1, \dots, y_{n+1})$. So kann der Zustand eines Gases einmal durch E, V und N , und zum anderen durch T, P und N festgelegt werden. Die Temperatur T und der Druck P werden noch definiert werden.

Der Übergang von der mikroskopischen zur makroskopischen Beschreibung impliziert eine drastische Reduktion der Anzahl der betrachteten Variablen. Während man zur Festlegung des Mikrozustandes f Zahlenwerte (z.B. $f = 10^{24}$) benötigt, sind es für den Gleichgewichtszustand eines Gases meist nur drei Werte für E, V und N .

1.7 Zustandssumme des idealen Gases

In diesem Abschnitt werten wir die Zustandssumme Ω eines idealen, einatomigen Gases aus. Die äußeren Parameter sind dabei das Volumen V und die Teilchenzahl N . Ausgehend vom Hamiltonoperator $\mathcal{H}(x) = \mathcal{H}(V, N)$ läßt sich die statistische Behandlung von Gleichgewichtszuständen in folgendem Schema darstellen:

$$\mathcal{H}(V, N) \xrightarrow{1.} E_r(V, N) \xrightarrow{2.} \Omega(E, V, N) \xrightarrow{3.} \begin{cases} S = S(E, V, N) \\ E = E(T, V, N) \\ P = P(T, V, N) \end{cases} . \tag{1.132}$$

Dabei werden wir als Definition die Entropie einführen

$$S = k \ln \Omega(E, x) \tag{1.133}$$

mit der Boltzmann-Konstante

$$k = 1.38054 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad . \quad (1.134)$$

Hierbei steht J für Joule und K für die Temperatureinheit Kelvin. Die Definition der Temperatur erfolgt durch

$$\frac{1}{T(E, x)} = \frac{\partial S(E, x)}{\partial E} \quad . \quad (1.135)$$

Für $x = V$ erhalten wir den Druck durch

$$P = T \frac{\partial S(E, V)}{\partial V} \quad . \quad (1.136)$$

Die Schritte, die wir durchführen, sind also die folgenden:

1. Bestimmung der Eigenwerte $E_r(x)$ aus dem Hamiltonoperator $\mathcal{H}(x)$.
2. Berechnung der Zustandssumme $\Omega(E, x)$ aus den Energieeigenwerten $E_r(x)$.
3. Bestimmung der Entropie S und aller anderen makroskopischen Größen und Beziehungen. Hierzu gehören die sogenannte kalorische Zustandsgleichung $E = E(T, V, N)$ und die thermische Zustandsgleichung $P = P(T, V, N)$.

Wir werden zunächst das ideale Gas charakterisieren und den Unterschied zu einem realen Gas herauspräparieren. Im idealen Gas wird die Wechselwirkung der Gasteilchen untereinander nicht berücksichtigt. Die Wechselwirkung in einem realen Gas kann vernachlässigt werden, wenn die Dichte klein und die Temperatur groß ist. Es werden keine Rotationen und Vibrationen der Gasmoleküle berücksichtigt. Die Diskussion beschränkt sich auf einatomige Gase. Es werden keine inneren Freiheitsgrade der Atome berücksichtigt. Bei sehr hohen Temperaturen (etwa 10 000 K) gilt diese Näherung nicht mehr.

Das entsprechende quantenmechanische Problem reduziert sich auf die Diskussion eines Teilchens in einem unendlich hohen Potentialtopf. Der Hamiltonoperator ist

$$\mathcal{H}(N, V) = \sum_{\nu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\nu} + U(\vec{r}_{\nu}) \right) = \sum_{\nu=1}^N h(\nu) \quad . \quad (1.137)$$

Hierbei ist Δ_{ν} der Laplace-Operator des ν -ten Teilchens. Das Potential $U(\vec{r}_{\nu})$ ist Null im Inneren des Volumens V und unendlich sonst. Die Energieeigenwerte lauten

$$E_r(V, N) = \sum_{\nu=1}^N \frac{\vec{p}_{\nu}^2}{2m} = \sum_{k=1}^{3N} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L^2} n_k^2 \quad . \quad (1.138)$$

Der Potentialtopf sei kubisch mit $V = L^3$. Wir berechnen zunächst die Anzahl $\Phi(E)$ der Zustände zwischen 0 und E ,

$$\Phi(E, V, N) = \sum_{\substack{r \\ E_r(V, N) \leq E}} 1 \quad . \quad (1.139)$$

Die gesuchte Zustandssumme ist dann

$$\Omega(E) = \Phi(E) - \Phi(E - \delta E) \quad . \quad (1.140)$$

Wir betrachten den quasiklassischen Grenzfall mit $n_k \gg 1$. In diesem Grenzfall kann man die Summe in (1.139) durch Integrale ersetzen. Wir ersetzen die Integrationsvariable n_k durch $p_k = \frac{\pi\hbar}{L} n_k$.

Die Integrale erstrecken wir von $-\infty$ bis $+\infty$ anstelle von 0 bis ∞ . Wir korrigieren dies durch einen Faktor $\frac{1}{2}$.

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{r \\ E_r \leq E}} 1 &= \sum_{n_1=1,2,\dots} \cdots \sum_{n_{3N}=1,2,\dots} 1 \\ &\approx \frac{1}{2^{3N}} \int dn_1 \cdots \int dn_{3N} 1 \quad . \end{aligned} \quad (1.141)$$

Randbedingung dabei ist stets $E_r \leq E$. Ausgedrückt durch den Impuls haben wir

$$\Phi(E, V, N) = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int dp_1 \cdots \int dp_{3N} 1 \quad (1.142)$$

mit $\sum_k p_k^2 \leq 2mE$. Ausgenutzt wurde $V = L^3$. Den Faktor V^N kann man durch Ortsintegrale über den zugänglichen Raum ausdrücken,

$$\Phi(E, V, N) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int dp_1 \cdots \int dp_{3N} \int_0^L dx_1 \cdots \int_0^L dx_{3N} 1 \quad (1.143)$$

$$= \frac{\text{Phasenraumvolumen}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad . \quad (1.144)$$

Das Phasenraumvolumen wird in Einheiten der Planck-Konstanten $h = 2\pi\hbar$ gemessen. Die Impulsraumintegration ergibt das Volumen einer $3N$ -dimensionalen Kugel mit dem Radius

$$R = \sqrt{2mE} \quad (1.145)$$

Dieses Volumen ist proportional zu R^{3N} . Bis auf einen numerischen Vorfaktor c haben wir also

$$\Phi(E, V, N) = c V^N E^{\frac{3}{2}N} \quad . \quad (1.146)$$

Dieses Ergebnis gibt bereits die vollständige E - und V -Abhängigkeit an.

Aus der Definition von Ω und Φ folgt

$$\Omega(E, V) = \Phi(E, V) - \Phi(E - \delta E, V) \quad . \quad (1.147)$$

Wir wollen uns nun klar machen anhand von simplen numerischen Beispielen, daß näherungsweise gilt

$$\Omega(E, V) \approx \Phi(E, V) \quad (1.148)$$

Wir werden sehen, daß $\Phi(E)$ viel größer als $\Phi(E - \delta E)$ ist. Als Zahlenbeispiel setzen wir $3N/2 = 10^{24}$ und $\delta E/E = 10^{-5}$. Damit ist

$$\begin{aligned} \Phi(E) &= \text{const } E^{10^{24}} = \text{const } (E - \delta E)^{10^{24}} \left(\frac{E}{E - \delta E} \right)^{10^{24}} \\ &= \left(\frac{1}{1 - 10^{-5}} \right)^{10^{24}} \Phi(E - \delta E) \\ &\geq \left[\exp(10^{-5}) \right]^{10^{24}} \Phi(E - \delta E) \\ &= \exp(10^{19}) \Phi(E - \delta E) \gg \Phi(E - \delta E) \quad . \end{aligned} \quad (1.149)$$

In diesem Fall beträgt also der relative Fehler der Näherung (1.148) 10^{-19} . Damit resultiert für die Zustandssumme Ω des idealen Gases

$$\ln \Omega(E, V) = \frac{3N}{2} \ln E + N \ln V + \ln c \quad . \quad (1.150)$$

Im Gegensatz zu Ω selbst, hat $\ln \Omega$ eine gemäßigte Abhängigkeit von der Energie E und vom Volumen V . Daher sind auch Taylorentwicklungen von $\ln \Omega$ möglich.

Für das klassische, einatomige ideale Gas haben wir

$$\Omega(E, V) = cV^N E^{\frac{3}{2}N} \quad . \quad (1.151)$$

1.8 1. Hauptsatz

Wir wollen nun die Energie für den Makrozustand eines Vielteilchensystems studieren. Die Energieänderung des Systems wird in Wärme und Arbeit aufgeteilt. Liegen Energien $E_r(x)$ der Mikrozustände r fest und sind die Wahrscheinlichkeiten P_r und die äußeren Parameter x gegeben, so liegt auch der Mittelwert $\overline{E_r}$ der Energie des Makrozustandes fest. Es ist

$$\overline{E_r} = \sum_r P_r E_r(x_1, \dots, x_n) = \sum_r P_r E_r(x) = E \quad . \quad (1.152)$$

Dieser Ausdruck ist auch gültig für einen Makrozustand, der ein Nichtgleichgewichtszustand ist. In der Bezeichnungsweise ersetzen wir \overline{E}_r oftmals schlichtweg durch E .

Wir betrachten nun den Übergang von einem Makrozustand a zu einem anderen Makrozustand b . Für diesen Prozeß des Übergangs von einem Anfangs- zu einem Endzustand führen wir die Energieänderung

$$\Delta E = E_b - E_a \quad (1.153)$$

ein. Hierbei müssen wir natürlich die Einschränkung des abgeschlossenen Systems aufgeben. Die $E_r(x)$ des Systems bleiben gleich, denn sie sind durch die Eigenwerte des Hamiltonoperators gegeben. Hingegen können sich die äußeren Parameter x oder die Besetzungswahrscheinlichkeiten P_r ändern.

ΔE kann in zwei Beiträge aufgespalten werden. Diese Aufteilung wird durch die experimentelle Bedingung definiert:

1. Energieübertrag bei konstanten äußeren Parametern x
2. Änderung der äußeren Parameter bei gleichzeitiger thermischer Isolation des Systems.

Im ersten Fall kann beispielsweise für ein Gas das Volumen V und die Teilchenzahl N konstant gehalten werden. Die unter diesen Bedingungen übertragene Energie ΔE definieren wir als die vom System aufgenommene Wärmemenge ΔQ ,

$$\Delta E = \Delta Q \quad . \quad (1.154)$$

ΔQ kann dabei positiv oder negativ sein. Die Energieänderung durch Modifikation der äußeren Parameter x_1, \dots, x_n bei gleichzeitiger thermischer Isolation, also $\Delta Q = 0$, definieren wir als die vom System geleistete Arbeit ΔW

$$\Delta E = -\Delta W \quad . \quad (1.155)$$

Als Beispiel können wir die Expansion eines Gases studieren. Die geleistete Arbeit $\Delta W > 0$ verringert die Energie des Gases. Im allgemeinen wird ein System sowohl Wärme aufnehmen oder abgeben wie Arbeit aufnehmen oder leisten können. Somit gilt

$$\Delta E = -\Delta W + \Delta Q \quad . \quad (1.156)$$

Diese Beziehung bezeichnen wir als ersten Hauptsatz. Der 1. Hauptsatz ist der Energiesatz für die Makrozustände des betrachteten Systems. Er gilt für beliebige Makrozustände a und b .

1.9 Exakte und nicht exakte Differentiale

Als mathematischen Einschub betrachten wir nun infinitesimale Größen dG , die keine exakten oder vollständigen Differentiale sind.

Es sei F eine Funktion von zwei unabhängigen Veränderlichen $F = F(x, y)$. Somit sind die Werte von F durch x und y bestimmt. Geht man von (x, y) zu einem Nachbarpunkt $(x + dx, y + dy)$ über, so ändert sich der Wert von F um den Betrag

$$dF = F(x + dx, y + dy) - F(x, y) \quad . \quad (1.157)$$

Dies kann in der Form

$$dF = A(x, y) dx + B(x, y) dy \quad (1.158)$$

mit

$$A = \frac{\partial F}{\partial x} \quad , \quad B = \frac{\partial F}{\partial y} \quad (1.159)$$

geschrieben werden. Hier ist dF einfach die infinitesimale Differenz zwischen zwei benachbarten Werten der Funktion F . Die Größe dF ist also ein übliches Differential, das exaktes oder vollständiges Differential genannt wird. Das Linienintegral längs eines Weges in der xy -Ebene von (x_i, y_i) nach (x_f, y_f) ergibt für die Änderung von F

$$\Delta F = F_f - F_i = \int_i^f dF = \int_i^f (A dx + B dy) \quad . \quad (1.160)$$

Das Integral hängt nur vom Anfangs- und Endpunkt der Integration und nicht vom Weg ab, auf dem man zur Auswertung vom Anfangs- zum Endpunkt übergeht. Nicht jede infinitesimale Größe ist ein exaktes Differential. Wir betrachten beispielsweise die Größe

$$dG \equiv A'(x, y) dx + B'(x, y) dy \quad , \quad (1.161)$$

wobei A' und B' Funktionen von x und y sind. Obgleich dG eine infinitesimale Größe ist, folgt daraus nicht notwendig, daß sie ein vollständiges Differential ist. So muß es z.B. keine Funktion $G = G(x, y)$ geben, deren Differential

$$dG = G(x + dx, y + dy) - G(x, y) \quad (1.162)$$

mit (1.161) übereinstimmt. Gleichmaßen ist es im allgemeinen nicht so, daß das Linienintegral von dG , das von einem Anfangspunkt i zu einem Endpunkt f führt,

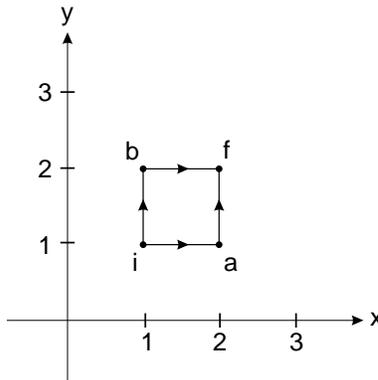
$$\int_i^f dG = \int_i^f (A' dx + B' dy) \quad (1.163)$$

unabhängig vom speziell gewählten Weg ist. Eine infinitesimale Größe, die kein exaktes oder vollständiges Differential ist, wird als nichtexaktes Differential bezeichnet. Wir bezeichnen die Größe durch einen Querstrich: \dot{d} .

Wir wollen dies anhand eines konkreten Beispiels illustrieren. Es wird die infinitesimale Größe

$$\dot{d}G = \alpha dx + \beta \frac{x}{y} dy = \alpha dx + \beta x d(\ln y) \quad (1.164)$$

betrachtet. α und β seien Konstanten. Der Anfangspunkt i sei $(1, 1)$ und der Endpunkt eines Weges in der x, y -Ebene sei $(2, 2)$



Es werden nun zwei Wege gewählt: $i \rightarrow a \rightarrow f$ und $i \rightarrow b \rightarrow f$. Hierbei ist $a = (2, 1)$ und $b = (1, 2)$. Damit folgt

$$\int_{iaf} \dot{d}G = \alpha + 2\beta \ln 2 \quad , \quad (1.165)$$

$$\int_{ibf} \dot{d}G = \beta \ln 2 + \alpha \quad . \quad (1.166)$$

Da sich die Ergebnisse unterscheiden, ist die Größe $\dot{d}G$ kein exaktes Differential. Hingegen ist die infinitesimale Größe

$$dF \equiv \frac{\dot{d}G}{x} = \frac{\alpha}{x} dx + \frac{\beta}{y} dy \quad (1.167)$$

ein exaktes Differential der wohldefinierten Funktion

$$F = \alpha \ln x + \beta \ln y \quad . \quad (1.168)$$

Das Linienintegral über dF zwischen i und f ist daher unabhängig vom Weg und hat den Wert

$$\int_i^f dF = \int_i^f \frac{\dot{d}G}{x} = (\alpha + \beta) \ln 2 \quad . \quad (1.169)$$

1.10 Quasistatische Prozesse

Nach diesem mathematischen Einschub wollen wir entsprechende physikalische Implikationen behandeln. Dazu betrachten wir zunächst quasistatische Prozesse. Ein besonderer Spezialfall wechselwirkender Systeme ist der, bei dem der Wechsel eines Systems A unter Arbeitsleistung oder Wärmeaustausch so langsam geführt wird, daß A dem Gleichgewicht während des ganzen Prozesses beliebig nahe bleibt. Wie langsam ein solcher Prozeß zu führen ist, um quasistatisch zu sein, hängt von der Relaxationszeit τ des Systems ab, die das System benötigt, um nach einer plötzlichen Störung das Gleichgewicht zu erreichen. Haben die äußeren Parameter eines Systems die Werte x_1, \dots, x_n , dann ist die Energie des Systems in einem bestimmten Quantenzustand r

$$E_r = E_r(x_1, \dots, x_n) \quad . \quad (1.170)$$

Wenn sich die x_i ändern, so gilt dies auch für $E_r(x_i)$. Bei der Änderung um einen infinitesimalen Betrag folgt für die Energieänderung

$$dE_r = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha} dx_\alpha \quad . \quad (1.171)$$

Die Arbeit dW , die das System leistet, ist, wenn es im Quantenzustand r verbleibt, gegeben durch

$$dW_r \equiv -dE_r = \sum_{\alpha} \mathcal{X}_{\alpha,r} dx_\alpha \quad (1.172)$$

mit

$$\mathcal{X}_{\alpha,r} = -\frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha} \quad . \quad (1.173)$$

Dieser Ausdruck wird generalisierte Kraft im Zustand r genannt. Wenn x_α einen Abstand bezeichnet, dann ist \mathcal{X}_α einfach eine gewöhnliche Kraft. Es wird nun die statistische Beschreibung eines Ensembles aus ähnlichen Systemen betrachtet. Wenn die äußeren Parameter des Systems sich quasistatisch verändern, dann haben die generalisierten Kräfte zu jeder Zeit wohldefinierte Mittelwerte. Die makroskopische Arbeit dW , die von einer infinitesimalen quasistatischen Änderung der äußeren Parameter herrührt, ist durch die Abnahme der mittleren Energie über die Änderungen der Parameter berechenbar. Aus dem Mittelwert über alle zugänglichen Zustände r ergibt sich

$$dW = \sum_{\alpha=2}^n \overline{\mathcal{X}_\alpha} dx_\alpha \quad (1.174)$$

mit

$$\overline{\mathcal{X}_\alpha} = -\frac{\overline{\partial E_r}}{\partial x_\alpha} \quad . \quad (1.175)$$

Dies ist die mittlere generalisierte Kraft. Die makroskopische Arbeit W bei einer endlichen quasistatischen Änderung der äußeren Parameter kann durch Integration ermittelt werden. Als einzigen äußeren Parameter wollen wir zunächst das Volumen V des Systems betrachten. Die geleistete Arbeit bei der Volumenänderung von V nach $V + dV$ kann aus der elementaren Mechanik als das Produkt aus einer Kraft und einer Verschiebung berechnet werden. Als simple Annahme sei das System in einem Zylinder eingeschlossen. Wenn das System im Zustand r ist, wird der Druck auf den Stempel mit der Fläche A mit p_r bezeichnet. Dann ist $p_r \cdot A$ die Kraft. Der Abstand des Stempels vom Boden des Zylinders ist s , das zugehörige Volumen ist $V = As$. Wir verändern s sehr langsam um ds . Das System verbleibt dabei im Zustand r und leistet die Arbeit

$$\delta W_r = (p_r A) ds = p_r (A ds) = p_r dV \quad . \quad (1.176)$$

Da auch gilt $\delta W_r = -dE_r$, folgt daraus

$$p_r = -\frac{\partial E_r}{\partial V} \quad . \quad (1.177)$$

Dies ergibt sich, da auch gilt

$$\delta W = -dE_r = -\frac{\partial E_r}{\partial V} dV \quad . \quad (1.178)$$

Somit ist p_r die zum Volumen V konjugierte Kraft. Falls das Volumen quasistatisch geändert wird, verbleibt das System stets im inneren Gleichgewicht, so daß sein Druck einen wohldefinierten Mittelwert \bar{p} besitzt. Die vom System geleistete makroskopische Arbeit bei quasistatischen Veränderungen des Volumens ist dann durch den mittleren Druck bestimmt

$$\delta W = \bar{p} dV \quad . \quad (1.179)$$

Im Systemzustand r hängt im allgemeinen die Arbeit δW_r und der zugehörige Druck p davon ab, wie das Volumen verändert wird. Ist z.B. das System in einem Quader eingeschlossen, so kann die Arbeit δW_r davon abhängen, welche der Wände bewegt wird, weil der Druck auf die verschiedenen Wände nicht gleich sein muß. Betrachtet man die infinitesimale vom System beim Übergang von i nach f geleistete Arbeit δW , so ist im allgemeinen $\delta W = \sum \bar{X}_\alpha dx_\alpha$ keine Differenz zwischen zwei Größen, die sich auf benachbarte Makrozustände beziehen. Anders als die Energie ist die geleistete Arbeit keine Zustandsgröße des Systems. Vielmehr ist δW typischerweise davon abhängig, welcher Prozeß i und f verbindet. Die Arbeit δW ist somit im allgemeinen ein nichtexaktes Differential. Die gesamte Arbeit, die vom System beim Übergang aus irgendeinem Makrozustand i in irgendeinen Makrozustand f geleistet wird, ist

$$W_{if} = \int_i^f \delta W \quad . \quad (1.180)$$

Der Wert dieses Integrals hängt im allgemeinen vom speziellen Prozeß ab, den das System zwischen irgendeinem Makrozustand i und einem anderen Zustand f durchläuft.

In infinitesimaler Form schreibt man den 1. Hauptsatz oft als

$$dE = -\delta W + \delta Q \quad . \quad (1.181)$$

Jetzt betrachten wir besonders einen Kreisprozeß. Ein solcher Prozeß führt von einem Gleichgewichtszustand a über andere Zustände wieder zurück zu a . Jede Zustandsgröße hat im Zustand a einen eindeutigen Wert. Ihre Gesamtänderung bei einem Kreisprozeß ist daher null. So gilt für die Energie bei einem Kreisprozeß

$$\oint dE = 0 \quad . \quad (1.182)$$

Dagegen gilt für die aufgenommene Wärme und für die geleistete Arbeit im allgemeinen bei einem Kreisprozeß

$$\oint \delta Q \neq 0 \quad , \quad (1.183)$$

$$\oint \delta W \neq 0 \quad . \quad (1.184)$$

W und Q sind keine Zustandsgrößen.

2 Ideales Gas und Entropie

2.1 Thermische Wechselwirkung zwischen makroskopischen Systemen

Wir betrachten zwei makroskopische Systeme A und A' und deren thermische Wechselwirkung. Die Energien dieser Systeme seien E und E' . Die Anzahl der Zustände zwischen E und $E + \delta E$ sei $\Omega(E)$; gleiches gilt für das System A' .

Die Annahme der thermischen Isolation beider Systeme muß aufgegeben werden, da sonst kein Energieaustausch stattfindet. Das zusammengesetzte System bezeichnen wir mit

$$A^{(0)} \equiv A + A' \quad . \quad (2.1)$$

Für das zusammengesetzte System gelte der Energieerhaltungssatz, und wir nehmen ein additives Verhalten der Energien an

$$E^{(0)} = E + E' = \text{const.} \quad (2.2)$$

So kann beispielsweise stets der Hamilton-Operator des zusammengesetzten Systems geschrieben werden als

$$H^{(0)} = H + H' + H^{\text{int}} \quad . \quad (2.3)$$

Dabei hängt H nur von den Variablen, die A beschreiben, ab; H' nur von denen, die A' beschreiben. Der Wechselwirkungsteil H^{int} hängt von den Variablen beider Systeme ab. Es wird angenommen, daß aufgrund dieser schwachen Wechselwirkung H^{int} vernachlässigbar klein ist gegenüber H und H' . Ferner wird angenommen, daß die Systeme A und A' im Gleichgewicht miteinander sind. Aufgrund der Verknüpfung der Energien E und E' durch

$$E' = E^{(0)} - E \quad (2.4)$$

ist die Anzahl der dem Gesamtsystem $A^{(0)}$ zugänglichen Zustände $\Omega^{(0)}(E)$ eine Funktion eines einzigen Parameters E . Das grundlegende Postulat fordert, daß ein System im Gleichgewicht gleichwahrscheinlich in seinen zugänglichen Zuständen angetroffen wird. Es sei $P(E)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das System so vorgefunden wird, daß A eine Energie zwischen E und $E + \delta E$ besitzt. Dann muß aufgrund des grundlegenden Postulates gelten

$$P(E) = C \Omega^{(0)}(E) \quad , \quad (2.5)$$

wobei C eine Proportionalitätskonstante ist. Genauer kann $P(E)$ geschrieben werden als

$$P(E) = \frac{\Omega^{(0)}(E)}{\Omega_{\text{tot}}^{(0)}} \quad (2.6)$$

mit

$$\Omega_{\text{tot}}^{(0)} = \sum_E \Omega^{(0)}(E) \quad (2.7)$$

und daher

$$C^{-1} = \Omega_{\text{tot}}^{(0)} \quad . \quad (2.8)$$

Ferner ist offensichtlich bezüglich des Systems A'

$$\Omega'(E') = \Omega'(E^{(0)} - E) \quad . \quad (2.9)$$

Jeder mögliche Zustand von A kann mit jedem möglichen Zustand von A' zu verschiedenen Zuständen von $A^{(0)}$ kombiniert werden. Die Zahl der Zustände des Gesamtsystems ist multiplikativ aus denen von A und A' zu ermitteln,

$$\Omega^{(0)}(E) = \Omega(E) \Omega'(E^{(0)} - E) \quad . \quad (2.10)$$

Damit ergibt sich weiter

$$P(E) = C \Omega(E) \Omega'(E^{(0)} - E) \quad . \quad (2.11)$$

Nun soll die Abhängigkeit von $P(E)$ von der Energie E untersucht werden. Da A und A' Systeme mit sehr vielen Freiheitsgraden sind, wissen wir, daß $\Omega(E)$ und $\Omega'(E')$ extrem rasch wachsende Funktionen ihrer Argumente sind. Mit zunehmender Energie E nimmt $\Omega(E)$ extrem schnell zu, gleichermaßen nimmt $\Omega'(E^{(0)} - E)$ extrem schnell ab. Das Produkt beider Funktionen zeigt ein sehr scharf ausgeprägtes Maximum. Um die Lage des Maximums von $P(E)$ zu bestimmen, oder – was gleichwertig ist – die von $\ln(P(E))$, muß der Wert $E = \tilde{E}$ bestimmt werden, für den gilt

$$\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial E} = 0 \quad . \quad (2.12)$$

Nun gilt

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E') \quad (2.13)$$

mit $E' = E^{(0)} - E$. Die Maximumsbedingung lautet dann

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} (-1) = 0 \quad (2.14)$$

oder

$$\beta(\tilde{E}) = \beta'(\tilde{E}') \quad . \quad (2.15)$$

Hierbei haben wir die Abkürzung

$$\beta(E) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad (2.16)$$

eingeführt. β hat die Dimension einer reziproken Energie. Wir führen einen dimensionslosen Parameter T durch die Definition

$$kT \equiv \frac{1}{\beta} \quad (2.17)$$

ein. Dabei ist k die bereits erwähnte Boltzmann-Konstante mit der Dimension einer Energie. Wir können dann auch schreiben

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad , \quad (2.18)$$

wobei die Abkürzung

$$S = k \ln \Omega \quad (2.19)$$

eingeführt wurde. Die Größe S ist die Entropie. Die Bedingung für das Maximum der Wahrscheinlichkeit $P(E)$ ist durch die Bedingung

$$S + S' = \text{maximum} \quad (2.20)$$

ersetzbar. Die Gesamtentropie wird maximal. Nach (2.15) impliziert dies die Bedingung

$$T = T' \quad . \quad (2.21)$$

2.2 Druck

Bevor wir uns weiter ausführlich mit den Eigenschaften der Entropie beschäftigen, führen wir zunächst als weitere makroskopische Größe den Druck ein. Als Beispiel betrachten wir ein Gas in einem zylindrischen Gefäß mit einem beweglichen Kolben. Der veränderliche äußere Parameter ist die Position $x_1 = L$ des Kolbens. Das Gas übt eine Kraft K auf den Kolben aus. Dies ist eine gewöhnliche mechanische Kraft. Bei einer Verschiebung des Kolbens um dx leistet das Gas die Arbeit

$$\delta W = K dx = \frac{K}{F} dV = p dx \quad . \quad (2.22)$$

Dabei ist F die Fläche des Kolbens, und es ist $dV = F dx$. Das Verhältnis K/F wird in der Mechanik als Druck definiert. Auch das Volumen V kann an Stelle von x als äußerer Parameter betrachtet werden. Der Vergleich mit

$$\delta W = \sum_{i=1}^n \mathcal{X}_i dx_i \quad (2.23)$$

mit

$$\mathcal{X}_i = - \frac{\overline{\partial E_r(x_1, \dots, x_n)}}{\partial x_i} \quad (2.24)$$

zeigt, daß wir den Druck ausdrücken können durch

$$P = - \frac{\overline{\partial E_r(V)}}{\partial V} \quad (2.25)$$

Dies entspricht der mikroskopischen Definition des Druckes. Die Beziehung $dW = P dV$ gilt für beliebige Volumenänderungen. Wir wollen jetzt einen einfachen Ausdruck für den Druck eines idealen Gases ableiten. Dabei gehen wir aus von einer quantenmechanischen Behandlung. Der veränderliche äußere Parameter sei wieder $x_1 = L_1$. Der mikroskopische Zustand r für N Gasteilchen ist durch

$$r = (n_1, \dots, n_{3N}) \quad (2.26)$$

definiert. Wir führen den Zählerindex $\nu = 1, \dots, N$ für die Teilchenzahl und $j = 1, 2, 3$ für die kartesischen Komponenten ein. Der Impuls

$$\vec{p}_\nu = (p_{3\nu-2}, p_{3\nu-1}, p_{3\nu}) \quad (2.27)$$

des ν -ten Teilchens hat die kartesischen Komponenten

$$p_{3\nu+j-3} = \frac{\pi \hbar}{L_j} n_{3\nu+j-3} \quad (2.28)$$

Hierbei gehen wir von einem quaderförmigen Volumen aus mit $V = L_1 L_2 L_3$. Der Energieeigenwert des Zustandes ist

$$E_r = \sum_{\nu=1}^N \frac{\vec{p}_\nu^2}{2m} = \sum_{\nu=1}^N \sum_{j=1}^3 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L_j^2} n_{3\nu+j-3}^2 \quad (2.29)$$

Es wird angenommen, daß die Volumenänderung quasistatisch erfolgt. Daher sind Änderungen in den Quantenzahlen $r \rightarrow r'$ zu vernachlässigen. Jedoch wächst der Impuls mit abnehmenden L_1 . Bei einer quasistatischen Änderung von $x_1 = L_1$ gilt

$$dW = - \frac{\overline{\partial E_r}}{\partial L_1} dL_1 = \frac{2}{L_1} \sum_{\nu=1}^N \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L_1^2} n_{3\nu-2}^2 dL_1 \quad (2.30)$$

Im Gleichgewicht sind alle möglichen Zustände gleichwahrscheinlich. Dies gilt auch für alle Impulsrichtungen. Daraus folgt, daß die mittlere kinetische Energie der Bewegung für alle drei Raumrichtungen gleich ist, also

$$\overline{\sum_{\nu=1}^N \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L_1^2} n_{3\nu-2}^2} = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \overline{\sum_{\nu=1}^N \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L_1^2} n_{3\nu+j-3}^2} = \frac{1}{3} \overline{E_r} = \frac{E}{3} \quad (2.31)$$

Diese Mittelung impliziert, daß sich nach jeder Verschiebung des Kolbens wieder ein neuer Gleichgewichtszustand einstellt. Schließlich erhalten wir

$$dW = \frac{2}{L_1} \frac{E}{3} dL_1 = \frac{2}{3} \frac{E}{V} dV \quad . \quad (2.32)$$

Vergleichen wir dies mit $dW = P dV$, so resultiert

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (2.33)$$

für das ideale Gas. Bei einer Betrachtungsweise im Rahmen der klassischen Mechanik können wir die gleiche Gesetzmäßigkeit deduzieren.

2.3 Reversible Prozesse

Bei der Diskussion des idealen Gases hatten wir gefunden, daß gilt

$$\Omega(E) \sim E^{\frac{3}{2}N} \quad . \quad (2.34)$$

Mit der Zahl der Freiheitsgrade $f = 3N$ lautet dies

$$\Omega(E) \sim E^{\frac{f}{2}} \quad . \quad (2.35)$$

Allgemeiner gilt

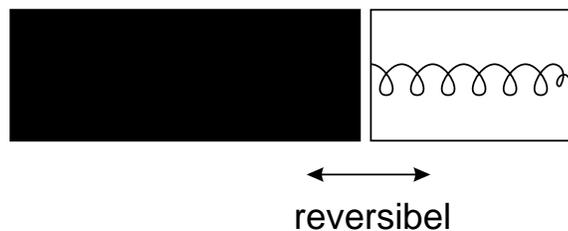
$$\Omega(E) \sim E^{\gamma f} \quad , \quad (2.36)$$

wobei γ eine Zahl der Größenordnung 1 ist. Wir untersuchen die adiabatische, quasistatische Expansion eines Gases, also einen Prozeß mit

$$dQ = 0 \quad , \quad (2.37)$$

$$dW = p dV \quad . \quad (2.38)$$

Die erste Bedingung bedeutet adiabatisch, die zweite quasistatisch. Als physikalisch reversiblen Prozeß betrachten wir ein Gas in einem Kolben, wobei die bei der Expansion geleistete Arbeit an der Kolbenwand in einer Feder gespeichert wird.



Zum abgeschlossenen System gehöre eine Feder, die die bei der Expansion geleistete Arbeit speichert. Diese gespeicherte Arbeit kann später dazu verwendet werden, das Gas wieder zu

komprimieren, also den Prozeß umzukehren. Wir betrachten eine Expansion vom Anfangszustand a zum Endzustand b . Dabei sind die Gleichgewichtszustände a und b durch

$$E_a, V_a, N \longrightarrow E_b, V_b, N \quad (2.39)$$

festgelegt. Auch alle Zwischenzustände seien Gleichgewichtszustände. Für ein ideales Gas berechnen wir die Anzahl der zugänglichen Zustände im Anfangs- und Endzustand, also Ω_a und Ω_b . Wir gehen aus von

$$\ln \Omega(E, V) = \frac{3N}{2} \ln E + N \ln V + \ln c \quad . \quad (2.40)$$

Zum abgeschlossenen System gehört auch noch die Feder. Eine eindimensionale Feder hat jedoch nur einen Freiheitsgrad, der bei der Berechnung von Ω gegenüber $f = 3N$ Freiheitsgraden der N Atome zu vernachlässigen ist. Aufgrund des 1. Hauptsatzes ist die Energieänderung

$$dE = \delta Q - \delta W = -\delta W = -p dV = -\frac{2}{3} \frac{E}{V} dV \quad . \quad (2.41)$$

Daraus resultiert für die Änderung von $\ln \Omega$

$$\begin{aligned} \ln \Omega(E + dE, V + dV) &= \frac{3N}{2} \ln(E + dE) + N \ln(V + dV) + \ln c \\ &= \frac{3N}{2} \ln \left[E \left(1 + \frac{dE}{E} \right) \right] \\ &\quad + N \ln \left[V \left(1 + \frac{dV}{V} \right) \right] + \ln c \\ &= \frac{3N}{2} \ln E + \frac{3N}{2} \ln \left(1 + \frac{dE}{E} \right) + N \ln V \\ &\quad + N \ln \left(1 + \frac{dV}{V} \right) + \ln c \\ &= \ln \Omega(E, V) + \frac{3N}{2} \ln \left(1 + \frac{dE}{E} \right) \\ &\quad + N \ln \left(1 + \frac{dV}{V} \right) \quad . \end{aligned} \quad (2.42)$$

Bei der Entwicklung nach Potenzen von $\frac{dV}{V}$ heben sich die linearen Terme auf

$$\ln \Omega(E + dE, V + dV) = \ln \Omega(E, V) + \mathcal{O} \left(\frac{dV^2}{V^2} \right) \quad . \quad (2.43)$$

Daraus resultiert

$$\frac{d \ln \Omega}{dV} = \lim_{dV \rightarrow 0} \frac{\ln \Omega(E + dE, V + dV) - \ln \Omega(E, V)}{dV} = 0 \quad . \quad (2.44)$$

Dies bedeutet, daß Ω bei der quasistatischen und adiabatischen Volumenänderung um dV konstant ist. Dies gilt für jeden beliebigen Teilabschnitt dV eines Prozesses $a \rightarrow b$, so daß gilt

$$\Omega_b = \Omega_a \quad (2.45)$$

Die quasistatische und adiabatische Kompression und Expansion sind also reversibel.

Wir betrachten generell einen Prozeß, der von einem Gleichgewichtszustand a zu einem anderen Gleichgewichtszustand b führt. Anfangs- und Endzustand werden dann durch ein Ensemble mit Ω_a und Ω_b gleichwahrscheinlichen Mikrozuständen beschrieben. Wir nennen den Prozeß reversibel falls gilt

$$\Omega_b = \Omega_a \quad (2.46)$$

und irreversibel falls gilt

$$\Omega_b > \Omega_a \quad . \quad (2.47)$$

Ein reversibler Prozeß kann im abgeschlossenen System auch in umgekehrter Richtung ablaufen.

2.4 Weitere Betrachtungen zur Entropie

Bei der Ableitung der Entropie hatten wir uns mit wechselwirkenden Systemen befaßt. Wir betrachten erneut den Ausdruck

$$P(E) = \frac{\Omega(E) \Omega' (E^{(0)} - E)}{\Omega^{(0)}(E)} \quad . \quad (2.48)$$

Bezüglich der Zustandssumme gehen wir jetzt aus von der Relation

$$\Omega(E) = cE^{\gamma f} \quad . \quad (2.49)$$

Somit erhalten wir

$$\ln P(E) = \gamma f \ln E + \gamma f' \ln (E^{(0)} - E) + const \quad . \quad (2.50)$$

Für das Maximum dieser Verteilung gilt

$$\frac{d \ln P(E)}{dE} = \frac{\gamma f}{E} - \frac{\gamma f'}{E^{(0)} - E} = 0 \quad . \quad (2.51)$$

Für die Stelle $E = \tilde{E}$ des Maximums haben wir

$$\frac{\tilde{E}}{f} = \frac{E^{(0)} - \tilde{E}}{f'} = \frac{\tilde{E}'}{f'} \quad . \quad (2.52)$$

Wir entwickeln $\ln P(E)$ in einer Taylorreihe

$$\ln P(E) = \ln P(\tilde{E}) - \frac{(E - \tilde{E})^2}{2\Delta E^2} \pm \dots \quad (2.53)$$

Die Größe ΔE ist durch die zweite Ableitung von $\ln P(E)$ bestimmt

$$\frac{1}{\Delta E^2} = - \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} + \frac{\partial^2 \ln \Omega'}{\partial E'^2} \right)_{E=\tilde{E}} \quad (2.54)$$

$$= \frac{\gamma f}{\tilde{E}^2} + \frac{\gamma f'}{\tilde{E}'^2} \quad . \quad (2.55)$$

Aus (2.53) erhalten wir

$$P(E) = P(\tilde{E}) \exp \left\{ - \frac{(E - \tilde{E})^2}{2 \Delta E^2} \right\} \quad . \quad (2.56)$$

Hieraus erkennt man, daß die Stelle des Maximums \tilde{E} zugleich der Mittelwert ist. Mit der Abschätzung

$$\Delta E = \left(\frac{\gamma f}{\tilde{E}^2} + \frac{\gamma f'}{\tilde{E}'^2} \right)^{-\frac{1}{2}} < \frac{\tilde{E}}{\sqrt{\gamma f}} \quad (2.57)$$

ersehen wir, daß für ein Vielteilchensystem die relative Breite außerordentlich scharf ist. Mit $f \sim 10^{24}$ haben wir

$$\frac{\Delta E}{\tilde{E}} < \frac{1}{\sqrt{\gamma f}} \sim 10^{-12} \quad . \quad (2.58)$$

Dies impliziert, daß fast alle der

$$\Omega \Omega' = \Omega^{(0)} P(E) \quad (2.59)$$

Mikrozustände bei $E = \tilde{E}$ liegen. Daher ist im Gleichgewicht $E = \tilde{E}$ und ferner

$$\ln(\Omega \Omega') = \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E^{(0)} - E) = \text{maximal} \quad . \quad (2.60)$$

Mit (2.49) folgt hieraus

$$\frac{\tilde{E}}{f} = \frac{\tilde{E}'}{f'} \quad . \quad (2.61)$$

Dies ist die Gleichgewichtsbedingung bei Wärmeaustausch. Die Energie teilt sich durch den Wärmeaustausch so auf, daß die Anzahl der möglichen Zustände maximal ist. Bei dieser Aufteilung ist die Energie pro Freiheitsgrad in beiden Teilsystemen gleich. Es galt $S = k \ln \Omega$ und $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$. Wir haben ferner definiert

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad . \quad (2.62)$$

Somit haben wir

$$\frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad . \quad (2.63)$$

Dies führt auf

$$\frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln c E^{\gamma f}}{\partial E} = \frac{\partial \ln c}{\partial E} + \gamma f \frac{\partial \ln E}{\partial E} = \frac{\gamma f}{E} \quad . \quad (2.64)$$

Damit resultiert schließlich

$$kT = \frac{E}{\gamma f} \quad . \quad (2.65)$$

Bis auf die Boltzmann-Konstante k und den numerischen Faktor γ ist die Temperatur gleich der Energie pro Freiheitsgrad. Es wäre durchaus auch naheliegend $k = 1$ zu setzen und daher die Temperatur in Joule zu messen. Dieses Verfahren wird insbesondere in der Kernphysik angewandt.

Die Entropie für zwei Teilsysteme ist eine additive Größe. Mit

$$\Omega^{(0)} = \Omega \Omega' \quad (2.66)$$

folgt

$$S^{(0)} = k \ln \Omega^{(0)} = k \ln(\Omega \Omega') = k(\ln \Omega + \ln \Omega') = S + S' \quad . \quad (2.67)$$

Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung des Systems. Vollkommene Ordnung besteht darin, daß es einen möglichen Mikrozustand des Systems gibt mit $\Omega = 1$. Dies bedeutet $S = 0$. Je mehr Mikrozustände Ω zugänglich sind, umso ungeordneter ist der Gleichgewichtszustand, denn im Gleichgewichtszustand sind alle Ω Zustände gleichberechtigt vertreten.

Die Definitionen von Entropie S und Temperatur T setzen ein Vielteilchensystem im Gleichgewicht voraus.

2.5 Die Abhängigkeit der Zustandsdichte von äußeren Parametern

Wir wollen nun zeigen, daß gilt

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = \beta \bar{X} \quad (2.68)$$

wobei \bar{X} der Mittelwert der zu dem äußeren Parameter x konjugierten Kraft ist. Hierbei ist

$$\bar{X} = -\frac{\overline{\partial E_r}}{\partial x} \quad . \quad (2.69)$$

Die Kennzeichnung als Mittelwert bei den generalisierten Kräften wird oft weggelassen, d.h.

$$\bar{X} = X \quad . \quad (2.70)$$

Mit der Zustandssumme

$$\Omega(E, x) = \Omega(E, x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{r: E - \delta E \leq E_r(x) \leq E} 1 \quad (2.71)$$

folgt für die partielle Ableitung nach x_1

$$\frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial x_1} = \frac{\ln \Omega(E, x_1 + dx_1, x_2, \dots, x_n) - \ln \Omega(E, x_1, x_2, \dots, x_n)}{dx_1} \quad (2.72)$$

Zur Auswertung benötigen wir

$$\Omega(E, x_1 + dx_1, \dots, x_n) = \sum_{r: E - \delta E \leq E_r(x_1 + dx_1, x_2, \dots, x_n) \leq E} 1 = \sum_{r: E - \delta E \leq E_r(x) + dE_r} 1 \quad (2.73)$$

dE_r gibt dabei an, wie sich die Energie E_r beim Übergang von x_1 nach $x_1 + dx_1$ ändert,

$$dE_r = \frac{\partial E_r(x)}{\partial x_1} dx_1 \quad (2.74)$$

dE_r kann positiv oder negativ sein. Werden in das Intervall δE gleich viele Zustände r hineingeschoben wie hinausgeschoben, dann ändert sich Ω nicht. Es kommt nur auf die mittlere Verschiebung an. Wir ersetzen daher dE_r durch $\overline{dE_r}$. Wir haben somit

$$\begin{aligned} \Omega(E, x_1 + dx_1, \dots, x_n) &= \sum_{r: E - \delta E \leq E_r(x) + \overline{dE_r} \leq E} 1 = \sum_{r: E - \overline{dE_r} \leq E_r(x) \leq E - \overline{dE_r}} 1 \\ &= \Omega(E - \overline{dE_r}, x_1, \dots, x_n) \quad (2.75) \end{aligned}$$

Jetzt gilt der Zusammenhang

$$\overline{dE_r} = \frac{d\overline{E_r}(x)}{dx_1} dx_1 = -X_1 dx_1 \quad (2.76)$$

Somit haben wir

$$dx_1 = -\frac{\overline{dE_r}}{X_1} \quad (2.77)$$

Dies setzen wir in (2.75) und (2.72) ein. Es resultiert

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial x_1} &= -\frac{\ln \Omega(E - \overline{dE_r}, x) - \ln \Omega(E, x)}{\overline{dE_r}/X_1} \\ &= \frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial E} X_1 = \beta X_1 \quad (2.78) \end{aligned}$$

Somit können wir die verallgemeinerten Kräfte auch schreiben als

$$X_i = kT \frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial x_i} \quad (2.79)$$

2.6 Wechselwirkende Systeme im Gleichgewicht

Wir betrachten einen quasistatischen Prozeß, in dem ein System A durch Wechselwirkung mit dem System A' von einem Gleichgewichtszustand $(\bar{E}, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n)$ in einen infinitesimal benachbarten Gleichgewichtszustand $(\bar{E} + d\bar{E}, \bar{x}_1 + d\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n + d\bar{x}_n)$ gebracht wird. Wir untersuchen, wie sich die Zahl der dem System A zugänglichen Zustände ändert. Mit $\Omega = \Omega(E, x_1, \dots, x_n)$ folgt

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} d\bar{E} + \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} d\bar{x}_\alpha \quad . \quad (2.80)$$

Mit $\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_i} = \beta \bar{x}_i$ wird daraus

$$d \ln \Omega = \beta \left(d\bar{E} + \sum_{\alpha} \bar{X}_\alpha d\bar{x}_\alpha \right) \quad . \quad (2.81)$$

Der letzte Term ist gerade die makroskopische Arbeit δW . Somit haben wir

$$d \ln \Omega = \beta(d\bar{E} + \delta W) = \beta \delta Q \quad . \quad (2.82)$$

Diese grundlegende Beziehung gilt für jeden infinitesimalen quasistatischen Prozeß. Mit $kT = \frac{1}{\beta}$ und $S = k \ln \Omega$ folgt daraus

$$\delta Q = T dS = d\bar{E} + \delta W \quad (2.83)$$

oder

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad . \quad (2.84)$$

Im speziellen Fall des thermisch isolierten Systems, d.h. wenn der Prozeß adiabatisch ist, ist die aufgenommene Wärmemenge $\delta Q = 0$. Dies bedingt $dS = 0$. Falls sich die äußeren Parameter in einem thermisch isolierten System quasistatisch verändern, so gilt stets $\Delta S = 0$.

In (2.84) ist δQ kein vollständiges Differential. Hingegen ist dS ein vollständiges Differential. Die Entropie ist für jeden Makrozustand eine charakteristische Funktion, und dS ist die Differenz zweier Werte der Entropie für benachbarte Makrozustände. Falls die Multiplikation mit einem Faktor aus einem nichtexaktem Differential ein vollständiges macht, heißt dieser Faktor ein integrierender Faktor für das nichtexakte Differential. T^{-1} ist also ein integrierender Faktor für δQ .

Wir betrachten nun Gleichgewichtsbedingungen. Es wird das Gleichgewicht zwischen zwei Systemen A und A' betrachtet. Die äußeren Parameter seien die Volumina V und V' . Es ist

$$E + E' = E^{(0)} = const \quad , \quad (2.85)$$

$$V + V' = V^{(0)} = const \quad . \quad (2.86)$$

Die Anzahl der dem zusammengesetzten System $A^{(0)}$ zugänglichen Zustände ist gegeben durch

$$\Omega^{(0)}(E^{(0)}, V^{(0)}) = \Omega(E, V) \Omega'(E', V') \quad . \quad (2.87)$$

Für den Logarithmus folgt

$$\ln \Omega^{(0)} = \ln \Omega + \ln \Omega' \quad (2.88)$$

oder

$$S^{(0)} = S + S' \quad . \quad (2.89)$$

Das Maximum von $\Omega^{(0)}$ oder $S^{(0)}$ ist durch die Bedingung

$$d \ln \Omega^{(0)} = d (\ln \Omega + \ln \Omega') = 0 \quad (2.90)$$

bestimmt. Für beliebige dE und dV gilt

$$\begin{aligned} d \ln \Omega &= \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dE + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} dV \\ &= \beta dE + \beta \bar{p} dV \quad . \end{aligned} \quad (2.91)$$

Hierbei haben wir benutzt $\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = \beta \bar{X}$ mit $\bar{X} = p$ und $x = V$. Analog folgt für A'

$$d \ln \Omega' = \beta' dE' + \beta' \bar{p}' dV' = -\beta' dE - \beta' \bar{p}' dV \quad , \quad (2.92)$$

da gilt $dE' = -dE$ und $dV' = -dV$. Damit wird aus (2.90)

$$(\beta - \beta') dE + (\beta \bar{p} - \beta' \bar{p}') dV = 0 \quad . \quad (2.93)$$

Dies muß für beliebige Werte von dE und dV erfüllt sein. Durch Koeffizientenvergleich resultiert

$$\beta - \beta' = 0 \quad , \quad (2.94)$$

$$\beta \bar{p} - \beta' \bar{p}' = 0 \quad . \quad (2.95)$$

oder

$$\beta = \beta' \quad , \quad (2.96)$$

$$\bar{p} = \bar{p}' \quad . \quad (2.97)$$

Die Temperaturen der Systeme sind im thermischen Gleichgewicht. Die mittleren Drücke sind im mechanischen Gleichgewicht.

2.7 Hauptsätze

Wir wenden uns nun dem 2. Hauptsatz der statistischen Physik zu. Der 2. Hauptsatz besteht aus zwei Teilen, wobei wir den 2. Teil bereits behandelt haben. Dieser 2. Teil lautet: Jedem Makrozustand eines Gleichgewichtssystems kann eine Größe S , die Entropie, zugeordnet werden. Wenn das System nicht abgeschlossen ist und einen quasistatischen infinitesimalen Prozeß durchläuft und dabei die Wärmemenge δQ aufnimmt, so gilt

$$dS = \frac{\delta Q}{T} . \quad (2.98)$$

Die absolute Temperatur T ist eine charakteristische Größe für den Makrozustand eines Gleichgewichtssystems.

Wir betrachten nun die Annäherung an das thermische Gleichgewicht von zwei Systemen. Wir hatten schon betont, daß das Maximum von $P(E)$ an der Stelle $E = \tilde{E}$ extrem scharf ist. Daher ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im Gleichgewicht bei thermischem Kontakt der Systeme A und A' die Energie E von A ganz in der Nähe von \tilde{E} und die von A' ganz in der Nähe von $\tilde{E}' = E^{(0)} - \tilde{E}$ ist, außerordentlich groß. Die zugehörigen mittleren Energien der Systeme im thermischen Kontakt entsprechen diesen Energien

$$\bar{E} = \tilde{E} , \quad (2.99)$$

$$\bar{E}' = \tilde{E}' . \quad (2.100)$$

Jetzt seien A und A' anfänglich getrennt im Gleichgewicht und voneinander isoliert. Ihre Energien sind E_i und E'_i . Der Kontakt werde so hergestellt, daß die Energie ausgetauscht werden kann. Die Zustände beider Systeme werden sich so ändern bis schließlich die mittleren Energien \bar{E}_f und \bar{E}'_f angenommen werden. Die folgt der Forderung, daß die Wahrscheinlichkeit $P(E)$ maximal wird, und es ist

$$\bar{E}_f = \tilde{E}_f , \quad (2.101)$$

$$\bar{E}'_f = \tilde{E}'_f . \quad (2.102)$$

Das Maximum von $P(E)$ bedingt

$$\beta_f = \beta'_f . \quad (2.103)$$

Es war

$$\ln P(E) = \ln c + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E') . \quad (2.104)$$

Bei Gleichverteilung ist die Wahrscheinlichkeit des Endzustandes maximal und dadurch, daß sich die Zahl der Zustände erhöht, niemals kleiner als die Ausgangswahrscheinlichkeit. Mit (2.104) und $S = k \ln \Omega$ können wir dies schreiben als

$$S(\bar{E}_f) + S'(\bar{E}'_f) \geq S(\bar{E}_i) + S'(\bar{E}'_i) . \quad (2.105)$$

Während des Energieaustausches zwischen A und A' bleibt die Gesamtenergie stets erhalten. Somit gilt

$$\bar{E}_f + \bar{E}'_f = \bar{E}_i + \bar{E}'_i \quad . \quad (2.106)$$

Die Entropieänderungen der Systeme sind

$$\Delta S = S(\bar{E}_f) - S(\bar{E}_i) \quad , \quad (2.107)$$

$$\Delta S' = S'(\bar{E}'_f) - S'(\bar{E}'_i) \quad . \quad (2.108)$$

Aus (2.105) wird damit

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0 \quad . \quad (2.109)$$

Zusammenfassend erhalten wir damit den ersten Teil des zweiten Hauptsatzes: In jedem Prozeß, der in einem thermisch isolierten System abläuft und von einem makroskopischen Gleichgewichtszustand ausgehend in einem solchen endet, kann die Entropiedifferenz nicht negativ sein.

$$\Delta S \geq 0 \quad . \quad (2.110)$$

$\Delta S = 0$ gilt für reversible Prozesse.

Wir wenden uns jetzt dem 3. Hauptsatz zu. Quantenmechanische Systeme haben üblicherweise genau einen Zustand mit der niedrigst möglichen Energie. Dies ist der Grundzustand des Systems. Dieser Zustand ist vom ersten angeregten Zustand durch eine endliche Energielücke $E_1 - E_0$ getrennt. Für geeignete Werte von E und δE gilt dann

$$\Omega(E) = 1 \quad (2.111)$$

für

$$E - \delta E \leq E_0 \leq E < E_1 \quad . \quad (2.112)$$

Somit folgt

$$S(E) = k \ln \Omega(E) \xrightarrow{E \rightarrow E_0} 0 \quad . \quad (2.113)$$

Im Gegensatz hierzu hatten wir bisher immer Systeme und Energien betrachtet, für die sehr viele Zustände im δE -Intervall liegen. Bei diesen niedrigen Energien gilt

$$\Omega(E) \sim (E - E_0)^{\gamma_f} \quad . \quad (2.114)$$

Daraus resultiert

$$\frac{1}{T} = k \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim \frac{\gamma f}{E - E_0} \xrightarrow{E \rightarrow E_0} \infty \quad . \quad (2.115)$$

$\Omega(E) = 1$ für $E \rightarrow E_0$. Also folgt $\frac{1}{T} \rightarrow \infty$ für $E \rightarrow E_0$. Für $T \rightarrow 0$ geht auch die Entropie $S \rightarrow 0$.

$$S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad . \quad (2.116)$$

Dies wird das Nernstsche Theorem genannt.

Experimentell läßt sich $T = 0$ nicht exakt erreichen. Der derzeitige Weltrekord liegt bei einigen Nanokelvin. In vielen makroskopischen praktischen Anwendungen wird man etwa $T \simeq 10^{-3}$ K als gleichwertig zu $T \rightarrow 0$ behandeln. Bei solchen Temperaturen befinden sich in der Regel Festkörper im Grundzustand. Dies gilt beispielsweise aber nicht unbedingt für die Ausrichtung von Spins in Atomkernen. Für diese Kernspins kann eine Temperatur von 10^{-3} K noch eine sehr hohe Temperatur sein, bei der alle möglichen Spinzustände zugänglich sind. Für N Kerne mit Spin $\frac{1}{2}$ bedeutet dies, daß alle $\Omega_0 = 2^N$ Spineinstellungen gleichwahrscheinlich sind. In diesem Fall geht die Entropie für kleine Temperaturen gegen den Wert

$$S_0 = k \ln \Omega_0 = Nk \ln 2 \quad . \quad (2.117)$$

Der Wert S_0 hängt nur von der Art der Atomkerne, nicht aber von den anderen Parametern wie zum Beispiel dem Volumen des Systems ab. Damit erhalten wir den dritten Hauptsatz:

Die Entropie eines Gleichgewichtssystems hat die Grenzeigenschaft

$$S \xrightarrow{T \rightarrow 0^+} S_0 \quad . \quad (2.118)$$

Dabei ist S_0 eine von allen Parametern des betrachteten Systems unabhängige Konstante.

Schließlich wenden wir uns noch dem nullten Hauptsatz zu, der zuweilen in den Lehrbüchern aufgeführt wird. Wir betrachten nun drei Systeme A , B und C im Gleichgewicht. Wenn man weiß, daß A und C nach thermischem Kontakt im Gleichgewicht bleiben, so gilt $\beta_A = \beta_C$. Gleiches soll für B und C gelten: $\beta_B = \beta_C$. Dann aber kann man schließen, daß $\beta_A = \beta_B$ gilt, so daß die Systeme A und B ebenfalls im Gleichgewicht bleiben, nachdem sie in thermischen Kontakt gebracht worden sind. Damit lautet der nullte Hauptsatz der Thermodynamik:

Sind zwei Gleichgewichtssysteme mit einem dritten im thermischen Gleichgewicht, so sind sie auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.

2.8 Statistische Berechnung thermodynamischer Größen

Aus der Kenntnis der Anzahl der Zustände $\Omega = \Omega(E, x_1, \dots, x_n)$ eines Systems können zahlreiche makroskopische Größen berechnet werden, die das System im Gleichgewicht charakterisieren. Wir hatten

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} , \quad (2.119)$$

$$\bar{X}_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_i} . \quad (2.120)$$

Diese Beziehungen gestatten es, aus Ω die absolute Temperatur und die mittleren generalisierten Kräfte des Systems zu berechnen. So folgt beispielsweise für $x_i = V$ als zugehörige mittlere generalisierte Kraft der mittlere Druck \bar{p}

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} . \quad (2.121)$$

Mit (2.120) wird die mittlere generalisierte Kraft, die äußeren Parameter und die absolute Temperatur miteinander verbunden. Solche Beziehungen werden Zustandsgleichungen genannt. So ist beispielsweise die Abhängigkeit

$$\bar{p} = \bar{p}(T, V) \quad (2.122)$$

eine Zustandsgleichung.

Für einen quasistatischen Prozeß hatten wir die Entropieänderung

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left(d\bar{E} + \sum_{i=1}^n \bar{X}_i d\bar{x}_i \right) . \quad (2.123)$$

Da aber die Entropie S eine Funktion der Energie und der äußeren Parameter ist, gilt für ihr vollständiges Differential

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) d\bar{E} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right) d\bar{x}_i . \quad (2.124)$$

Ein Koeffizientenvergleich ergibt

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} , \quad (2.125)$$

$$\frac{\bar{X}_i}{T} = \frac{\partial S}{\partial x_i} . \quad (2.126)$$

Dabei sind die Ableitungen an der Stelle $\bar{E} = \tilde{E}$ und $\bar{x}_i = \tilde{x}_i$ zu berechnen, wobei die Tilde den betrachteten Gleichgewichtszustand kennzeichnet. Dies ist identisch mit den früher gefundenen Beziehungen.

Wir erläutern dies am Beispiel des idealen Gases. Für ein ideales Gas bestehend aus N Molekülen in einem Volumen V ist die Größe Ω von der Form

$$\Omega \sim V^N \chi(E) \quad . \quad (2.127)$$

Dabei ist $\chi(E)$ eine von V unabhängige Funktion der Energie E des Gases. Somit gilt

$$\ln \Omega = N \ln V + \ln \chi(E) + \text{const} \quad . \quad (2.128)$$

Daraus ergibt sich somit unmittelbar für den mittleren Druck des idealen Gases

$$\bar{p} = \frac{N}{\beta} \frac{1}{V} = \frac{N}{V} kT \quad (2.129)$$

oder

$$\bar{p} = nkT \quad . \quad (2.130)$$

Dabei ist $n \equiv \frac{N}{V}$ die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit. Dies ist die Zustandsgleichung für ein ideales Gas.

Wir führen die Molzahl ν ein. Damit gilt zusammen mit der Loschmidtschen Zahl L

$$N = \nu L \quad . \quad (2.131)$$

Ferner führen wir die Gaskonstante R ein durch

$$R = k L \quad . \quad (2.132)$$

Damit erhalten wir aus (2.129)

$$\bar{p}V = \nu RT \quad . \quad (2.133)$$

Man beachte, daß weder die Zustandsgleichung noch die Konstante R von der Art der Moleküle abhängt, aus denen das Gas besteht. Mit $\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$ haben wir

$$\beta = \frac{\partial \ln \chi(E)}{\partial E} \quad , \quad (2.134)$$

wobei der Wert der Ableitung an der Stelle $E = \bar{E}$ der mittleren Energie des Gases zu nehmen ist. Die rechte Seite ist eine Funktion von E und nicht von V . Somit ist $\beta = \beta(\bar{E})$ oder

$$\bar{E} = \bar{E}(T) \quad . \quad (2.135)$$

Die mittlere Energie eines idealen Gases hängt nur von der Temperatur ab. Bei festgehaltener Temperatur gilt

$$\bar{p}V = \text{const} \quad . \quad (2.136)$$

Dies ist das Boyle-Mariottesche Gesetz. Die Temperaturskala wird so geeicht, daß am Tripelpunkt des Wassers, bei dem alle drei Phasen, also fest, flüssig und gasförmig, im Gleichgewicht koexistieren können, exakt gilt

$$T = 273.16 \text{ K} \quad . \quad (2.137)$$

Die Celsius-Skala Θ ist durch die Relation

$$\Theta \equiv (T - 273.15)^\circ\text{C} \quad (2.138)$$

definiert. Die Gaskonstante hat den numerischen Wert

$$R = (8.3143 \pm 0.0012) \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad . \quad (2.139)$$

3 Mikrokkanonisches und großkanonisches Ensemble

3.1 Hamilton-Mechanik

In der Lagrange-Mechanik wird der Zustand eines Systems durch die S generalisierten Koordinaten $\vec{q} = (q_1, q_2, \dots, q_s)$ und S generalisierten Geschwindigkeiten $\dot{\vec{q}} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s)$ beschrieben. $S = 3N - k$ ist die Dimension des Konfigurationsraumes für N Teilchen unter k Zwangsbedingungen; $3N$ ist die Zahl der kartesischen Koordinaten. Durch den Übergang von kartesischen zu den generalisierten Koordinaten haben wir die unhandlichen Zwangskräfte eliminiert, welche in der Newton-Mechanik auftraten.

In der Hamilton-Mechanik werden generalisierte Geschwindigkeiten durch generalisierte Impulse ersetzt

$$(\vec{q}, \dot{\vec{q}}, t) \rightarrow (\vec{q}, \vec{p}, t) \quad .$$

\vec{q} und \vec{p} werden als voneinander unabhängige Variable aufgefaßt. Der Übergang wird durch eine Legendre-Transformation vollzogen.

3.1.1 Legendre-Transformation

Eine Legendre-Transformation $f(x) \rightarrow g(u)$ ist definiert durch den Variablenwechsel

$$g(u) = f(x) - ux = f(x) - x \frac{df}{dx} \quad (3.1)$$

mit $u \equiv df/dx$. Daraus folgt $dg/du = -x$. Die Rücktransformation ist eindeutig, wenn $d^2 f/dx^2 \neq 0$, d. h., wenn $u \neq \text{const}$.

Das läßt sich verallgemeinern für eine Funktion zweier Variabler $f(x, y)$ mit dem Differential

$$df = u(x, y) dx + v(x, y) dy \quad (3.2)$$

und

$$u(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y, \quad v(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \quad . \quad (3.3)$$

Dazu betrachten wir x als passive und y als aktive Variable. Die Legendre-Transformation ist dann gegeben durch

$$g(x, v) = f(x, y) - vy = f(x, y) - y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \quad . \quad (3.4)$$

Wir transformieren nun die Lagrange-Funktion,

$$L = L(q_1, \dots, q_s, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_s, t) \quad (3.5)$$

mit den $\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_s$ als aktive Variable, welche durch die generalisierten Impulse

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad , \quad i = 1, \dots, S \quad (3.6)$$

ersetzt werden sollen. Die negative Legendre-Transformierte ist dann nichts anderes als die Hamilton-Funktion

$$H(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s, t) = \sum_{i=1}^S p_i \dot{q}_i - L(q_1, \dots, q_s, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_s, t) \quad . \quad (3.7)$$

3.1.2 Poisson-Klammern

Jede beliebige mechanische Observable ist als Phasenraumfunktion

$$f(\vec{\pi}, t) = f(\vec{q}, \vec{p}, t) \quad (3.8)$$

im $2S$ -dimensionalen Phasenraum darstellbar. Ihre totale zeitliche Ableitung lautet

$$\frac{df}{dt} = \sum_{j=1}^S \left(\frac{\partial f}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial f}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) + \frac{\partial f}{\partial t} \quad . \quad (3.9)$$

Unter Berücksichtigung der kanonischen Gleichungen folgt daraus

$$\frac{df}{dt} = \sum_{j=1}^S \left(\frac{\partial f}{\partial q_j} \frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial f}{\partial p_j} \frac{\partial H}{\partial q_j} \right) + \frac{\partial f}{\partial t} \quad . \quad (3.10)$$

Nun definieren wir die Poisson-Klammer für zwei skalare Funktionen $f(\vec{q}, \vec{p}, t)$ und $g(\vec{q}, \vec{p}, t)$ als

$$\{f, g\}_{q,p} = \sum_{j=1}^S \left(\frac{\partial f}{\partial q_j} \frac{\partial g}{\partial p_j} - \frac{\partial f}{\partial p_j} \frac{\partial g}{\partial q_j} \right) \quad . \quad (3.11)$$

Mit dieser Definition erhalten wir für die Zeitableitung von f die abkürzende Schreibweise

$$\frac{df}{dt} = \{f, H\}_{q,p} + \frac{\partial f}{\partial t} \quad . \quad (3.12)$$

Die Bedeutung dieser Schreibweise liegt darin, daß die Poisson-Klammer von der (\vec{q}, \vec{p}) -Wahl unabhängig ist. Das werden wir weiter unten nachweisen. Zunächst einige wichtige Spezialfälle:

$$\dot{q}_j = \{q_j, H\}_{q,p} \quad , \quad (3.13)$$

$$\dot{p}_j = \{p_j, H\}_{q,p} \quad . \quad (3.14)$$

Die nächsten drei Beziehungen bezeichnet man als fundamentale Poisson-Klammer:

$$\{q_i, q_j\}_{q,p} = 0 \quad , \quad (3.15)$$

$$\{p_i, p_j\}_{q,p} = 0 \quad , \quad (3.16)$$

$$\{q_i, p_j\}_{q,p} = \delta_{ij} \quad . \quad (3.17)$$

Wir begründen (3.17). Dazu setzen wir in (3.11) $f = q_i$ und $g = p_j$ ein

$$\{q_i, p_j\}_{q,p} = \sum_{k=1}^S \left(\frac{\partial q_i}{\partial q_k} \frac{\partial p_j}{\partial p_k} - \frac{\partial q_i}{\partial p_k} \frac{\partial p_j}{\partial q_k} \right) = \sum_{k=1}^S (\delta_{ik} \delta_{jk}) = \delta_{ij} \quad . \quad (3.18)$$

3.1.3 Unabhängigkeit bei kanonischen Transformationen

Nun beweisen wir, daß der Wert der Poisson-Klammer unabhängig von dem Satz kanonischer Koordinaten (\vec{q}, \vec{p}) bzw. (\vec{Q}, \vec{P}) ist.

1. Zunächst zeigen wir, daß für zwei kanonisch konjugierte Variablensätze (\vec{q}, \vec{p}) und (\vec{Q}, \vec{P}) mit $H(\vec{q}, \vec{p}) = \tilde{H}(\vec{Q}, \vec{P})$ und den kanonischen Gleichungen

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad (3.19)$$

sowie

$$\dot{Q}_k = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial P_k}, \quad \dot{P}_k = -\frac{\partial \tilde{H}}{\partial Q_k} \quad (3.20)$$

die fundamentalen Poisson-Klammern unverändert bleiben.

$$\begin{aligned} \{Q_i, Q_j\}_{q,p} &= 0 \quad , \\ \{P_i, P_j\}_{q,p} &= 0 \quad , \\ \{Q_i, P_j\}_{q,p} &= \delta_{ij} \quad . \end{aligned} \quad (3.21)$$

Der Beweis lautet

$$\begin{aligned} \dot{Q}_i &= \frac{d}{dt} Q_i(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{k=1}^S \left(\frac{\partial Q_i}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial Q_i}{\partial p_k} \dot{p}_k \right) = \sum_{k=1}^S \left(\frac{\partial Q_i}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial Q_i}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) \\ &= \sum_{k,l}^S \left[\frac{\partial Q_i}{\partial q_k} \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial Q_l} \frac{\partial Q_l}{\partial p_k} + \frac{\partial \tilde{H}}{\partial P_l} \frac{\partial P_l}{\partial p_k} \right) - \frac{\partial Q_i}{\partial p_k} \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial Q_l} \frac{\partial Q_l}{\partial q_k} + \frac{\partial \tilde{H}}{\partial P_l} \frac{\partial P_l}{\partial q_k} \right) \right] \\ &= \sum_{k,l}^S \left[\frac{\partial \tilde{H}}{\partial Q_l} \left(\frac{\partial Q_i}{\partial q_k} \frac{\partial Q_l}{\partial p_k} - \frac{\partial Q_i}{\partial p_k} \frac{\partial Q_l}{\partial q_k} \right) + \frac{\partial \tilde{H}}{\partial P_l} \left(\frac{\partial Q_i}{\partial q_k} \frac{\partial P_l}{\partial p_k} - \frac{\partial Q_i}{\partial p_k} \frac{\partial P_l}{\partial q_k} \right) \right] \\ &= \sum_l \left[-\dot{P}_l \{Q_i, Q_l\}_{q,p} + \dot{Q}_l \{Q_i, P_l\}_{q,p} \right] \quad . \end{aligned} \quad (3.22)$$

Der Vergleich liefert:

$$\{Q_i, Q_l\}_{q,p} = 0 \quad , \quad (3.23)$$

$$\{Q_i, P_l\}_{q,p} = \delta_{il} \quad . \quad (3.24)$$

Über \dot{P}_l findet man analog die dritte Klammer.

2. Nun seien F und G beliebige Phasenraumfunktionen, dann gilt

$$\begin{aligned}
 \{F, G\}_{q,p} &= \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial F}{\partial q_j} \frac{\partial G}{\partial p_j} - \frac{\partial F}{\partial p_j} \frac{\partial G}{\partial q_j} \right) \\
 &= \sum_{j,l}^s \left[\frac{\partial F}{\partial q_j} \left(\frac{\partial G}{\partial Q_l} \frac{\partial Q_l}{\partial p_j} + \frac{\partial G}{\partial P_l} \frac{\partial P_l}{\partial p_j} \right) - \frac{\partial F}{\partial p_j} \left(\frac{\partial G}{\partial Q_l} \frac{\partial Q_l}{\partial q_j} + \frac{\partial G}{\partial P_l} \frac{\partial P_l}{\partial q_j} \right) \right] \\
 &= \sum_l \left(\frac{\partial G}{\partial Q_l} \{F, Q_l\}_{q,p} + \frac{\partial G}{\partial P_l} \{F, P_l\}_{q,p} \right). \tag{3.25}
 \end{aligned}$$

Setzen wir jetzt $F = Q_k$ und benutzen (3.21), so folgt

$$\{G, Q_k\}_{q,p} = -\frac{\partial G}{\partial P_k}, \tag{3.26}$$

andererseits setzen wir $F = P_l$ und erhalten

$$\{G, P_k\}_{q,p} = +\frac{\partial G}{\partial Q_k}. \tag{3.27}$$

Diese beiden Zwischenergebnisse werden oben eingesetzt:

$$\{F, G\}_{q,p} = \sum_l \left(\frac{\partial G}{\partial Q_l} \left(-\frac{\partial F}{\partial P_l} \right) + \frac{\partial G}{\partial P_l} \frac{\partial F}{\partial Q_l} \right) = \{F, G\}_{Q,P}. \tag{3.28}$$

Das war zu beweisen. Wir können jetzt die Indizes am Klammersymbol weglassen.

3.1.4 Algebraische Eigenschaften

Die Poisson-Klammer besitzt formale Eigenschaften, die über die klassische Mechanik hinausgehen. Sie werden beispielsweise auch bei der Konstruktion der Quantenmechanik benutzt. Diese algebraischen Eigenschaften sind:

$$\begin{aligned}
 \text{Antisymmetrie:} & \quad \{f, g\} = -\{g, f\}, \quad \{f, f\} = 0 \\
 \text{Linearität:} & \quad \{c_1 f_1 + c_2 f_2, g\} = c_1 \{f_1, g\} + c_2 \{f_2, g\} \\
 \text{Nullelement:} & \quad \{c, g\} = 0 \quad c: \text{Konstante} \\
 \text{Produktregel:} & \quad \{f, gh\} = g\{f, h\} + \{f, g\}h \\
 \text{Jacobi-Identität:} & \quad \{f, \{g, h\}\} + \{g, \{h, f\}\} + \{h, \{f, g\}\} = 0. \tag{3.29}
 \end{aligned}$$

Die letzten beiden Eigenschaften werden im Folgenden bewiesen.

Beweis der Produktregel:

$$\{f, gh\} = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial(gh)}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial(gh)}{\partial q_i} \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_i \left(g \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial h}{\partial p_i} + \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} h - g \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial h}{\partial q_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} h \right) \\
&= \sum_i g \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial h}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial h}{\partial q_i} \right) + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right) h \\
&= g\{f, h\} + \{f, g\}h \quad .
\end{aligned} \tag{3.30}$$

Beweis der Jacobi-Identität

Durch Einsetzen der Definition der Poisson-Klammer erhält man

$$\begin{aligned}
\{f, \{g, h\}\} &= \left\{ f, \sum_k \left(\frac{\partial g}{\partial q_k} \frac{\partial h}{\partial p_k} - \frac{\partial g}{\partial p_k} \frac{\partial h}{\partial q_k} \right) \right\} \\
&= \sum_{i,k} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \left(\frac{\partial g}{\partial q_k} \frac{\partial h}{\partial p_k} - \frac{\partial g}{\partial p_k} \frac{\partial h}{\partial q_k} \right) - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{\partial g}{\partial q_k} \frac{\partial h}{\partial p_k} - \frac{\partial g}{\partial p_k} \frac{\partial h}{\partial q_k} \right) \right) \\
&= \sum_{i,k} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial^2 g}{\partial p_i \partial q_k} \frac{\partial h}{\partial p_k} + \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial q_k} \frac{\partial^2 h}{\partial p_i \partial p_k} - \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial^2 g}{\partial p_i \partial p_k} \frac{\partial h}{\partial q_k} \right. \\
&\quad - \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_k} \frac{\partial^2 h}{\partial p_i \partial q_k} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial^2 g}{\partial q_i \partial q_k} \frac{\partial h}{\partial p_k} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_k} \frac{\partial^2 h}{\partial q_i \partial p_k} \\
&\quad \left. + \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial^2 g}{\partial q_i \partial p_k} \frac{\partial h}{\partial q_k} + \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial p_k} \frac{\partial^2 h}{\partial q_i \partial q_k} \right) \quad .
\end{aligned} \tag{3.31}$$

Bei zyklischer Vertauschung der drei Größen f, g, h und Addition heben sich alle Terme auf und wir erhalten (3.29).

3.1.5 Integrale der Bewegung

Es sei $F = F(\vec{q}, \vec{p}, t)$ eine physikalische Größe, die für alle Zeiten denselben Wert hat

$$\frac{dF}{dt} = 0 \quad , \tag{3.32}$$

dann nennt man F Integral der Bewegung. Wegen

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t} \tag{3.33}$$

reduziert sich diese Aussage auf

$$\{H, F\} = -\frac{\partial F}{\partial t} \quad . \tag{3.34}$$

Hängt F nicht explizit von der Zeit ab, dann haben wir mit $\{H, F\} = 0$ ein kompaktes Kriterium für die Entscheidung, ob ein Integral der Bewegung vorliegt oder nicht. Für $F = H$ gilt

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} \quad . \tag{3.35}$$

3.1.6 Poissonscher Satz

F und G seien Integrale der Bewegung:

$$\{H, F\} = \frac{\partial F}{\partial t} \quad , \quad \{H, G\} = \frac{\partial G}{\partial t} \quad . \quad (3.36)$$

Wegen der Jacobi-Identität

$$\begin{aligned} 0 &= \{F, \{G, H\}\} + \{G, \{H, F\}\} + \{H, \{F, G\}\} \\ &= -\{F, \frac{\partial G}{\partial t}\} + \{G, \frac{\partial F}{\partial t}\} + \{H, \{F, G\}\} \end{aligned} \quad (3.37)$$

bedeutet das

$$\{H, \{F, G\}\} = \frac{\partial}{\partial t} \{F, G\} \quad . \quad (3.38)$$

Die Poisson-Klammer zweier Integrale der Bewegung ist selbst wieder ein Integral der Bewegung.

3.1.7 Kanonische Transformationen

Kanonische Transformationen sind Transformationen des $2S$ -dimensionalen Phasenraumes, welche den Variablen \vec{p} und \vec{q} neue Variable

$$\vec{Q} = \vec{Q}(\vec{q}, \vec{p}, t) \quad \text{und} \quad \vec{P} = \vec{P}(\vec{q}, \vec{p}, t) \quad (3.39)$$

derart zuordnen, daß zu jedem $H(\vec{q}, \vec{p}, t)$ eine neue Hamilton-Funktion $\tilde{H}(\vec{Q}, \vec{P}, t)$ existiert, für die die kanonische Gleichungen

$$\dot{Q}_k = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial P_k} \quad , \quad \dot{P}_k = -\frac{\partial \tilde{H}}{\partial Q_k} \quad (3.40)$$

erfüllt sind, wenn sie bezüglich der alten Variablen gelten:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad , \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad . \quad (3.41)$$

Kurz gesagt: Kanonische Transformationen lassen die kanonischen Gleichungen invariant. (Sie lassen ebenfalls die Poisson-Klammern invariant.)

Die kanonischen Gleichungen (3.40) und (3.41) sind dann gleichwertig, wenn die ihnen zugeordneten Variationsprobleme

$$\delta \int_{t_a}^{t_b} L(q_k, \dot{q}_k, t) dt = 0 \quad (3.42)$$

und

$$\delta \int_{t_a}^{t_b} \tilde{L}(Q_k, \dot{Q}_k, t) dt = 0 \quad (3.43)$$

äquivalent sind. Diese Äquivalenz ist nun nicht nur für $L = \tilde{L}$ vorhanden, sondern auch dann, wenn sich L und \tilde{L} durch die Zeitableitung einer beliebigen Funktion $F_1(\vec{q}, \vec{Q}, t)$ unterscheiden:

$$L = \tilde{L} + \frac{dF_1}{dt} \quad . \quad (3.44)$$

Es gilt ja dann

$$\int_{t_a}^{t_b} L dt = \int_{t_a}^{t_b} \tilde{L} dt + F_1|_{t_a}^{t_b} \quad (3.45)$$

und bei der Variation gibt F_1 keinen Beitrag, weil die Variationen der q_k bzw. Q_k an den Integrationsgrenzen beim Hamilton-Prinzip immer verschwinden.

Ersetzen wir jetzt die Lagrange-Funktion in (3.44) durch die Hamilton-Funktion,

$$\sum_k p_k \dot{q}_k - H = \sum_k P_k \dot{Q}_k - \tilde{H} + \frac{dF_1}{dt} \quad , \quad (3.46)$$

führen die Zeitableitung von F_1 aus und ordnen um, so erhalten wir

$$dF_1 = \sum p_k dq_k - \sum P_k dQ_k + (\tilde{H} - H)dt = \sum_k \frac{\partial F_1}{\partial q_k} dq_k + \sum_k \frac{\partial F_1}{\partial Q_k} dQ_k + \frac{\partial F_1}{\partial t} dt \quad . \quad (3.47)$$

Ein Koeffizientenvergleich der Differentiale dq_k , dQ_k und dt ergibt:

$$p_k = \frac{\partial F_1}{\partial q_k} \quad , \quad P_k = -\frac{\partial F_1}{\partial Q_k} \quad , \quad \tilde{H} = H + \frac{\partial F_1}{\partial t} \quad . \quad (3.48)$$

Diese Gleichungen sind die gesuchte Konstruktionsvorschrift für kanonische Transformationen: Man gebe sich eine beliebige Erzeugende $F_1(\vec{q}, \vec{Q}, t)$ vor, bestimme gemäß (3.48) die Funktionen $p_k(\vec{q}, \vec{Q}, t)$ und $P_k(\vec{q}, \vec{Q}, t)$ bzw. deren Umkehrfunktionen $Q_k(\vec{q}, \vec{p}, t)$ und $q_k(\vec{Q}, \vec{P}, t)$ und berechne dann $\tilde{H}(\vec{Q}, \vec{P}, t)$.

Die (\vec{q}, \vec{Q}) -Abhängigkeit der Erzeugenden F_1 ist eigentlich durch nichts ausgezeichnet. Mit Hilfe von Legendre-Transformationen lassen sich drei weitere Erzeugenden finden:

$$F_2(\vec{q}, \vec{P}, t) = F_1(\vec{q}, \vec{Q}, t) - \sum_k \frac{\partial F_1}{\partial Q_k} Q_k = F_1(\vec{q}, \vec{Q}, t) + \sum_k P_k Q_k \quad , \quad (3.49)$$

$$F_3(\vec{p}, \vec{Q}, t) = F_1(\vec{q}, \vec{Q}, t) - \sum_k \frac{\partial F_1}{\partial q_k} q_k = F_1(\vec{q}, \vec{Q}, t) - \sum_k p_k q_k \quad , \quad (3.50)$$

$$F_4(\vec{p}, \vec{P}, t) = F_1(\vec{q}, \vec{Q}, t) + \sum_k (P_k Q_k - p_k q_k) \quad . \quad (3.51)$$

Die Erzeugenden verknüpfen jeweils eine *neue* und eine *alte* Koordinate. Die aktuelle Problemstellung entscheidet, welche Form am günstigsten ist.

Die abgeleiteten Formeln sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

	Q	P
q	$F_1(\vec{q}, \vec{Q}, t):$ $p_k = \frac{\partial F_1}{\partial q_k}, P_k = -\frac{\partial F_1}{\partial Q_k}$	$F_2(\vec{q}, \vec{P}, t):$ $p_k = \frac{\partial F_2}{\partial q_k}, Q_k = \frac{\partial F_2}{\partial P_k}$
p	$F_3(\vec{p}, \vec{Q}, t):$ $q_k = -\frac{\partial F_3}{\partial p_k}, P_k = -\frac{\partial F_3}{\partial Q_k}$	$F_4(\vec{p}, \vec{P}, t):$ $q_k = -\frac{\partial F_4}{\partial p_k}, Q_k = \frac{\partial F_4}{\partial P_k}$

Die Zeitabhängigkeit ist in allen vier Fällen gleich ($i = 1, \dots, 4$)

$$\tilde{H} = H + \frac{\partial F_i}{\partial t} \quad . \quad (3.52)$$

3.1.8 Beispiele für kanonische Transformationen

1. Vertauschung von Impulsen und Orten

Wir wählen

$$F_1(\vec{q}, \vec{Q}, t) = -\sum_{j=1}^S q_j Q_j \quad (3.53)$$

und haben dann mit

$$p_j = \frac{\partial F_1}{\partial q_j} = -Q_j, \quad P_j = -\frac{\partial F_1}{\partial Q_j} = q_j \quad (3.54)$$

eine Vertauschung von Impulsen und Orten erzeugt:

$$(\vec{q}, \vec{p}) \xrightarrow{F_1} (\vec{P}, -\vec{Q}) \quad .$$

Damit wird klar, daß die begriffliche Zuordnung $\vec{q} \Rightarrow$ Ort und $\vec{p} \Rightarrow$ Impuls im Rahmen der Hamiltonschen Mechanik ziemlich wertlos geworden ist. Man sollte \vec{q} und \vec{p} als abstrakte, völlig gleichberechtigte Variable ansehen.

2. Identische Transformation

Wir wählen

$$F_2(\vec{q}, \vec{P}, t) = \sum_{j=1}^S q_j P_j \quad (3.55)$$

und finden die identische Transformation

$$p_j = \frac{\partial F_2}{\partial q_j} = P_j, \quad Q_j = \frac{\partial F_2}{\partial P_j} = q_j \quad (3.56)$$

3. Punkttransformation

Wir wählen

$$F_2(\vec{q}, \vec{P}, t) = \sum_{j=1}^S f_j(\vec{q}, t) P_j \quad (3.57)$$

und erhalten

$$Q_j = \frac{\partial F_2}{\partial P_j} = f_j(\vec{q}, t) \quad . \quad (3.58)$$

Von dieser Punkttransformation sind auch die Impulse betroffen:

$$p_j = \frac{\partial F_2}{\partial q_j} = \sum_{l=1}^S \frac{\partial f_l}{\partial q_j} P_l \quad . \quad (3.59)$$

Diese Beziehungen sind nach den P_l aufzulösen.

3.1.9 Hamilton-Jacobi-Theorie

Die kanonischen Gleichungen werden am einfachsten, wenn man durch eine kanonische Transformation $\tilde{H} = 0$ erreichen kann; wir könnten sie dann wegen der kanonischen Gleichungen $\dot{Q}_k = \partial \tilde{H} / \partial P_k$ und $\dot{P}_k = -\partial \tilde{H} / \partial Q_k$ sofort durch

$$Q_k = \text{const}, \quad P_k = \text{const} \quad (3.60)$$

lösen. Wir wollen jetzt die Bedingungen ableiten, die die Erzeugende einer solchen Transformation erfüllen muß.

Wählen wir $F_2(\vec{q}, \vec{P}, t)$. Dann folgt aus

$$p_k = \frac{\partial F_2}{\partial q_k} \quad , \quad (3.61)$$

und

$$\tilde{H} = H + \frac{\partial F_2}{\partial t} \quad (3.62)$$

die Hamilton-Jacobi-Gleichung

$$H \left(q_1, \dots, q_S, \frac{\partial F_2}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial F_2}{\partial q_S}, t \right) + \frac{\partial F_2}{\partial t} = 0 \quad . \quad (3.63)$$

Anstelle eines Systems von $2S$ gewöhnlichen Differentialgleichungen 1. Ordnung haben wir nun eine partielle Differentialgleichung 1. Ordnung zu lösen. Sie ist nicht-linear, da H quadratisch von den Impulsen und damit von $\frac{\partial F_2}{\partial q_j}$ abhängt. Sie enthält insgesamt $S + 1$ verschiedene

Ableitungen der gesuchten Funktion F_2 , demnach treten $S + 1$ Integrationskonstanten α_i auf. Die Lösung hat die Struktur

$$F_2(q_1, \dots, q_S, t | \alpha_1, \dots, \alpha_S) + \alpha_{S+1} \quad , \quad (3.64)$$

wobei α_{S+1} unwichtig ist, da in die Transformationsformeln nur die Ableitungen von F_2 eingehen.

Um die physikalische Bedeutung von F_2 zu untersuchen, bilden wir die Zeitableitung von F_2 längs einer Bahnkurve. Allgemein gilt

$$\frac{dF_2}{dt} = \sum_k \frac{\partial F_2}{\partial q_k} \dot{q}_k + \sum_k \frac{\partial F_2}{\partial P_k} \dot{P}_k + \frac{\partial F_2}{\partial t} \quad . \quad (3.65)$$

Die folgende Anmerkung verdient Beachtung. Wir hatten den Übergang von der Lagrange-Funktion L , die von den Variablen q_i und \dot{q}_i abhängt, zur Hamilton-Funktion H , die von den Variablen q_i und $p_i = \partial L / \partial \dot{q}_i$ abhängt, mittels einer Legendre-Transformation vollzogen. Es war

$$H(q_1, \dots, q_S, p_1, \dots, p_S, t) = \sum_{i=1}^S p_i \dot{q}_i - L(q_1, \dots, q_S, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_S, t) \quad . \quad (3.66)$$

Auch der Übergang von $E = E(S, V)$ zu

$$H = H(S, p) \quad (3.67)$$

mit

$$H = E + pV \quad (3.68)$$

und

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (3.69)$$

entspricht wieder einer Legendre-Transformation. Gleiches gilt für die anderen thermodynamischen Potentiale.

3.2 Der Γ -Raum

Wir hatten bereits konstatiert, daß es eine bemerkenswerte Eigenschaft der Poisson-Klammer ist, daß ihr Wert nicht von dem speziellen Satz kanonisch konjugierter Koordinaten und Impuls E abhängt. Die Zeitabhängigkeit der Phasenraumfunktion ist determiniert durch

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t} \quad . \quad (3.70)$$

In einem isolierten System wird die Observable F nicht explizit von der Zeit abhängen, jedoch ändert das System im Laufe der Zeit seine Position im Phasenraum, $\vec{\pi} = \vec{\pi}(t)$. Damit ändern sich natürlich auch die Werte von F zeitlich. Experimentell bestimmt man häufig auch nur zeitliche Mittelwerte, die wir definieren durch

$$\overline{F} = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} F(\vec{q}, \vec{p}) dt \quad . \quad (3.71)$$

t_0 ist ein betrachtetes Zeitintervall. Es gilt eine plausible Hypothese, die jedoch nicht streng beweisbar ist, es ist die Quasiergodenhypothese:

Die im Phasenraum an die $H(\vec{q}, \vec{p}) = E$ -Hyperfläche gebundene Phasentrajektorie kommt im Laufe der Zeit jedem Punkt dieser Fläche beliebig nahe. Legt man um einen Phasenpunkt $\vec{\pi} = (\vec{q}, \vec{p})$ ein Raster $\Delta^S q \Delta^S p$, so läßt sich eine von der Größe des Rasters abhängige Zeit t_0 angeben, innerhalb derer die Trajektorie den Raster mindestens einmal durchlaufen hat.

Es gibt aber auch als Gegenbeispiele nicht-ergodische Systeme, bei denen dieser Sachverhalt nicht zutrifft.

Wir zerlegen den Phasenraum in Volumenelemente $\Delta^S q \Delta^S p$ und zählen, wie häufig die System-Trajektorie innerhalb der Zeit t_0 die einzelnen Elemente durchquert hat. Wir definieren nun eine Dichteverteilungsfunktion $\tilde{\rho}(\vec{q}, \vec{p}, t_0)$ dadurch, daß $\tilde{\rho}(\vec{q}, \vec{p}, t_0) \Delta^S q \Delta^S p$ die Häufigkeit angibt, mit der die Trajektorie das Volumenelement $\Delta^S q \Delta^S p$ um den Phasenpunkt (\vec{q}, \vec{p}) in der Zeit t_0 passiert hat. Diese tatsächliche Zahl hängt von t_0 ab und wird mit t_0 wachsen. Wir normieren daher die Dichteverteilung und wählen gleichzeitig das Phasenraumvolumen infinitesimal klein ($\Delta^S q \Delta^S p \rightarrow d^S q d^S p$). Die Normierung erfolgt durch

$$\hat{\rho}(\vec{q}, \vec{p}, t_0) = \frac{\tilde{\rho}(\vec{q}, \vec{p}, t_0)}{\int \int d^S q d^S p \tilde{\rho}(\vec{q}, \vec{p}, t_0)} \quad . \quad (3.72)$$

Die Quasiergodenhypothese fordert nun, daß für $t_0 \rightarrow \infty$ die Verteilungsfunktion makroskopischer Systeme mit $S \rightarrow \infty$ von den Anfangsbedingungen unabhängig wird,

$$\lim_{t_0 \rightarrow \infty} \hat{\rho}(\vec{q}, \vec{p}, t_0) = \hat{\rho}(\vec{q}, \vec{p}) \quad . \quad (3.73)$$

Dies ist eine entscheidende Voraussetzung für die Gültigkeit der Statistischen Physik makroskopischer Systeme.

Wir betrachten nun ein statistisches Ensemble und ersetzen das Zeitmittel durch das Scharmittel. Zu einem gegebenen Zeitpunkt besetzen die Ensemble-Systeme bestimmte Punkte des Phasenraumes. Es interessiert nun vor allem die lokale Dichte der Phasenraumverteilung. Wir zerlegen den Phasenraum wieder in Volumenelemente

$$d\Gamma \equiv d^S q d^S p \equiv dq_1 dq_2 \dots dq_S dp_1 dp_2 \dots dp_S = \prod_{j=1}^S dq_j dp_j \quad (3.74)$$

Man spricht auch vom Γ -Raum. Wir definieren nun eine neue Verteilungsfunktion

$$\hat{\rho}(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s, t) = \hat{\rho}(\vec{q}, \vec{p}, t) \quad (3.75)$$

durch die Forderung, daß

$$dZ = \hat{\rho}(\vec{q}, \vec{p}, t) d^s q d^s p \quad (3.76)$$

die Zahl der Systeme darstellt, die sich zur Zeit t im Volumenelement $d\Gamma$ um den Phasenpunkt (\vec{q}, \vec{p}) aufhalten. Selbstverständlich ist dann

$$Z = \int \dots \int \hat{\rho}(\vec{q}, \vec{p}, t) d^s q d^s p \quad (3.77)$$

die zeitunabhängige Gesamtzahl der Ensemble-Mitglieder. Wir normieren die Verteilungsfunktion durch

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}, t) = \frac{1}{Z} \hat{\rho}(\vec{q}, \vec{p}, t) \quad (3.78)$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, zur Zeit t ein Ensemble-Mitglied in der Phase $\vec{\pi} = (\vec{q}, \vec{p})$ anzutreffen.

3.3 Liouville-Gleichung

Wir wollen nun einige allgemeine Eigenschaften der Dichteverteilungsfunktion $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ ableiten. Wir führen die $2s$ -dimensionale Phasenraumgeschwindigkeit $\vec{v} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s, \dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_s)$ ein. Damit läßt sich eine Stromdichte definieren durch

$$\vec{j} = \rho \vec{v} \quad (3.79)$$

Hierbei bewegen sich Phasenpunkte durch den Phasenraum. Sei nun G ein beliebiges Gebiet im Phasenraum mit der Oberfläche $S(G)$, dann ist

$$I = \int_{S(G)} d\vec{S} \cdot \vec{j} \quad (3.80)$$

mit $d\vec{S} = dS \vec{n}$ und der Oberflächennormalen \vec{n} die Zahl der pro Zeiteinheit durch die Oberfläche S strömenden Phasenpunkte. Diese Zahl ist gleich der sich pro Zeiteinheit ändernden Zahl der Phasenpunkte im Gebiet G ,

$$\int_{S(G)} d\vec{S} \cdot \vec{j} = - \frac{\partial}{\partial t} \int_G d^3 q d^3 p \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) \quad (3.81)$$

Mit Hilfe des Gaußschen Satzes läßt sich das Oberflächen- in ein Volumenintegral verwandeln,

$$\int_G d^3 q d^3 p \left[\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) + \text{div} \vec{j} \right] = 0 \quad (3.82)$$

Hierbei ist

$$\nabla \equiv \left(\frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_s}, \frac{\partial}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_s} \right) \quad (3.83)$$

und demnach

$$\operatorname{div} \vec{j} = \sum_{j=1}^s \left[\frac{\partial}{\partial q_j} (\rho \dot{q}_j) + \frac{\partial}{\partial p_j} (\rho \dot{p}_j) \right] \quad (3.84)$$

Da (3.82) für beliebige Gebiete des Phasenraums gilt, erfüllt die Dichteverteilungsfunktion eine Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) + \operatorname{div}(\vec{v} \cdot \rho(\vec{q}, \vec{p}, t)) = 0 \quad (3.85)$$

Mit (3.84) läßt sich dies weiter umformen in

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{j=1}^s \left(\dot{q}_j \frac{\partial \rho}{\partial q_j} + \dot{p}_j \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \right) + \rho \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial \dot{q}_j}{\partial q_j} + \frac{\partial \dot{p}_j}{\partial p_j} \right) = 0 \quad (3.86)$$

Aufgrund der Hamilton-Gleichungen

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (3.87)$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (3.88)$$

verschwindet der letzte Term in (3.86). Es verbleibt die Liouville-Gleichung

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = 0 \quad (3.89)$$

Das totale Zeitdifferential der Dichteverteilungsfunktion verschwindet. Es gilt demnach für alle Zeiten t

$$\rho(\vec{q}(t), \vec{p}(t), t) = \rho(\vec{q}(0), \vec{p}(0), 0) \quad (3.90)$$

Ein mitbewegter Beobachter sieht in seiner Umgebung stets eine zeitlich konstante Dichte von Ensemble-Phasenpunkten. Das Ensemble bewegt sich im Phasenraum wie eine inkompressible Flüssigkeit. Die Liouville-Gleichung kann mit Hilfe der Poisson-Klammer kompakter formuliert werden

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad (3.91)$$

Eine weitere äquivalente Formulierung ist auch

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho = 0 \quad (3.92)$$

Für die Diskussion im Rahmen der Quantenstatistik ist die Darstellung (3.91) von besonderem Interesse, da aufgrund des Korrespondenzprinzips hier die Poisson-Klammern nur durch den entsprechenden Kommutator ersetzt werden muß.

3.4 Mikrokanonische Gesamtheit

Das Grundproblem der Statistischen Physik besteht nun darin, die Dichteverteilungsfunktion $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ eines statistischen Ensembles zu finden, wobei für die Gleichgewichtsstatistik nur stationäre Verteilungen von Interesse sind. Wir betrachten isolierte Systeme mit

$$E < H(\vec{q}, \vec{p}) < E + \delta E \quad . \quad (3.93)$$

Aufgrund des grundlegenden Postulats kommen alle zugänglichen Mikrozustände mit der gleichen a priori Wahrscheinlichkeit vor. $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, zur Zeit t ein Ensemble-Mitglied in der Phase $\vec{\pi} = (\vec{q}, \vec{p})$ anzutreffen. Für die Dichteverteilungsfunktion eines statistischen Ensembles resultiert

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}, t) = \begin{cases} \rho_0 = \text{const} & \text{für } E < H(\vec{q}, \vec{p}) < E + \delta E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.94)$$

Die Konstante ρ_0 ist durch die Normierung der Verteilung bestimmt. Eine wichtige Konstante der Bewegung eines isolierten Systems ist die Hamilton-Funktion

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = E = \text{const.} \quad (3.95)$$

Hängt die Dichteverteilungsfunktion eines statistischen Ensembles nur über H von \vec{q} und \vec{p} ab,

$$\rho = \rho(H(\vec{q}, \vec{p})) \quad , \quad (3.96)$$

so ist die Verteilung stationär. Stationäre Verteilungen sind wichtig zur Beschreibung von Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Verteilungsfunktion (3.94) ist eine stationäre Verteilung. Man nennt das durch (3.94) definierte statistische Ensemble eine mikrokanonische Gesamtheit. Diese besetzt homogen das Phasenvolumen

$$\Gamma(E) = \int_{E < H(\vec{q}, \vec{p}) < E + \delta E} \int d^S q d^S p \quad . \quad (3.97)$$

Bei Systemen aus N Teilchen ohne Zwangsbedingungen ist

$$S = 3N \quad . \quad (3.98)$$

Für die klassische Observable $F = F(\vec{q}, \vec{p})$ lautet nun der Mittelwert über der mikrokanonischen Gesamtheit

$$\langle f \rangle = \frac{\int_{E < H(\vec{q}, \vec{p}) < E + \delta E} \int d^S q d^S p F(\vec{q}, \vec{p})}{\int_{E < H(\vec{q}, \vec{p}) < E + \delta E} \int d^S q d^S p} \quad . \quad (3.99)$$

In der mikrokanonischen Gesamtheit ist der besondere Gesichtspunkt für die zum statistischen Ensemble gehörenden Systeme, daß sie, abgesehen von einer kleinen Unschärfe δE , sämtlich dieselbe Energie haben. In der mikrokanonischen Gesamtheit gilt

$$V = \text{const.}, N = \text{const.}, E \approx \text{const.} \quad (3.100)$$

Aus den vorgegebenen Größen E , V und N werden die Entropie und die Grundrelationen der Thermodynamik abgeleitet.

3.5 Wärmekapazität und spezifische Wärme

Wir betrachten ein makroskopisches System, dessen Zustand durch seine absolute Temperatur und durch einen anderen Satz makroskopischer Parameter y beschrieben werden kann. Wird eine infinitesimale Wärmemenge δQ zugeführt, während y festgehalten wird, so hängt die resultierende Temperaturänderung des Systems dT von T und y ab. Wir definieren

$$C_y = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_y \quad (3.101)$$

im Limes $\delta Q \rightarrow 0$ als die Wärmekapazität des Systems. Die Größe C_y hängt von der Natur des Systems und seinem speziell betrachteten Makrozustand ab, d.h.

$$C_y = C_y(T, y) \quad (3.102)$$

Bei gegebenem δQ hängt dT von der Materialmenge ab. Man definiert daher zweckmäßig eine spezifische Wärme, die nur von der Natur der Substanz und nicht von der vorhandenen Menge abhängt. Wir dividieren C_y durch die Molzahl ν . Demnach ist die spezifische Wärmekapazität pro Mol oder die Wärmekapazität pro Mol

$$c_y \equiv \frac{1}{\nu} C_y = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_y \quad (3.103)$$

Entsprechend ist die spezifische Wärme pro Masseneinheit

$$c'_y \equiv \frac{1}{m} C_y = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_y \quad (3.104)$$

Wir müssen darauf achten, welcher spezifische Parameter y konstant gehalten wird. Wir wählen die Bezeichnung c_V , wenn das Volumen konstant gehalten wird, und c_p , wenn der Druck konstant gehalten wird.

Aufgrund von $\delta Q = TdS$ können wir auch schreiben

$$C_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y \quad (3.105)$$

Ist $y = V$, so kann das System wegen $dV = 0$ keine Arbeit leisten, d.h. $\delta W = 0$, und es ist $\delta Q = d\bar{E}$. Damit folgt

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V . \quad (3.106)$$

Wir betrachten nun den quasistatischen Prozeß eines Übergangs vom Zustand a zum Zustand b . Für die Entropie folgt aufgrund des zweiten Hauptsatzes

$$S_b - S_a = \int_a^b \frac{\delta Q}{T} . \quad (3.107)$$

Der Übergang ist dabei eine Folge von Gleichgewichtszuständen. Wird der Makrozustand nur durch die Temperatur charakterisiert und werden die anderen Parameter y festgehalten, so folgt unter Verwendung der Wärmekapazität $C_y(T)$

$$S(T_b) - S(T_a) = \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_y(T')}{T'} dT' . \quad (3.108)$$

In dem Spezialfall, daß C_y in dem betrachteten Temperaturintervall unabhängig von T ist, gilt

$$S(T_b) - S(T_a) = C_y \ln \frac{T_b}{T_a} . \quad (3.109)$$

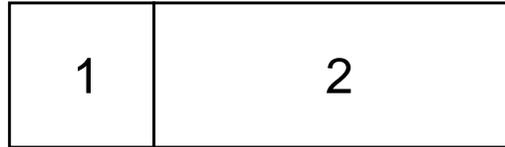
Zur Illustration betrachten wir ein einfaches System aus N magnetischen Atomen mit dem Spin $\frac{1}{2}$. Weiß man von diesem System, daß es bei hinreichend niedrigen Temperaturen ferromagnetisch ist, dann müssen alle Spins für $T \rightarrow 0$ vollständig ausgerichtet sein, so daß die Zahl der zugänglichen Zustände gegen $\Omega \rightarrow 1$ geht, oder $S = k \ln \Omega \rightarrow 0$. Dagegen müssen bei genügend hohen Temperaturen die Spins vollständig willkürlich orientiert sein, so daß $\Omega = 2^N$ und $S = k N \ln 2$ ist. Damit muß die Wärmekapazität die folgende Gleichung erfüllen

$$\int_0^\infty \frac{C(T')}{T'} dT' = k N \ln 2 . \quad (3.110)$$

Dies muß unabhängig von der Temperaturabhängigkeit von $C(T)$ gültig sein.

3.6 Extensive und intensive Parameter

Die makroskopischen Parameter, die den Makrozustand eines homogenen Systems festlegen, können in zwei Klassen eingeteilt werden. Es sei y ein solcher Parameter. Man stelle sich das System zum Beispiel durch Einführen einer Trennwand in zwei Teile getrennt vor.



y_1 und y_2 seien die Werte dieses Parameters für die beiden Untersysteme. Zwei Fälle können dann auftreten:

1. $y_1 + y_2 = y$. Der Parameter y wird extensiv genannt.
2. $y_1 = y_2 = y$. Der Parameter y wird intensiv genannt.

Somit sind das Volumen V und die Gesamtmasse M eines Systems extensive Parameter. Die Dichte $\rho = \frac{M}{V}$ eines Systems ist ein intensiver Parameter. Die innere Energie \bar{E} eines Systems ist eine extensive Größe. Ähnlich ist die Wärmekapazität $C = \frac{dQ}{dT}$ eine extensive Größe. Die spezifischen Wärmen $\frac{C}{\nu}$ und $\frac{C}{M}$ sind intensive Größen. Die Entropie ist ebenfalls eine extensive Größe. Dies folgt schon aus der statistischen Definition. Die Entropie pro Mol $\frac{S}{\nu}$ ist ein intensiver Parameter,

$$s = \frac{S}{\nu} \quad . \quad (3.111)$$

Aufgrund des 1. Hauptsatzes ist

$$dQ = dE + dW \quad . \quad (3.112)$$

Wenn es sich um einen quasistatischen Prozeß handelt, gilt

$$dQ = TdS \quad . \quad (3.113)$$

Die Arbeit bei einer Volumenänderung ist

$$dW = p dV \quad . \quad (3.114)$$

Somit erhält man die fundamentale thermodynamische Beziehung

$$TdS = dE + p dV \quad . \quad (3.115)$$

Ausgehend von dieser Relation werden wir einige weitere Erkenntnisse ableiten. Für ein ideales Gas gilt

$$pV = \nu RT \quad (3.116)$$

und

$$E = E(T) \quad . \quad (3.117)$$

Die innere Energie E von ν Molen irgendeines Gases kann allgemein als eine Funktion von T und V betrachtet werden.

$$E = E(T, V) \quad . \quad (3.118)$$

Damit resultiert

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad . \quad (3.119)$$

Aus (3.115) und (3.116) folgt

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{\nu R}{V} dV \quad . \quad (3.120)$$

Mit (3.119) erhalten wir

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \frac{\nu R}{V} \right] dV \quad . \quad (3.121)$$

Auf der linken Seite steht das totale Differential. Somit ist

$$S = S(T, V) \quad , \quad (3.122)$$

und es gilt

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad . \quad (3.123)$$

Der Koeffizientenvergleich von (3.121) und (3.123) liefert

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad , \quad (3.124)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \frac{\nu R}{V} \quad . \quad (3.125)$$

Sofern die gemischte zweite Ableitung stetig ist, gilt

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \quad (3.126)$$

oder expliziter

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad . \quad (3.127)$$

Angewandt auf (3.124) und (3.125) ergibt dies

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \right) = \left[-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} \right) \right] + 0 \quad . \quad (3.128)$$

Für die zweite gemischte Ableitung von E in (3.128) gilt aber ebenfalls die Vertauschbarkeit der partiellen Ableitungen. Somit resultiert sofort

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \quad . \quad (3.129)$$

Damit ist die Energie in der Tat unabhängig von V .

3.7 Spezifische Wärme des idealen Gases

Die bei einem infinitesimalen quasistatischen Prozeß aufgenommene Wärmemenge ist aufgrund des ersten Hauptsatzes durch

$$\delta Q = dE + p dV \quad (3.130)$$

gegeben. Wir wollen einen Ausdruck für die molare spezifische Wärme c_V bei konstantem Volumen herleiten. Dann ist $dV = 0$, und es ist weiter $\delta Q = dE$. Somit erhalten wir

$$c_V \equiv \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (3.131)$$

c_V kann natürlich eine Funktion von T sein, aber wegen

$$E = E(T) \quad (3.132)$$

ist sie für ein ideales Gas unabhängig von V . Aufgrund von (3.132) haben wir auch

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT \quad (3.133)$$

Mit (3.133) und (3.131) können wir schreiben

$$dE = \nu c_V dT \quad (3.134)$$

Wir wollen nun einen Ausdruck für die molare spezifische Wärme c_p bei konstantem Druck herleiten. Der Druck ist konstant, aber das Volumen ändert sich im allgemeinen bei Wärmezufuhr. Der Ausdruck (3.134) für dE gilt nach wie vor, und man erhält

$$\delta Q = \nu c_V dT + p dV \quad (3.135)$$

Aufgrund der Zustandsgleichung des idealen Gases gilt

$$p dV = \nu R dT \quad (3.136)$$

Damit bekommen wir

$$\delta Q = \nu c_V dT + \nu R dT \quad (3.137)$$

Nach Definition gilt

$$c_p = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad (3.138)$$

Somit gilt

$$c_p = c_V + R \quad (3.139)$$

Wir haben damit die Erkenntnis gewonnen

$$c_p > c_V \quad (3.140)$$

Die molaren spezifischen Wärmen eines idealen Gases unterscheiden sich also um die Gaskonstante R . Das Verhältnis γ der spezifischen Wärmen ist dann durch

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_V} = 1 + \frac{R}{c_V} \quad (3.141)$$

gegeben. Wir wenden uns jetzt der mikroskopischen Berechnung der spezifischen Wärme zu und betrachten monoatomare ideale Gase, wie z.B. Edelgase. Für die Anzahl der Zustände in einem kleinen Energiebereich δE gilt

$$\Omega(E, V) = B V^N E^{\frac{3N}{2}} \quad (3.142)$$

Hierbei ist B eine von E und V unabhängige Konstante. Folglich ist

$$\ln \Omega = \ln B + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln E \quad (3.143)$$

Für den Temperaturparameter β erhalten wir

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{3N}{2} \frac{1}{E} \quad (3.144)$$

Dies bedingt mit $\beta = \frac{1}{kT}$

$$E = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3N}{2} kT \quad (3.145)$$

Dies ist der direkte Zusammenhang zwischen der inneren Energie und der absoluten Temperatur. Mit $N = \nu L$ läßt sich dies ausdrücken als

$$E = \frac{3}{2} \nu (Lk) T = \frac{3}{2} \nu RT \quad (3.146)$$

Für die molare spezifische Wärme bei konstantem Volumen eines monoatomaren Gases ergibt sich dann

$$c_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R \quad (3.147)$$

Ferner folgt

$$c_p = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R \quad (3.148)$$

und schließlich

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_V} = \frac{5}{3} \quad (3.149)$$

Dies ist für Edelgasatome auch in sehr guter Näherung erfüllt.

3.8 Adiabatische Expansion und Kompression

Wird die Temperatur eines idealen Gases konstant gehalten, so gilt

$$pV = \text{const} \quad . \quad (3.150)$$

Wir betrachten nun aber adiabatische Bedingungen, d.h. das Gas wird durch eine Wand thermisch von seiner Umgebung isoliert. Bei der Ausdehnung wird es auf Kosten seiner inneren Energie Arbeit leisten, was eine Änderung der Temperatur bedingt. Für den adiabatischen Prozeß wollen wir einen Zusammenhang zwischen dem Druck p und dem Volumen V ableiten.

Für einen adiabatischen Prozeß gilt $\delta Q = 0$. Damit haben wir

$$0 = \nu c_V dT + p dV \quad . \quad (3.151)$$

Aus der Zustandsgleichung

$$pV = \nu RT \quad (3.152)$$

folgt

$$p dV + V dp = \nu R dT \quad . \quad (3.153)$$

Wir lösen nach dT auf und setzen in (3.151) ein

$$0 = \frac{c_V}{R}(p dV + V dp) + p dV \quad (3.154)$$

$$= \left(\frac{c_V}{R} + 1\right) p dV + \frac{c_V}{R} V dp \quad (3.155)$$

oder

$$(c_V + R)p dV + c_V V dp = 0 \quad . \quad (3.156)$$

Wir dividieren beide Seiten durch $c_V p V$ und erhalten

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \quad (3.157)$$

mit

$$\gamma = \frac{c_V + R}{c_V} = \frac{c_p}{c_V} \quad . \quad (3.158)$$

Zumeist ist γ weitgehend unabhängig von der Temperatur. Dann erfolgt durch Integration

$$\gamma \ln V + \ln p = \text{const} \quad (3.159)$$

oder

$$pV^\gamma = \text{const} \quad . \quad (3.160)$$

Wegen $p = \frac{\nu RT}{V}$ gilt weiter

$$V^{\gamma-1}T = \text{const} \quad . \quad (3.161)$$

Wir wollen jetzt noch die Entropiedifferenz zwischen zwei beliebigen Makrozuständen (T, V) und (T_0, V_0) für ν Mole eines Gases ermitteln. Wir gehen aus von

$$TdS = dE + p dV \quad , \quad (3.162)$$

$$pV = \nu RT \quad , \quad (3.163)$$

$$dE = \nu c_V dT \quad . \quad (3.164)$$

Dies führt auf

$$TdS = \nu c_V(T) dT + \frac{\nu RT}{V} dV \quad (3.165)$$

oder

$$dS = \nu c_V(T) \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \quad . \quad (3.166)$$

Wir wählen als Standard- oder Ausgangszustand einen Makrozustand des Gases, bei dem ν_0 Mole des Gases bei der Temperatur T_0 ein Volumen V_0 einnehmen. Die molare Entropie ist s_0 .

ν Mole des Gases werden durch eine Trennwand abgespalten, diese haben eine Entropie νs_0 und nehmen ein Volumen $V_0 \frac{\nu}{\nu_0}$ ein. Die Temperatur dieser ν Mole Gas soll auf den Wert T anwachsen. Das Volumen bleibe dabei konstant. Anschließend ändern wir das Volumen langsam auf den Wert V , während die Temperatur konstant bei T gehalten wird. Dann folgt

$$S(T, V; \nu) - \nu s_0 = \nu \int_{T_0}^T \frac{c_V(T')}{T'} dT' + \nu R \int_{V_0 \frac{\nu}{\nu_0}}^V \frac{dV'}{V'} \quad . \quad (3.167)$$

Das letzte Integral kann sofort ausgeführt werden

$$\begin{aligned} \int_{V_0 \frac{\nu}{\nu_0}}^V \frac{dV'}{V'} &= \ln V' \Big|_{V_0 \frac{\nu}{\nu_0}}^V \\ &= \ln V - \ln \left(V_0 \frac{\nu}{\nu_0} \right) \\ &= \ln \frac{V}{\nu} - \ln \frac{V_0}{\nu_0} \quad . \end{aligned} \quad (3.168)$$

Damit bekommen wir

$$S(T, V; \nu) = \nu \left[\int_{T_0}^T \frac{c_V(T')}{T'} dT' + R \ln \frac{V}{\nu} - R \ln \frac{V_0}{\nu_0} + s_0 \right] . \quad (3.169)$$

Alles was sich auf den Standardzustand mit (ν_0, T_0, V_0, s_0) bezieht, fassen wir in einer Konstanten zusammen. Dann haben wir

$$S(T, V; \nu) = \nu \left[\int \frac{c_V(T')}{T'} dT' + R \ln V - R \ln \nu + const \right] . \quad (3.170)$$

Ist c_V unabhängig von der Temperatur, so folgt weiter

$$S(T, V; \nu) = \nu [c_V \ln T + R \ln V - R \ln \nu + const] \quad (3.171)$$

für $c_V = const$.

3.9 Allgemeine Beziehungen für ein homogenes System

Wir betrachten ein homogenes System, dessen Volumen V der einzige äußere Parameter ist. Wir gehen aus von

$$\delta Q = T dS = dE + p dV . \quad (3.172)$$

Es folgt

$$dE = T dS - p dV , \quad (3.173)$$

d.h. es ist

$$E = E(S, V) \quad (3.174)$$

und damit

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV . \quad (3.175)$$

Der Koeffizientenvergleich liefert

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T , \quad (3.176)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -p . \quad (3.177)$$

Die Parameter T , S , p und V auf der rechten Seite von (3.173) können nicht beliebig variiert werden. Vielmehr muß gewährleistet sein, daß ihre Kombination das Differential dE ergibt. Die zweiten Ableitungen sind unabhängig von der Reihenfolge

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \quad (3.178)$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad (3.179)$$

Mit (3.176) und (3.177) ergibt sich

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (3.180)$$

Diese nützliche Beziehung spiegelt lediglich die Tatsache wieder, daß dE das vollständige Differential einer wohldefinierten Größe E ist, die den Makrozustand des Systems charakterisiert. Als unabhängige Variablen hatten wir jetzt S und V betrachtet. Man kann auch zu den unabhängigen Variablen S und p übergehen. Hierzu nutzen wir aus

$$p dV = d(pV) - V dp. \quad (3.181)$$

Dies führt auf

$$dE = T dS - p dV = T dS - d(pV) + V dp \quad (3.182)$$

oder

$$d(E + pV) = T dS + V dp \quad (3.183)$$

Dies können wir umschreiben in

$$dH = T dS + V dp \quad (3.184)$$

mit der Definition

$$H \equiv E + pV \quad (3.185)$$

H ist die Enthalpie, und es ist

$$H = H(S, p) \quad (3.186)$$

und

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad (3.187)$$

Der Koeffizientenvergleich liefert

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad , \quad (3.188)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad . \quad (3.189)$$

Bezüglich H müssen wieder die gemischten Ableitungen vertauschen. Es folgt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad . \quad (3.190)$$

Als nächstes betrachten wir T und V als unabhängige Variable. Wieder ausgehend von der Fundamentalrelation schreiben wir

$$dE = TdS - pdV = d(TS) - SdT - pdV \quad (3.191)$$

oder

$$dF = d(E - TS) = -SdT - pdV \quad . \quad (3.192)$$

Hierbei haben wir die freie Energie F eingeführt durch

$$F = E - TS \quad . \quad (3.193)$$

Mit T und V als unabhängige Variable gilt

$$F = F(T, V) \quad (3.194)$$

und

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad . \quad (3.195)$$

Somit resultiert

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad , \quad (3.196)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad . \quad (3.197)$$

Die Gleichheit der gemischten Ableitungen

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \quad (3.198)$$

bedingen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V . \quad (3.199)$$

Schließlich betrachten wir noch die Kombination T und p als unabhängige Variable. Wir schreiben

$$dE = TdS - p dV = d(TS) - SdT - d(pV) + Vdp \quad (3.200)$$

oder

$$dG = -SdT + Vdp , \quad (3.201)$$

wobei wir per Definition die freie Enthalpie eingeführt haben. Es ist

$$G = E - TS + pV . \quad (3.202)$$

Es gelten offensichtlich die Zusammenhänge

$$G = F + pV , \quad (3.203)$$

$$G = H - TS . \quad (3.204)$$

Da wir T und p als unabhängige Variable betrachten, gilt

$$G = G(T, p) \quad (3.205)$$

und für das totale Differential

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp . \quad (3.206)$$

Der Koeffizientenvergleich liefert

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S , \quad (3.207)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V . \quad (3.208)$$

Die Gleichheit der gemischten Ableitungen

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \quad (3.209)$$

bedingt dann

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \quad (3.210)$$

Diese gesamte Diskussion basierte auf der Grundgleichung der Thermostatik

$$dE = TdS - p dV \quad . \quad (3.211)$$

Wir stellen nochmals die wichtigsten Beziehungen zusammen, die auch Maxwell'sche Relationen genannt werden

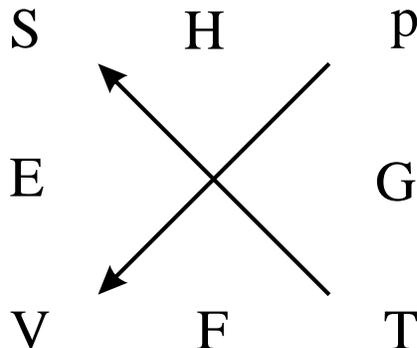
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad , \quad (3.212)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad , \quad (3.213)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad , \quad (3.214)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad . \quad (3.215)$$

Die Maxwell-Relationen können sich mit Hilfe eines Schemas gemerkt werden.



In den Ecken dieses Schemas stehen die Größen, deren Differentiale derart linear kombiniert werden, so daß das Differential der Größe zwischen ihnen gebildet wird. Die Differentiale der oberen Zeile sind positiv, die der unteren Zeile negativ zu nehmen. Die Koeffizienten vor den Differentialen finden sich am anderen Ende der Diagonalen. Als Beispiel haben entsprechend dem obigen Schema

$$dG = S(-dT) + V dp \quad . \quad (3.216)$$

Es erscheint wesentlich, nochmals zu rekapitulieren, warum diese Zusammenhänge bestehen. Eine vollständige makroskopische Beschreibung eines Systems im Gleichgewicht ist möglich, wenn man die Anzahl Ω der dem System zugänglichen Zustände oder gleichbedeutend die Entropie $S = k \ln \Omega$ als Funktion der Energie E und eines äußeren Parameters, des Volumen V , kennt. Sowohl die Temperatur T als auch der mittlere Druck p lassen sich durch $\ln \Omega$ oder S

ausdrücken. Es ist

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V, \quad (3.217)$$

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E. \quad (3.218)$$

Für das totale Differential von S gilt

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV \\ &= \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV. \end{aligned} \quad (3.219)$$

Dies ist aber die Grundgleichung.

3.10 Spezifische Wärme

Wir betrachten eine homogene Substanz, deren einziger äußerer Parameter das Volumen V sei und untersuchen die Beziehung zwischen der molaren spezifischen Wärme c_V bei konstantem Volumen und der molaren spezifischen Wärme c_p bei konstantem Druck. Die Berechnungen lassen sich in der Regel unter der Annahme eines festen Volumens durchführen, während Messungen einfacher bei konstantem Druck vorzunehmen sind. Wir wollen deshalb c_V und c_p in Beziehung setzen. Die Wärmekapazitäten sind definiert durch

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (3.220)$$

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (3.221)$$

Experimentell lassen sich die Temperatur T und der Druck p kontrollieren. Wir verwenden daher

$$S = S(T, p). \quad (3.222)$$

Damit bekommen wir

$$dQ = T dS = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right] \quad (3.223)$$

oder

$$dQ = T dS = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp. \quad (3.224)$$

Wir wollen nun δQ durch dT und dV ausdrücken. Dazu formen wir dp um

$$\delta Q = TdS = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \right] . \quad (3.225)$$

Konstantes Volumen impliziert $dV = 0$. Division durch dT liefert C_V ,

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V . \quad (3.226)$$

$\frac{\partial S}{\partial p}$ ist schwer meßbar. Aber wir können die Maxwell'schen Relationen benutzen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p . \quad (3.227)$$

Per Definition führen wir den Ausdehnungskoeffizient ein,

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p . \quad (3.228)$$

Somit ist

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -V\alpha . \quad (3.229)$$

Die Ableitung $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ bei konstantem Volumen läßt sich ebenfalls nicht leicht bestimmen. Wir können dV durch dT und dp ausdrücken

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp . \quad (3.230)$$

Für $dV = 0$ erhalten wir aus $\frac{dp}{dT}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} . \quad (3.231)$$

Wir definieren nun die isotherme Kompressibilität als intensive Größe durch

$$\kappa \equiv - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T . \quad (3.232)$$

Damit erhalten wir

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\kappa} . \quad (3.233)$$

Dies ergibt schließlich für C_V

$$C_V = C_p + T(-V\alpha) \left(\frac{\alpha}{\kappa} \right) \quad (3.234)$$

oder

$$C_p - C_V = VT \frac{\alpha^2}{\kappa} . \quad (3.235)$$

Hier sind die Größen leicht zu messen.

3.11 Das chemische Potential

Bislang hatten wir nur monoatomare Systeme mit konstanter Teilchenzahl betrachtet. Dies wollen wir dahingehend verallgemeinern, daß wir nun verschiedene Molekülsorten betrachten, die sich ineinander umwandeln können. Die Teilchenzahl wird variabel.

Wir untersuchen ein homogenes System mit der inneren Energie E und dem Volumen V , das aus m verschiedenen Molekülarten besteht. N_i sei die Anzahl der Moleküle der i -ten Sorte. Die Entropie des Systems ist dann eine Funktion der folgenden Variablen

$$S = S(E, V, N_1, N_2, \dots, N_m) \quad . \quad (3.236)$$

Die Molekülzahlen können sich zum Beispiel infolge von chemischen Reaktionen ändern. Im allgemeinen Fall ist die Entropieänderung bei einem infinitesimalen quasistatischen Prozeß

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{E,V,N} dN_i \quad . \quad (3.237)$$

Für den einfachen Fall, daß alle Zahlen N_i fest gehalten werden, besagt die Fundamentalgleichung der Thermostatik

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dE + p dV}{T} \quad . \quad (3.238)$$

Für diesen Fall gilt $dN_i = 0 \forall i$. Der Koeffizientenvergleich von (3.238) mit (3.237) ergibt dann

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad , \quad (3.239)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{p}{T} \quad . \quad (3.240)$$

Wir führen jetzt die Abkürzung ein

$$\mu_j \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{E,V,N} \quad . \quad (3.241)$$

Die Größe μ_j heißt chemisches Potential der j -ten Molekülsorte und hat die Dimension einer Energie. Damit bekommen wir für dS

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^m \frac{\mu_i}{T} dN_i \quad (3.242)$$

oder

$$dE = T dS - p dV + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \quad . \quad (3.243)$$

Dies ist gerade eine Verallgemeinerung der Fundamentalgleichung der Thermostatik. Das chemische Potential kann in vielen zu (3.241) äquivalenten Formen geschrieben werden. Man nehme z.B. an, daß in (3.243) alle unabhängigen Variablen außer N_j konstant gehalten werden, d.h. $dS = dV = 0$ und $dN_i = 0 \forall i \neq j$. Dann resultiert aus (3.243)

$$\mu_j = \left(\frac{\partial E}{\partial N_j} \right)_{S,V,N} \quad . \quad (3.244)$$

Wir können (3.243) aber auch in der Form schreiben

$$d(E - TS) = dF = -S dT - p dV + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \quad . \quad (3.245)$$

Wenn wieder alle Variablen außer N_j konstant gehalten werden, so folgt unmittelbar

$$\mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T,V,N} \quad . \quad (3.246)$$

Man kann (3.243) auch mittels der freien Enthalpie ausdrücken

$$d(E - TS + pV) = dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \quad . \quad (3.247)$$

Demnach kann man also auch schreiben

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,p,N} \quad . \quad (3.248)$$

Ist nur eine chemische Verbindung der j -ten Sorte vorhanden, dann ist

$$G = G(T, p, N_j) \quad . \quad (3.249)$$

Aufgrund von (3.247) ist G eine extensive Größe. Wenn alle unabhängigen Parameter mit dem Faktor α multipliziert werden, d.h. wenn N_j mit α multipliziert wird, dann muß G mit dem gleichen Faktor α multipliziert werden. Also muß G proportional zu N_j sein und kann in der Form

$$G(T, p, N_j) = N_j g(T, p) \quad (3.250)$$

geschrieben werden, wobei $g(T, p)$ von N_j nicht abhängt. Also ist

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,p} = g(T, p) \quad . \quad (3.251)$$

Das chemische Potential ist gerade die freie Enthalpie

$$g = \frac{G}{N_j} \quad (3.252)$$

pro Molekül. Da die Gesamtenergie

$$E = E(S, V, N_1, \dots, N_m) \quad (3.253)$$

eine extensive Größe ist, gilt

$$E(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_m) = \alpha E(S, V, N_1, \dots, N_m) \quad (3.254)$$

Ist speziell

$$\alpha = 1 + \gamma \quad (3.255)$$

mit $|\gamma| \ll 1$, dann wird aus der linken Seite von (3.254) $E(S + \gamma S, V + \gamma V, N_1 + \gamma N_1, \dots)$. Dies kann man um den Wert $E(S, V, N_1, \dots)$ mit $\gamma = 0$ entwickeln. Aufgrund von (3.254) gilt demnach die Forderung

$$E + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \gamma S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} \gamma V + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial E}{\partial N_i}\right)_{S,V,N} \gamma N_i = (1 + \gamma)E \quad (3.256)$$

oder

$$E = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} V + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial E}{\partial N_i}\right)_{S,V,N} N_i \quad (3.257)$$

Hierin sind aber die Ableitungen gerade durch die entsprechenden Koeffizienten von (3.243) gegeben. Daher ist (3.257) äquivalent zu

$$E = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i \quad (3.258)$$

oder

$$G = E - TS + pV = \sum_i \mu_i N_i \quad (3.259)$$

Ist eine einzige Art von Molekülen vorhanden, dann reduziert sich (3.259) auf die bekannte Beziehung

$$\mu_i = \frac{G}{N_i} \quad (3.260)$$

Gleichung (3.258) besagt, daß

$$dE = T dS + S dT - p dV - V dp + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i \quad (3.261)$$

Nach wie vor muß aber (3.243) gelten. So erhält man das allgemeine Resultat

$$S dT - V dp + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (3.262)$$

Dies ist die Gibbs-Duhem-Beziehung.

3.12 Phasengleichgewicht

Wir hatten bereits das Problem des Gleichgewichts zwischen zwei Phasen für den Fall behandelt, daß sich das System mit einem Reservoir bei konstanter Temperatur und konstantem Druck im Gleichgewicht befindet. Das Gesamtsystem wird nun als isoliert betrachtet. Das Gesamtsystem besteht aus N Molekülen, es hat die Gesamtenergie E und das Gesamtvolumen V . Zwischen den beiden Einzelsystemen und dem Gesamtsystem besteht die Beziehung

$$\begin{aligned} E_1 + E_2 &= E = \text{const} \quad , \\ V_1 + V_2 &= V = \text{const} \quad , \\ N_1 + N_2 &= N = \text{const} \quad . \end{aligned} \quad (3.263)$$

Die Entropie des Gesamtsystems ist eine Funktion dieser Parameter. Die Gleichgewichtsbedingung erfordert, daß die Entropie maximal ist, also

$$S = S(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) = \text{Maximum} \quad . \quad (3.264)$$

Aufgrund der extensiven Größe gilt

$$S = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) \quad . \quad (3.265)$$

Damit lautet die Extremalbedingung

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \quad . \quad (3.266)$$

Dabei müssen die Bedingungen (3.263) erfüllt sein. In differentieller Form resultiert

$$dE_1 + dE_2 = 0 \quad , \quad dV_1 + dV_2 = 0 \quad , \quad dN_1 + dN_2 = 0 \quad . \quad (3.267)$$

Mit

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \sum_{i=1}^m \frac{\mu_i}{T}dN_i \quad (3.268)$$

wird aus (3.266)

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{1}{T_1}dE_1 + \frac{p_1}{T_1}dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1}dN_1 \right) \\ &+ \left(\frac{1}{T_2}dE_2 + \frac{p_2}{T_2}dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2}dN_2 \right) = 0 \end{aligned} \quad (3.269)$$

oder

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 \\ &- \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1 = 0 \quad . \end{aligned} \quad (3.270)$$

(3.270) muß für beliebige Änderungen dE_1 , dV_1 und dN_1 gelten. Also müssen die Koeffizienten einzeln verschwinden. Wir erhalten daher

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \quad , \quad (3.271)$$

$$\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0 \quad , \quad (3.272)$$

$$\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} = 0 \quad (3.273)$$

oder

$$T_1 = T_2 \quad , \quad (3.274)$$

$$p_1 = p_2 \quad , \quad (3.275)$$

$$\mu_1 = \mu_2 \quad . \quad (3.276)$$

Die Temperaturen und mittleren Drucke der Phasen müssen gleich sein. Aber im Gleichgewicht müssen auch die chemischen Potentiale beider Phasen gleich sein.

3.13 Kanonisches Ensemble

Gemäß dem Grundpostulat der Statistischen Physik wird ein isoliertes System im Gleichgewicht durch ein mikrokanonisches Ensemble repräsentiert. Ein System im thermischen Kontakt mit einem Wärmereservoir wird durch ein kanonisches Ensemble dargestellt. Es wird nun der Fall eines kleinen Systems A betrachtet, das mit einem Wärmereservoir A' in thermischer Wechselwirkung steht. Dabei soll A wesentlich weniger Freiheitsgrade haben als A' . Die Wechselwirkung zwischen beiden Systemen sei aber schwach, so daß ihre Energien additiv sind. Die Gesamtenergie des zusammengesetzten Systems habe einen festen Wert $E^{(0)}$, so daß der Energieerhaltungssatz lautet

$$E_r + E' = E^{(0)} \quad . \quad (3.277)$$

Wir wollen die Frage studieren: Wie groß ist im Gleichgewicht die Wahrscheinlichkeit P_r dafür, das System A in irgendeinem Mikrozustand r der Energie E_r vorzufinden?

Wenn A in dem fixierten Zustand r ist, dann ist die Zahl der zugänglichen Zustände des zusammengesetzten Systems $A^{(0)}$ gerade so groß wie die Anzahl $\Omega'(E')$ der dem System A' zugänglichen Zustände, wenn deren Energie bei $E' = E^{(0)} - E_r$ liegt. Entsprechend dem grundlegenden Postulat ist die Wahrscheinlichkeit P_r dafür, daß A im Zustand r vorgefunden wird, proportional zur Zahl der Zustände des zusammengesetzten Systems $A^{(0)}$ unter der angegebenen Nebenbedingung. Daher gilt

$$P_r = C' \Omega' (E^{(0)} - E_r) \quad . \quad (3.278)$$

Die Konstante C' ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$\sum_r P_r = 1 \quad . \quad (3.279)$$

Jetzt soll gelten $E_r \ll E^{(0)}$. Wir entwickeln den Logarithmus von $\Omega'(E')$ um $E' = E^{(0)}$,

$$\ln \Omega' (E^{(0)} - E_r) = \ln \Omega' (E^{(0)}) - \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right]_0 E_r \dots \quad (3.280)$$

Die Ableitung

$$\left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right]_0 = \beta \quad (3.281)$$

wird an der festen Stelle $E' = E^{(0)}$ berechnet und ist somit eine von der Energie E_r unabhängige Konstante. $\beta = (kT)^{-1}$ entspricht der konstanten Temperatur des Wärmereservoirs A' . Somit bekommen wir

$$\ln \Omega' (E^{(0)} - E_r) = \ln \Omega' (E^{(0)}) - \beta E_r \quad (3.282)$$

oder

$$\Omega' (E^{(0)} - E_r) = \Omega' (E^{(0)}) e^{-\beta E_r} \quad . \quad (3.283)$$

Da $\Omega' (E^{(0)})$ von r unabhängig ist, erhalten wir

$$P_r = C e^{-\beta E_r} \quad . \quad (3.284)$$

Aus der Normierungsbedingung folgt

$$C^{-1} = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad . \quad (3.285)$$

Damit bekommen wir die kanonische Verteilung

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad . \quad (3.286)$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist ein sehr allgemeines Ergebnis von grundlegender Bedeutung für die statistische Mechanik.

Der Exponentialfaktor $e^{-\beta E_r}$ wird Boltzmann-Faktor genannt. Ein Ensemble aus Systemen im Gleichgewicht, die alle mit einem Wärmereservoir bekannter Temperatur T in Kontakt stehen und die die Wahrscheinlichkeitsverteilung (3.286) aufweisen, heißt kanonisches Ensemble. Das mikrokanonische Ensemble war gekennzeichnet durch $E \approx const.$ Das kanonische Ensemble ist charakterisiert durch $T \approx const.$ (3.286) gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, das System A in einem bestimmten Zustand r der Energie E_r vorzufinden. Aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung (3.286) können verschiedene Mittelwerte einfach berechnet werden.

Sei z.B. y eine Größe, die den Wert y_r im Zustand r des Systems A annimmt, dann gilt

$$\bar{y} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} y_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad . \quad (3.287)$$

Wir wollen nun einige Mittelwerte im kanonischen Ensemble berechnen. Für den Energiemittelwert folgt

$$\bar{E} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad . \quad (3.288)$$

Die Summe im Zähler kann durch die Summe im Nenner ausgedrückt werden.

$$\sum_r e^{-\beta E_r} E_r = - \sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_r} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \mathcal{Z} \quad . \quad (3.289)$$

Dabei haben wir per Definition die Zustandssumme \mathcal{Z} eingeführt durch

$$\mathcal{Z} \equiv \sum_r e^{-\beta E_r} \quad . \quad (3.290)$$

\mathcal{Z} ist eine fundamentale Größe in der statistischen Physik, da sich aus ihr viele thermodynamische Größen ableiten lassen.

Für den Energiemittelwert folgt

$$\bar{E} = - \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \quad . \quad (3.291)$$

Die kanonische Verteilung stellt eine Verteilung von Systemen über mögliche Energien dar. Wir können auch das Schwankungsquadrat der Energie berechnen. Es ist

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2 - 2\bar{E}E + \bar{E}^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 \quad . \quad (3.292)$$

Wir müssen also $\overline{E^2}$ und \bar{E}^2 ermitteln. Es folgt

$$\overline{E^2} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r^2}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad . \quad (3.293)$$

Es ist

$$\sum_r e^{-\beta E_r} E_r^2 = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_r e^{-\beta E_r} E_r \right) = \left(- \frac{\partial}{\partial \beta} \right)^2 \sum_r e^{-\beta E_r} \quad . \quad (3.294)$$

Somit erhalten wir

$$\overline{E^2} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} \quad . \quad (3.295)$$

Dies läßt sich mit Hilfe der Produktregel umschreiben in

$$\overline{E^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)^2 = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} + \overline{E}^2 \quad . \quad (3.296)$$

Somit folgt für die mittlere quadratische Abweichung

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} \quad . \quad (3.297)$$

Da $(\Delta E)^2$ niemals negativ sein kann, folgt

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \leq 0 \quad (3.298)$$

oder

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \geq 0 \quad . \quad (3.299)$$

Das System besitze einen äußeren Parameter. Die Verallgemeinerung auf mehrere Parameter ist evident. Wir betrachten eine quasistatische Veränderung des äußeren Parameters von x auf $x + dx$. Die Energie für den Zustand r ändert sich um den Betrag

$$d_x E_r = \frac{\partial E_r}{\partial x} dx \quad . \quad (3.300)$$

Für die am System geleistete makroskopische Arbeit δW erhalten wir aus

$$\delta W = \sum_{i=1}^n \overline{X}_i dx_i \quad (3.301)$$

mit

$$\overline{X}_i \equiv -\frac{\partial \overline{E}_r}{\partial x_i} \quad (3.302)$$

den Zusammenhang

$$\delta W = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} \left(-\frac{\partial E_r}{\partial x} dx \right)}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad . \quad (3.303)$$

Hierbei wurde der Mittelwert mit der kanonischen Verteilung ermittelt. Wir drücken den Zähler wieder durch die Zustandssumme \mathcal{Z} aus

$$\sum_r e^{-\beta E_r} \frac{\partial E_r}{\partial x} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \sum_r e^{-\beta E_r} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial x} \quad . \quad (3.304)$$

Damit bekommen wir weiter

$$\delta W = \frac{1}{\beta \mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial x} dx = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial x} dx \quad . \quad (3.305)$$

Wegen

$$\delta W = \bar{X} dx \quad (3.306)$$

können wir also auch schreiben

$$\bar{X} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial x} \quad (3.307)$$

Ist z.B. $x = V$, so erhalten wir einen Ausdruck für den mittleren Druck

$$\delta W = \bar{p} dV = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial V} dV \quad (3.308)$$

Wir weisen nochmals darauf hin, daß in der statistischen Physik alle wichtigen physikalischen Größen vollständig durch $\ln \mathcal{Z}$ ausgedrückt werden können. \mathcal{Z} ist eine Funktion von β und x , da $E_r = E_r(x)$. Somit folgt weiter

$$d \ln \mathcal{Z} = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial x} dx + \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} d\beta \quad (3.309)$$

Mit (3.305) und (3.291) können wir dies umschreiben in

$$d \ln \mathcal{Z} = \beta \delta W - \bar{E} d\beta \quad (3.310)$$

Den letzten Term formen wir um

$$d \ln \mathcal{Z} = \beta \delta W - d(\bar{E}\beta) + \beta d\bar{E} \quad (3.311)$$

oder

$$d(\ln \mathcal{Z} + \beta \bar{E}) = \beta (\delta W + d\bar{E}) = \beta \delta Q \quad (3.312)$$

Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik haben wir

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (3.313)$$

Der Vergleich mit (3.312) liefert

$$S = k(\ln \mathcal{Z} + \beta \bar{E}) \quad (3.314)$$

Wegen

$$k\beta = T^{-1} \quad (3.315)$$

resultiert

$$TS = kT \ln \mathcal{Z} + \bar{E} \quad (3.316)$$

oder

$$F = \bar{E} - TS = -kT \ln \mathcal{Z} \quad (3.317)$$

$\ln \mathcal{Z}$ hängt also in einfacher Form mit der freien Energie F zusammen.

3.14 Großkanonisches Ensemble

Wir studieren nun Systeme mit einer unbestimmten Anzahl von Teilchen. Ein System A mit gegebenem festen Volumen V sei mit einem großen Reservoir A' in Kontakt, mit dem es nicht nur Energie, sondern auch Teilchen austauschen kann. Daher sind weder die Energie E noch die Teilchenzahl N von A fest. Hingegen sind die Gesamtenergie $E^{(0)}$ und die Gesamtzahl der Teilchen $N^{(0)}$ des zusammengesetzten Systems $A^{(0)} = A + A'$ fixiert. Es ist

$$E + E' = E^{(0)} = \text{const} \quad , \quad (3.318)$$

$$N + N' = N^{(0)} = \text{const} \quad . \quad (3.319)$$

Dabei sind E' und N' die Energie und die Teilchenzahl des Reservoirs A' . Innerhalb des betrachteten Ensembles fragen wir nun nach der Wahrscheinlichkeit dafür, das System A in irgendeinem speziellen Zustand r vorzufinden, in dem es die Energie E_r besitzt und N_r Teilchen enthält. Es sei $\Omega'(E', N')$ die Anzahl der dem Reservoir A' zugänglichen Zustände, falls es N' Teilchen enthält und eine Energie im Bereich um E' besitzt. Falls A in dem speziellen Zustand r ist, so ist die Anzahl der dem zusammengesetzten System $A^{(0)}$ zugänglichen Zustände gerade durch Ω' gegeben. Die Wahrscheinlichkeit P_r dafür, A im Zustand r vorzufinden, ist somit proportional zu dieser Zahl. Es gilt

$$P_r(E_r, N_r) = C' \Omega'(E^{(0)} - E_r, N^{(0)} - N_r) \quad . \quad (3.320)$$

C' ist eine Proportionalitätskonstante. Für die Zahl f der Freiheitsgrade gilt wieder $f(A) \ll f(A')$ sowie $E_r \ll E^{(0)}$ und $N_r \ll N^{(0)}$. Die Taylor-Entwicklung von $\ln \Omega'$ liefert als niedrigste Terme

$$\begin{aligned} \ln \Omega'(E^{(0)} - E_r, N^{(0)} - N_r) &= \ln \Omega'(E^{(0)}, N^{(0)}) - \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right]_{E'=E^{(0)}} E_r \\ &\quad - \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'} \right]_{N'=N^{(0)}} N_r \quad . \end{aligned} \quad (3.321)$$

Die Ableitungen in Klammern sind Konstanten, die das Reservoir A' kennzeichnen. Wieder bezeichnen wir

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right]_{E'=E^{(0)}} \quad (3.322)$$

und führen die Bezeichnung ein

$$\alpha \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'} \right]_{N'=N^{(0)}} \quad . \quad (3.323)$$

Mit dem chemischen Potential μ ist

$$\alpha = -\beta\mu \quad . \quad (3.324)$$

Aus (3.321) folgt

$$\Omega' (E^{(0)} - E_r, N^{(0)} - N_r) = \Omega' (E^{(0)}, N^{(0)}) e^{-\beta E_r - \alpha N_r} \quad . \quad (3.325)$$

Damit haben wir

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r - \alpha N_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r}} \quad . \quad (3.326)$$

Hierbei haben wir durch die Summe im Nenner den Normierungsfaktor festgelegt. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung (3.326) heißt großkanonische Verteilung. Mit (3.324) können wir schreiben

$$P_r = \frac{e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{\sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}} \quad . \quad (3.327)$$

Ein Ensemble von Systemen, das gemäß dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung verteilt ist, heißt großkanonisches Ensemble. In großkanonischen Verteilungen ist die mittlere Teilchenzahl \bar{N} und die mittlere Energie \bar{E} bekannt. Sie bestimmen sich gemäß

$$\bar{E} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r}} \quad , \quad (3.328)$$

$$\bar{N} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r} N_r}{\sum_r e^{-\beta E_r - \alpha N_r}} \quad . \quad (3.329)$$

3.15 Der Gleichverteilungssatz

Wir gehen von den folgenden Voraussetzungen aus: Die Energie eines Systems sei eine Funktion von f generalisierten Koordinaten q_k und f generalisierten Impulsen p_k ,

$$E = E (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \quad . \quad (3.330)$$

Die Gesamtenergie soll sich nun in eine Summe der Form

$$E = \varepsilon_i (p_i) + E' (q_1, \dots, p_f) \quad (3.331)$$

aufspalten, wobei ε_i nur die eine Variable p_i enthält und der restliche Teil E' nicht von p_i abhängt. Ferner sei die Funktion ε_i quadratisch in p_i ,

$$\varepsilon_i (p_i) = b p_i^2 \quad , \quad (3.332)$$

wobei b irgendeine Konstante ist.

Wir wollen nun die Frage untersuchen, wie groß der Mittelwert von ε_i im thermischen Gleichgewicht ist, sofern die angegebenen Bedingungen erfüllt sind. Wenn sich das System bei der

Temperatur $T = (k\beta)^{-1}$ im Gleichgewicht befindet, ist die Verteilung auf seine möglichen Zustände durch die kanonische Verteilung gegeben. Der Mittelwert $\bar{\varepsilon}_i$ resultiert dann definitionsgemäß aus

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \varepsilon_i dq_1 \cdots dp_f}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \cdots dp_f} \quad . \quad (3.333)$$

Hierbei haben wir die Zustandssumme durch die Phasenraumintegrale substituiert. Den Mittelwert $\bar{\varepsilon}_i$ können wir umschreiben in

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_i &= \frac{\int e^{-\beta(\varepsilon_i + E')} \varepsilon_i dq_1 \cdots dp_f}{\int e^{-\beta(\varepsilon_i + E')} dq_1 \cdots dp_f} \\ &= \frac{\int e^{-\beta\varepsilon_i} \varepsilon_i dp_i \int e^{-\beta E'} dq_1 \cdots dp_f}{\int e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i \int e^{-\beta E'} dq_1 \cdots dp_f} \quad . \end{aligned} \quad (3.334)$$

Die letzten Integrale im Zähler und Nenner kürzen sich heraus. Es verbleibt

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta\varepsilon_i} \varepsilon_i dp_i}{\int e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i} \quad . \quad (3.335)$$

Wir formen diesen Ausdruck um, indem wir den Zähler auf Ableitungen des Nenners zurückführen,

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{-\frac{\partial}{\partial\beta} \left(\int e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i \right)}{\int e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i} \quad (3.336)$$

oder

$$\bar{\varepsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i \right) \quad . \quad (3.337)$$

Zur Auswertung des Integrals setzen wir (3.332) ein. Es folgt

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \beta^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy \quad , \quad (3.338)$$

wobei wir die Substitution

$$y = \beta^{\frac{1}{2}} p_i \quad (3.339)$$

eingeführt haben. Also ist

$$\ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i = -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy \quad . \quad (3.340)$$

Im letzten Term tritt β nicht mehr auf. Somit erhalten wir

$$\bar{\varepsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left(-\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta} \quad (3.341)$$

oder

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{1}{2}kT \quad . \quad (3.342)$$

Dies ist der sogenannte Gleichverteilungssatz der klassischen statistischen Mechanik. Dieses Ergebnis gilt recht allgemein. Der Mittelwert jedes unabhängigen quadratischen Terms der Gesamtenergie ist $\frac{1}{2}kT$.

3.16 Verschiedene Anwendungen

Als erstes Anwendungsbeispiel betrachten wir die mittlere kinetische Energie eines Moleküls in einem Gas der Temperatur T . Mit der Masse m des Moleküls und mit dem Schwerpunktsimpuls $\vec{p} = m\vec{v}$ lautet die kinetische Translationsenergie K

$$K = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad . \quad (3.343)$$

Die Voraussetzungen des Gleichverteilungssatzes sind erfüllt. Da (3.343) drei quadratische Terme enthält, folgt aus dem Gleichverteilungssatz unmittelbar

$$\bar{K} = \frac{3}{2}kT \quad . \quad (3.344)$$

Bei einem idealen, einatomigen Gas ist die gesamte Energie kinetische Energie, so daß die mittlere Energie pro Mol einfach durch

$$\bar{E} = L \left(\frac{3}{2}kT \right) = \frac{3}{2}RT \quad (3.345)$$

gegeben ist. Die molare spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist dann

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}R \quad . \quad (3.346)$$

Der Gleichverteilungssatz gilt in der klassischen Mechanik, hat aber in der Quantenmechanik nur limitierte Rechtfertigung. Als quantenmechanisches Beispiel wollen wir den eindimensionalen harmonischen Oszillator betrachten. Der harmonische Oszillator soll sich mit einem Wärmereservoir der Temperatur T im Gleichgewicht befinden. Für die Energie des Oszillators gilt

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}\kappa x^2 \quad . \quad (3.347)$$

Die Federkonstante wird hier κ genannt, um sie von der Boltzmann-Konstante zu unterscheiden. Die Bedingungen des Gleichverteilungssatzes sind bezüglich der kinetischen und der potentiellen Energie erfüllt. Es folgt

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{2m} \overline{p^2} = \frac{1}{2}kT \quad , \quad (3.348)$$

$$\bar{E}_{\text{pot}} = \frac{1}{2}\kappa \overline{x^2} = \frac{1}{2}kT \quad . \quad (3.349)$$

Also folgt für die mittlere Gesamtenergie

$$\bar{E} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT \quad . \quad (3.350)$$

Wir wollen dieses Beispiel auch im Rahmen der Quantenmechanik untersuchen. Für die Energieniveaus des quantenmechanischen harmonischen Oszillators gilt

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (3.351)$$

mit

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.352)$$

und

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \quad . \quad (3.353)$$

Für die mittlere Energie des harmonischen Oszillators folgt dann

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} E_n}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (3.354)$$

mit

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\beta\hbar\omega} \quad . \quad (3.355)$$

Dies schreiben wir um in

$$Z = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \left(1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + \dots\right) \quad . \quad (3.356)$$

Diese unendliche Summe ist eine konvergente geometrische Reihe mit dem Grenzwert

$$Z = e^{-\beta\hbar\omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad . \quad (3.357)$$

Somit folgt weiter

$$\ln Z = -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) \quad . \quad (3.358)$$

Für die mittlere Energie resultiert

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\left(-\frac{1}{2}\hbar\omega - \frac{e^{-\beta\hbar\omega}\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\right) \quad (3.359)$$

und weiter

$$\bar{E} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) . \quad (3.360)$$

Wir betrachten jetzt zwei Grenzfälle. Im Hochtemperaturlimes gilt

$$\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1 . \quad (3.361)$$

In diesem Falle folgt

$$\bar{E} = \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{(1 + \beta\hbar\omega + \dots) - 1} \right] \approx \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\beta\hbar\omega} \right] \approx \hbar\omega \left[\frac{1}{\beta\hbar\omega} \right] . \quad (3.362)$$

Somit haben wir

$$\bar{E} = \frac{1}{\beta} = kT , \quad (3.363)$$

was mit dem klassischen Ergebnis übereinstimmt. Im Niedertemperaturlimes haben wir

$$\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1 \quad (3.364)$$

und somit

$$e^{\beta\hbar\omega} \gg 1 . \quad (3.365)$$

Dies ergibt schließlich

$$\bar{E} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + e^{-\beta\hbar\omega} \right) . \quad (3.366)$$

Dieses Ergebnis weicht deutlich vom klassischen Resultat ab. Im Grenzwert $T \rightarrow 0$ folgt die Nullpunktenergie $\frac{1}{2}\hbar\omega$ des Grundzustandes.

Wir wollen nun weitere Anwendungsbeispiele der kanonischen Verteilung behandeln. Zunächst befassen wir uns mit dem Paramagnetismus. Wir betrachten einen Stoff, der N_0 magnetische Atome pro Volumeneinheit enthält und der sich in einem äußeren Magnetfeld \vec{H} befindet. Jedes Atom habe den Spin $\frac{1}{2}$, der einem ungepaarten Elektron entspricht, sowie ein inneres magnetisches Moment μ . Das magnetische Moment eines jeden Atoms kann parallel oder antiparallel zum äußeren Feld \vec{H} ausgerichtet sein. Wie groß ist das mittlere magnetische Moment $\bar{\mu}_H$ in Richtung von \vec{H} eines solchen Atoms bei der Temperatur T ? Die Wechselwirkung unter den Atomen werde vernachlässigt. Bei parallelem Spin zu \vec{H} ist die magnetische Energie des Atoms

$$\varepsilon_+ = -\mu H , \quad (3.367)$$

bei antiparallelem Spin folgt

$$\varepsilon_- = \mu H \quad . \quad (3.368)$$

Für den Fall (3.367) gilt die Wahrscheinlichkeit, ein Atom in diesem Zustand vorzufinden

$$P_+ = C e^{-\beta\varepsilon_+} = C e^{\beta\mu H} \quad (3.369)$$

mit $\beta = (kT)^{-1}$. Für den Fall (3.368) folgt analog

$$P_- = C e^{-\beta\varepsilon_-} = C e^{-\beta\mu H} \quad . \quad (3.370)$$

Der (+)-Zustand ist wahrscheinlicher. Also muß das mittlere magnetische Moment $\bar{\mu}_H$ in die Richtung des äußeren Feldes \vec{H} weisen. Der wesentliche Parameter ist der Quotient aus der magnetischen Energie und der thermischen Energie

$$y = \beta\mu H = \frac{\mu H}{kT} \quad . \quad (3.371)$$

Für den Mittelwert $\bar{\mu}_H$ gilt

$$\bar{\mu}_H = \frac{P_+\mu + P_-(-\mu)}{P_+ + P_-} = \mu \frac{e^{\beta\mu H} - e^{-\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}} = \mu \tanh \frac{\mu H}{kT} \quad . \quad (3.372)$$

Die Magnetisierung \bar{M}_0 , das mittlere magnetische Moment pro Volumeneinheit, ist dann in der Richtung von \vec{H} durch

$$\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu}_H \quad (3.373)$$

gegeben. Es gelten die Grenzfälle

$$\begin{aligned} \tanh y = y & \quad \text{für} \quad y \ll 1 \quad , \\ \tanh y = 1 & \quad \text{für} \quad y \gg 1 \quad . \end{aligned} \quad (3.374)$$

Somit resultiert

$$\bar{\mu}_H = \frac{\mu^2 H}{kT} \quad \text{für} \quad \frac{\mu H}{kT} \ll 1 \quad , \quad (3.375)$$

$$\bar{\mu}_H = \mu \quad \text{für} \quad \frac{\mu H}{kT} \gg 1 \quad . \quad (3.376)$$

Im Hochtemperaturfall (3.375) folgt weiter

$$\bar{M}_0 = \chi H \quad \text{für} \quad \frac{\mu H}{kT} \ll 1 \quad . \quad (3.377)$$

Dabei ist die magnetische Suszeptibilität χ unabhängig von H . Wir haben für χ

$$\chi = \frac{N_0 \mu^2}{kT} \quad . \quad (3.378)$$

Die Abhängigkeit $\chi \sim 1/T$, die nur für hohe Temperaturen gilt, ist das Curie-Gesetz. Im Niedertemperaturfall (3.376) haben wir

$$\overline{M}_0 = N_0 \mu \quad \text{für} \quad \frac{\mu H}{kT} \gg 1 \quad . \quad (3.379)$$

Daher wird \overline{M}_0 für tiefe Temperaturen magnetfeldunabhängig und gleich dem Maximum der Magnetisierung, die eine Substanz aufzeigen kann. Dies entspricht der Sättigung.

Als nächstes Anwendungsbeispiel betrachten wir ein Gas aus zweiatomigen Molekülen bei der Temperatur T im Volumen V . Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen werde vernachlässigt. Damit ist die Gesamtenergie gleich der Summe der Einzelenergien. Wir behandeln das Problem im Rahmen der klassischen Mechanik. Die Energie eines Moleküls ist durch die kinetische Energie determiniert

$$E = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad . \quad (3.380)$$

Ist die Lage des Moleküls zwischen \vec{r} und $\vec{r} + d\vec{r}$ und der Impuls zwischen \vec{p} und $\vec{p} + d\vec{p}$, so lautet das Phasenvolumen

$$d\Gamma = d^3 r d^3 p \quad . \quad (3.381)$$

Die klassische Wahrscheinlichkeitsverteilung ist gegeben durch

$$P(\vec{r}, \vec{p}) d^3 r d^3 p = C \frac{d^3 r d^3 p}{h^3} e^{-\beta p^2/(2m)} \quad . \quad (3.382)$$

h gibt die Größe der Phasenraumzelle an, C ist eine Normierungskonstante. Um die Wahrscheinlichkeit $P(\vec{p}) d^3 p$ dafür zu finden, daß das Molekül unabhängig von seiner Lage einen Impuls im Bereich zwischen \vec{p} und $\vec{p} + d\vec{p}$ besitzt, muß über das Volumen integriert werden

$$P(\vec{p}) d^3 p = \int_V P(\vec{r}, \vec{p}) d^3 r d^3 p = C' e^{-\beta p^2/(2m)} d^3 p \quad . \quad (3.383)$$

Äquivalenterweise kann man dies durch die Geschwindigkeit $\vec{v} = \vec{p}/m$ ausdrücken. Die Wahrscheinlichkeit $P(\vec{v}) d^3 v$ dafür, daß das Molekül eine Geschwindigkeit im Bereich zwischen \vec{v} und $\vec{v} + d\vec{v}$ besitzt, lautet dann

$$P(\vec{v}) d^3 v = P(\vec{p}) d^3 p = C'' e^{-\beta v^2/2} d^3 v \quad . \quad (3.384)$$

Das Ergebnis (3.384) ist die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung für molekulare Geschwindigkeiten. Wir erweitern die betrachtete Situation unter Einbeziehung des Schwerfeldes für das ideale Gas. Wir stellen ein homogenes Gravitationsfeld, das in z -Richtung wirkt, in Rechnung. Dann gilt für die Energie eines Moleküls

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + mgz \quad (3.385)$$

mit der Endbeschleunigung g . Analog folgt für die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\begin{aligned} P(\vec{r}, \vec{p}) d^3r d^3p &= C \frac{d^3r d^3p}{h^3} e^{-\beta[p^2/(2m) + mgz]} \\ &= C' d^3r d^3p e^{-\beta p^2/(2m)} e^{-\beta mgz} \quad . \end{aligned} \quad (3.386)$$

Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung hängt von der z -Koordinate ab. Die Wahrscheinlichkeit $P(\vec{p}) d^3p$ dafür, daß ein Molekül unabhängig von seiner Lage einen Impuls im Bereich zwischen \vec{p} und $\vec{p} + d^3\vec{p}$ besitzt, ist wie zuvor gegeben durch

$$P(\vec{p}) d^3p = \int_V P(\vec{r}, \vec{p}) d^3r d^3p \quad . \quad (3.387)$$

Aufgrund des Produktes der beiden Exponentialfunktionen resultiert

$$P(\vec{p}) d^3p = C'' e^{-\beta p^2/(2m)} d^3p \quad . \quad (3.388)$$

Dies bedeutet, daß die Impulsverteilung und daher auch die Geschwindigkeitsverteilung genau die gleiche wie ohne Berücksichtigung des Schwerfeldes ist. Schließlich können wir die Wahrscheinlichkeit $P(z) dz$ dafür angeben, daß ein Molekül in einer Höhe zwischen z und $z + dz$ vorzufinden ist, und zwar unabhängig von der x - und y -Koordinate und unabhängig vom Impuls. Durch Integration folgt

$$P(z) dz = \int_{(x,y)} \int_{(\vec{p})} P(\vec{r}, \vec{p}) d^3r d^3p \quad . \quad (3.389)$$

Es ergibt sich offensichtlich

$$P(z) dz = C''' e^{-\beta mgz} dz \quad . \quad (3.390)$$

Für einen Behälter für das Volumen mit konstanter Querschnittfläche ist C''' eine Proportionalitätskonstante. Damit folgt

$$P(z) = P(0) e^{-mgz/(kT)} \quad . \quad (3.391)$$

Dies ist die barometrische Höhenformel. Die Wahrscheinlichkeit dafür, ein Molekül in der Höhe z vorzufinden, nimmt exponentiell mit der Höhe ab. Beschrieben wird die Luftdichte in Abhängigkeit von der Höhe über der Erdoberfläche bei angenommener konstanter Temperatur. Gerade diese letzte Annahme muß aber relativiert werden.

Als nächstes Beispiel betrachten wir ein aus N identischen, einatomigen Molekülen der Masse m bestehendes Gas, das in einem Behälter mit dem Volumen V eingeschlossen ist. Die Gesamtenergie des Gases ist dann durch

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (3.392)$$

gegeben. Wir wollen das Problem zunächst klassisch behandeln. Die klassische Verteilungsfunktion Z' lautet

$$Z' = \int \exp \left\{ -\beta \left[\frac{1}{2m} (\vec{p}_1^2 + \dots + \vec{p}_N^2) + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right] \right\} \frac{d^3 r_1 \dots d^3 r_N d^3 p_1 \dots d^3 p_N}{h^{3N}} \quad (3.393)$$

oder

$$Z' = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta/(2m)p_1^2} d^3 p_1 \dots \int e^{-\beta/(2m)p_N^2} d^3 p_N \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d^3 r_1 \dots d^3 r_N \quad (3.394)$$

Im Gegensatz zu den kinetischen Energien ist U nicht einfach eine Summe von Einteilchenenergien. Dies ist der Grund dafür, warum die Behandlung eines nichtidealen Gases mit $U \neq 0$ relativ kompliziert ist. Für ein verdünntes Gas und $U = 0$ resultiert einfach

$$\int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N = V^N \quad (3.395)$$

In diesem Fall läßt sich die Zustandssumme schreiben als

$$Z' = \zeta^N \quad (3.396)$$

oder

$$\ln Z' = N \ln \zeta \quad (3.397)$$

mit

$$\zeta = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta/(2m)p^2} d^3 p \quad (3.398)$$

Dieses Integral läßt sich leicht ausführen. Es ist

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta/(2m)p^2} d^3 p \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta/(2m)p_x^2} d^3 p_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta/(2m)p_y^2} d^3 p_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta/(2m)p_z^2} d^3 p_z \\ &= \left(\sqrt{\frac{\pi 2m}{\beta}} \right)^3 \end{aligned} \quad (3.399)$$

Also haben wir

$$\zeta = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \quad (3.400)$$

und weiter

$$\ln Z' = N \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) \right] \quad (3.401)$$

Aus dieser Verteilungsfunktion lassen sich unmittelbar eine Reihe weiterer physikalischer Größen berechnen. Der mittlere Gasdruck ist gegeben durch

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z'}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} \quad . \quad (3.402)$$

Also gilt erneut

$$\bar{p}V = NkT \quad . \quad (3.403)$$

Die mittlere Gesamtenergie des Gases lautet

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z' = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = N\bar{\varepsilon} \quad (3.404)$$

mit der mittleren Energie pro Molekül

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT \quad . \quad (3.405)$$

Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist dann durch

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}Nk = \frac{3}{2}\nu Lk \quad (3.406)$$

gegeben, wobei ν die Anzahl der Mole und L die Loschmidtsche Zahl ist. Damit ergibt sich wieder für die molare spezifische Wärme bei konstantem Volumen

$$c_V = \frac{3}{2}R \quad (3.407)$$

mit der Gaskonstanten

$$R = kL \quad . \quad (3.408)$$

Die Schwankung der Gesamtenergie des Gases, welches sich mit einem Wärmereservoir der Temperatur T in Kontakt befindet, lässt sich ebenfalls leicht berechnen. Das mittlere Schwankungsquadrat der Energie war durch

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \quad (3.409)$$

gegeben. Dabei ist V konstant zu halten. Mit $\beta = (kT)^{-1}$ erhalten wir

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \frac{\partial T}{\partial \beta} = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = kT^2 C_V \quad . \quad (3.410)$$

Somit ist die Schwankung der Energie irgendeines Systems ganz allgemein mit dessen Wärmekapazität bei konstantem Volumen korreliert. In dem speziellen Fall eines aus N einatomigen Molekülen bestehenden idealen Gases erhält man

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{3}{2}Nk^2T^2 \quad . \quad (3.411)$$

Für die mittlere quadratische Abweichung

$$\Delta^* E = [(\overline{\Delta E})^2]^{1/2} \quad (3.412)$$

bezogen auf die mittlere Energie \overline{E} folgt daraus

$$\frac{\Delta^* E}{\overline{E}} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2} N k^2 T^2}}{\frac{3}{2} N k T} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \quad (3.413)$$

Wenn N von der Größenordnung der Loschmidtschen Zahl ist, ist der Ausdruck sehr klein.

Als nächstes Anwendungsbeispiel wollen wir uns mit der spezifischen Wärme von Festkörpern beschäftigen. In einem Festkörper können die Atome frei um ihre Gleichgewichtslage schwingen. Dies sind die Gitterschwingungen, in quantisierter Form sind dies die Phononen. Wir betrachten kleine Schwingungen um die Gleichgewichtslage, d.h. die potentielle Wechselwirkungsenergie kann in eine Taylor-Reihe entwickelt werden. Wir brechen diese Entwicklung nach Gliedern der zweiten Ordnung ab. Die Gesamtenergie der Gitterschwingung kann dann in der einfachen Form

$$E = \sum_{i=1}^{3L} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \kappa_i q_i^2 \right) \quad (3.414)$$

dargestellt werden. Wir haben uns auf die Betrachtung von L Atomen eines Mols beschränkt. Die Gesamtenergie hat damit die Form von $3L$ unabhängigen eindimensionalen harmonischen Oszillatoren. Bei hohen Temperaturen kann der Gleichverteilungssatz angewandt werden. Für die mittlere Energie pro Mol resultiert

$$\overline{E} = 3LkT = 3RT \quad (3.415)$$

oder

$$\overline{E} = 3L \left(\frac{1}{2} kT \cdot 2 \right) \quad (3.416)$$

Damit erhält man für die molare spezifische Wärme bei konstantem Volumen

$$C_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \right)_V = 3R \quad (3.417)$$

Dieses empirisch für viele Festkörper verifizierte Gesetz ist das Dulong-Petitsche-Gesetz. Diese Ergebnisse gelten nicht bei wesentlich niedrigeren Temperaturen.

Einstein machte die Annahme, daß alle Atome im Festkörper mit der selben Kreisfrequenz ω schwingen. Dann ist $\kappa_i = m\omega^2$ für alle i . Für die mittlere Gesamtenergie der $3L$ quantenmechanischen Oszillatoren resultiert

$$\overline{E} = 3L \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) \quad (3.418)$$

Damit ist die molare spezifische Wärme des Festkörpers in diesem einfachen Einstein-Modell durch

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \\
 &= -\frac{3L \hbar \omega}{kT^2} \left[-\frac{e^{\beta \hbar \omega} \hbar \omega}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \right]
 \end{aligned} \tag{3.419}$$

oder

$$C_V = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \tag{3.420}$$

gegeben. Dabei haben wir die charakteristische Einstein-Temperatur durch

$$\Theta_E \equiv \frac{\hbar \omega}{k} \tag{3.421}$$

eingeführt. Für hohe Temperaturen $kT \gg \hbar \omega$ oder $T \gg \Theta_E$ folgt wieder das klassische Ergebnis, d.h. $C_V \rightarrow 3R$.

3.17 Paramagnetismus

Wir verbleiben bei Anwendungsbeispielen der kanonischen Verteilungsfunktion. Wir haben Paramagnetismus bereits für den einfachen Fall des Spins $s = \frac{1}{2}$ kennengelernt. Jetzt wollen wir dies auf den Fall beliebiger Spins verallgemeinern. Wir betrachten ein System von N nicht-wechselwirkenden Atomen in einer Substanz der absoluten Temperatur T und in einem äußeren Magnetfeld \vec{H} , das in z -Richtung zeigen möge. Die magnetische Energie eines Atoms ist gegeben durch

$$\varepsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad , \tag{3.422}$$

wobei $\vec{\mu}$ das magnetische Moment des Atoms ist. Als Zitat aus der Atomphysik verwenden wir, daß das magnetische Moment proportional zum Gesamtdrehimpuls $\hbar \vec{j}$ des Atoms ist. Es ist

$$\vec{\mu} = g \mu_0 \vec{j} \quad . \tag{3.423}$$

μ_0 ist das Bohrsche Magneton

$$\mu_0 = \frac{e \hbar}{2mc} \quad . \tag{3.424}$$

Es ist eine atomare Standardeinheit für das magnetische Moment. Der g -Faktor des Atoms oder der Landé-Faktor g ist eine Zahl von der Größenordnung 1. Für ein einzelnes Elektron ist $g = 2$. Das Magnetfeld \vec{H} ist die lokale magnetische Feldstärke. Dies stimmt nicht notwendigerweise

mit der äußeren Magnetfeldstärke überein. Wir vernachlässigen hier jedoch das von den anderen Atomen generierte magnetische Feld. Der Unterschied zwischen äußeren und lokalem Feld wird zunehmend bedeutungsloser, je kleiner die Konzentration der magnetischen Atome ist. Wir erhalten somit

$$\varepsilon = -g\mu_0 \vec{j} \cdot \vec{H} = -g\mu_0 H j_z \quad . \quad (3.425)$$

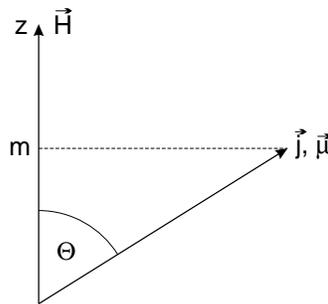
Es ist in der Quantenmechanik

$$j_z = m \quad (3.426)$$

mit

$$-j \leq m \leq j \quad . \quad (3.427)$$

m kann somit $(2j + 1)$ -Werte annehmen.



Für die möglichen magnetischen Energien haben wir

$$\varepsilon = -g\mu_0 H m \quad . \quad (3.428)$$

Die Wahrscheinlichkeit P_m dafür, daß sich ein Atom in einem Zustand m befindet, ist durch

$$P_m \sim e^{-\beta\varepsilon_m} = e^{\beta g\mu_0 H m} \quad (3.429)$$

determiniert. Die z -Komponente des magnetischen Momentes ist in diesem Zustand

$$\mu_z = g\mu_0 m \quad . \quad (3.430)$$

Die mittlere z -Komponente des magnetischen Momentes ist deshalb

$$\overline{\mu_z} = \frac{\sum_{m=-j}^j e^{\beta g\mu_0 H m} g\mu_0 m}{\sum_{m=-j}^j e^{\beta g\mu_0 H m}} \quad . \quad (3.431)$$

Hierbei lässt sich der Zähler durch Ableitung des Nenners nach dem Feld H ausdrücken. Es ist

$$\sum_{m=-j}^j e^{\beta g \mu_0 H m} g \mu_0 m = \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial H} \quad (3.432)$$

mit

$$Z = \sum_{m=-j}^j e^{\beta g \mu_0 H m} \quad (3.433)$$

Z ist die Verteilungsfunktion der Einzelatome. Somit haben wir

$$\overline{\mu_z} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial H} \quad (3.434)$$

Zur Berechnung von Z führen wir die Abkürzung

$$\eta = \beta g \mu_0 H = \frac{g \mu_0 H}{kT} \quad (3.435)$$

ein. η gibt wieder das Verhältnis von magnetischer Energie zu thermischer Energie an. Damit gilt

$$Z = \sum_{m=-j}^j e^{\eta m} = e^{-\eta j} + e^{-\eta(j-1)} + \dots + e^{\eta j} \quad (3.436)$$

Diese geometrische Reihe ist leicht aufzusummieren. Haben wir die geometrische Reihe

$$S \equiv a + af + af^2 + \dots + af^n \quad (3.437)$$

vorliegen mit dem Faktor f , so bestimmen wir die Summe wie folgt: Wir multiplizieren (3.437) mit f

$$fS = af + af^2 + \dots + af^n + af^{n+1} \quad (3.438)$$

Wir subtrahieren (3.438) von (3.437) und erhalten

$$(1 - f)S = a - af^{n+1} \quad (3.439)$$

und daher

$$S = a \frac{1 - f^{n+1}}{1 - f} \quad (3.440)$$

Somit bekommen wir für (3.436) mit $f = e^\eta$ und $a = e^{-\eta j}$

$$Z = \frac{e^{-\eta j} - e^{\eta(j+1)}}{1 - e^\eta} \quad (3.441)$$

Wir erweitern mit $e^{-\eta/2}$ und erhalten

$$Z = \frac{e^{-\eta(j+1/2)} - e^{\eta(j+1/2)}}{e^{-\eta/2} - e^{\eta/2}} \quad (3.442)$$

oder

$$Z = \frac{\sinh(j + \frac{1}{2})\eta}{\sinh \frac{1}{2}\eta} \quad (3.443)$$

mit

$$\sinh y = \frac{e^y - e^{-y}}{2} \quad (3.444)$$

Also gilt weiter

$$\ln Z = \ln \sinh \left(j + \frac{1}{2} \right) \eta - \ln \sinh \frac{1}{2} \eta \quad (3.445)$$

Für das mittlere magnetische Moment in z -Richtung resultiert

$$\bar{\mu}_z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial H} = g\mu_0 \frac{\partial \ln Z}{\partial \eta} \quad (3.446)$$

Folglich ist

$$\bar{\mu}_z = g\mu_0 \left[\frac{\left(j + \frac{1}{2} \right) \cosh \left(j + \frac{1}{2} \right) \eta}{\sinh \left(j + \frac{1}{2} \right) \eta} - \frac{\frac{1}{2} \cos \frac{1}{2} \eta}{\sinh \frac{1}{2} \eta} \right] \quad (3.447)$$

Dies läßt sich schreiben als

$$\bar{\mu}_z = g\mu_0 j B_j(\eta) \quad (3.448)$$

mit der Brillouin-Funktion

$$B_j(\eta) = \frac{1}{j} \left[\left(j + \frac{1}{2} \right) \coth \left(j + \frac{1}{2} \right) \eta - \frac{1}{2} \coth \frac{1}{2} \eta \right] \quad (3.449)$$

Es ist

$$\coth y \equiv \frac{\cosh y}{\sinh y} = \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}} \quad (3.450)$$

Wir können Grenzfälle untersuchen. Für $\eta \gg 1$ folgt

$$B_j(\eta) = \frac{1}{j} \left[\left(j + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \right] = 1 \quad (3.451)$$

Für $\eta \ll 1$ folgt durch Taylor-Entwicklung

$$B_j(\eta) = \frac{j+1}{3} \eta \quad (3.452)$$

Wenn sich in der Volumeneinheit N Atome befinden, wird das magnetische Moment pro Volumeneinheit, also die Magnetisierung

$$\overline{M}_z = N\overline{\mu}_z = Ng\mu_0j B_j(\eta) \quad . \quad (3.453)$$

Für $\eta \ll 1$ läßt sich diese Beziehung schreiben in der Form

$$\overline{M}_z = \chi H \quad (3.454)$$

mit der magnetischen Suszeptibilität

$$\chi = N \frac{g^2 \mu_0^2 j(j+1)}{3kT} \quad . \quad (3.455)$$

Die Proportionalität $\chi \sim 1/T$ ist wieder das Curie Gesetz. Für $\eta \gg 1$ erhalten wir hingegen

$$\overline{M}_z = Ng\mu_0j \quad . \quad (3.456)$$

Man hat es hier mit einem Sättigungsverhalten zu tun, bei dem die z -Komponente des magnetischen Momentes jedes einzelnen Atoms ihren maximal möglichen Wert besitzt.

3.18 Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Wir betrachten nochmals ein Molekül der Masse m in einem verdünnten Gas. Dies ist ein weiteres Anwendungsbeispiel der kanonischen Verteilungsfunktion. Es sei $f(\vec{r}, \vec{v}) d^3r d^3v$ die mittlere Anzahl von Molekülen mit einer Lage \vec{r} und $\vec{r}+d\vec{r}$ sowie mit einer Geschwindigkeit zwischen \vec{v} und $\vec{v} + d\vec{v}$. Dann ist

$$f(\vec{r}, \vec{v}) d^3r d^3v = C e^{-\beta m v^2/2} d^3r d^3v \quad . \quad (3.457)$$

Die Proportionalitätskonstante C folgt aus der Normierungsbedingung

$$\int_{\vec{r}} \int_{\vec{v}} f(\vec{r}, \vec{v}) d^3r d^3v = N \quad , \quad (3.458)$$

wobei N die Gesamtzahl der Moleküle im Volumen V ist. Somit folgt

$$\begin{aligned} C \int_{\vec{r}} \int_{\vec{v}} e^{-\beta m v^2/2} d^3r d^3v &= CV \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta m v_x^2/2} dv_x \right)^3 \\ &= CV \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2} = N \quad . \end{aligned} \quad (3.459)$$

Mit

$$n = \frac{N}{V} \quad (3.460)$$

haben wir daher

$$C = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} . \quad (3.461)$$

Schließlich folgt die Maxwell-Verteilung

$$f(\vec{v}) = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta m v^2/2} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/(2kT)} . \quad (3.462)$$

Da f nicht von \vec{r} abhängt, wurde dieses Argument weggelassen. Außerdem gilt $f(\vec{v}) = f(v)$, d.h. f hängt nur vom Betrag von \vec{v} ab.

Aus (3.462) können wir sofort die mittlere Anzahl von Molekülen pro Volumeneinheit mit einer Geschwindigkeitskomponente in x -Richtung im Bereich zwischen v_x und $v_x + dv_x$ und mit beliebigen Geschwindigkeitskomponenten in y - und z -Richtung ableiten. Es folgt

$$\begin{aligned} g(v_x) dv_x &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{v_y} \int_{v_z} e^{-m/(2kT)(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_y dv_z \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv_x^2/(2kT)} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv_y^2/(2kT)} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv_z^2/(2kT)} dv_z \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv_x^2/(2kT)} dv_x \left(\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \right)^2 . \end{aligned} \quad (3.463)$$

Damit ist

$$g(v_x) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/(2kT)} . \quad (3.464)$$

Dieser Ausdruck ist so normiert, daß gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = n . \quad (3.465)$$

Aufgrund der symmetrischen Struktur (3.464) ist

$$\overline{v_x} = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) v_x dv_x = 0 . \quad (3.466)$$

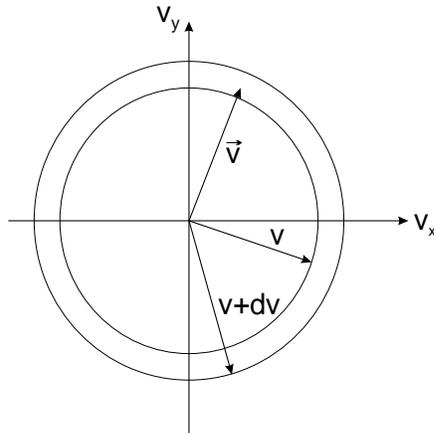
Hingegen haben wir

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) v_x^2 dv_x = \frac{kT}{m} . \quad (3.467)$$

Das gleiche Ergebnis können wir natürlich auch sofort aus dem Gleichverteilungssatz ableiten. Hiernach haben wir

$$\overline{\frac{1}{2}mv_x^2} = \frac{1}{2}kT \quad . \quad (3.468)$$

Wir können mit $F(v) dv$ auch leicht die mittlere Anzahl von Molekülen pro Volumeneinheit mit einem Geschwindigkeitsbetrag $v = |\vec{v}|$ im Bereich zwischen v und $v + dv$ ableiten.



Wir stellen d^3v in Kugelkoordinaten dar. Offensichtlich ist dann

$$F(v) dv = 4\pi f(v) v^2 dv \quad . \quad (3.469)$$

Mit (3.464) haben wir

$$F(v) = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/(2kT)} \quad . \quad (3.470)$$

Auch dies wird häufig als Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung bezeichnet. Die Normierung lautet nun

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = n \quad . \quad (3.471)$$

4 Zustandssumme und Quantenstatistik

4.1 Die Dirac-Schreibweise

Wir wollen jetzt einige mathematische Prinzipien der Quantenmechanik in knapper Form zusammenfassen und dabei die äußerst prägnante

$$\langle \text{bra} | \cdots c \cdots | \text{ket} \rangle \text{-Schreibweise} \quad (4.1)$$

eingeführen. Dieses Kalkül ist zur abstrakten Formulierung besonders geeignet, weil es sehr ökonomisch, eindeutig und inhaltlich äquivalent zur „Integralschreibweise“ ist. Den heuristischen Standpunkt einnehmend, werden wir hier auf die Ausbreitung tiefergehender mathematischer Aspekte verzichten und auf entsprechende Literatur verweisen^{1,2}, in der der notwendige Apparat zur Funktionalanalysis dargelegt wird. Ausgangspunkt der abstrakten Quantenmechanik ist das Postulat: Ein Quantensystem werde durch einen Hilbertraum \mathcal{H} charakterisiert. Jeder mögliche, reine Zustand ψ in dem sich das Quantensystem befinden kann, werde durch ein Element (Zustandsvektor oder kurz Vektor) des Hilbertraums beschrieben. Dirac folgend notieren wir für die Elemente des Hilbertraums:

$$\psi \longrightarrow |\psi\rangle \quad \text{„ket“-Vektor.} \quad (4.2)$$

Wir definieren den Hilbertraum \mathcal{H} im folgenden durch Auflisten der Axiomatik. Anschließend sollen dann erste Konsequenzen gezogen werden.

A1: \mathcal{H} ist ein linearer Vektorraum über dem Körper \mathbb{C} der komplexen Zahlen.

Für Elemente des Hilbertraumes notieren wir

$$|\phi\rangle, |\chi\rangle, |\psi\rangle, \dots, |\varphi\rangle \in \mathcal{H} \quad (4.3)$$

Es sind zwei Verknüpfungen, eine Addition und eine Multiplikation, erklärt, bezüglich derer \mathcal{H} abgeschlossen ist, d.h. die Resultate dieser Verknüpfungen sind ebenfalls Elemente von \mathcal{H} . Die Addition „+“ erfüllt die folgenden Eigenschaften:

$$|\phi\rangle + |\chi\rangle = |\chi\rangle + |\phi\rangle \equiv |\chi + \phi\rangle \quad (\text{Kommutativ-Gesetz}) \quad (4.4)$$

$$(|\phi\rangle + |\chi\rangle) + |\psi\rangle = |\phi\rangle + (|\chi\rangle + |\psi\rangle) \quad (\text{Assoziativ-Gesetz}) \quad (4.5)$$

$$|\phi\rangle + |0\rangle = |\phi\rangle \quad (\text{Existenz eines Nullelements}) \quad (4.6)$$

$$|\phi\rangle + |-\phi\rangle = |0\rangle \quad (\text{Inverses}) \quad (4.7)$$

¹S. Großmann, „Funktionalanalysis“, (AULA-Verlag, 1988)

²J. Weidmann, „Lineare Operatoren in Hilberträumen“, (Teubner-Verlag 1976)

Die Existenz eines zu $|\phi\rangle$ inversen Elements $|\neg\phi\rangle$ erlaubt die Einführung einer Subtraktion in dem Sinne, das gelten soll:

$$|\phi\rangle + |\neg\phi\rangle \equiv |\phi\rangle - |\phi\rangle = 0 \quad , \quad (4.8)$$

$$|\phi\rangle + |\neg\chi\rangle \equiv |\phi\rangle - |\chi\rangle = |\phi - \chi\rangle \quad . \quad (4.9)$$

Die Multiplikation von Elementen des Hilbertraums mit Elementen $c_1, c_2, \dots, c, \dots$ aus dem Körper der komplexen Zahlen ist durch die Eigenschaften charakterisiert:

$$c(|\phi\rangle + |\chi\rangle) = c|\phi\rangle + c|\chi\rangle = |c\phi\rangle + |c\chi\rangle \quad , \quad (4.10)$$

$$(c_1 + c_2)|\phi\rangle = c_1|\phi\rangle + c_2|\phi\rangle = |c_1\phi\rangle + |c_2\phi\rangle \quad , \quad (4.11)$$

$$(c_1 c_2)|\phi\rangle = c_1(c_2|\phi\rangle) \quad , \quad (4.12)$$

$$1|\phi\rangle = |\phi\rangle \quad . \quad (4.13)$$

Letztere Gleichung definiert ein neutrales Element bezüglich der Multiplikation. Obige Axiomatik (4.4 — 4.13) ist uns sehr wohl geläufig vom üblichen linearen Vektorraum, z.B. dem \mathbf{R}^n . Der Hauptunterschied ist, daß die Definition von \mathcal{H} über den Körper der komplexen Zahlen geschieht. Ebenso überträgt sich der Begriff der linearen Unabhängigkeit. Eine Menge $\{|\varphi_n\rangle, n = 1, 2, \dots, N \in \mathbf{N}\}$ von Zustandsvektoren heißt linear unabhängig falls gilt:

$$\sum_{n=1}^N c_n |\varphi_n\rangle = |0\rangle \quad \implies \quad c_n = 0 \quad \forall \quad n = 1 \dots N \quad . \quad (4.14)$$

Hierüber definiert sich die Dimension von \mathcal{H} als die Maximalzahl linear unabhängiger Vektoren aus \mathcal{H} . Falls $N < \infty$, so ist \mathcal{H} endlich-dimensional, d.h. die Dimension ist abzählbar. Existieren aber unendlich viele linear unabhängige Elemente $|\varphi_n\rangle \in \mathcal{H}$, so ist \mathcal{H} unendlich-abzählbarer Dimension. Dies bedeutet auch, daß jede endliche Untermenge $\{|\varphi_n\rangle, n = 1, 2, \dots, M < \infty\}$ von Zustandsvektoren linear unabhängig ist.

Wir erinnern uns, daß zur Beschreibung der klassischen Physik, z.B. im Konfigurationsraum, der Abstandsbegriff unerläßlich war. Dazu war der Übergang vom linearen Vektorraum zu einem affinen Raum mittels der Definition eines geeigneten Skalarproduktes notwendig. Dies begegnet uns im Rahmen der Quantenmechanik in Gestalt des Axioms

A2: \mathcal{H} ist ein unitärer Raum.

Wir definieren ein Skalarprodukt als eine Abbildung, die jedem Paar $|\phi\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{H}$ eine komplexe Zahl $c \in \mathbf{C}$ zuordnet:

$$(\phi, \psi) := \langle \phi | \psi \rangle = c \in \mathbf{C} \quad . \quad (4.15)$$

Dabei haben wir die Notation

$$\phi \longrightarrow \langle \phi | \quad , \quad \text{„bra“-Vektor} \quad (4.16)$$

den sogenannten $\langle \text{bra} |$ -Vektor eingeführt. Das Skalarprodukt (4.15) erfüllt die Eigenschaften:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^* \quad , \quad (4.17)$$

$$\langle \phi | \psi + \chi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle + \langle \phi | \chi \rangle \quad , \quad (4.18)$$

$$\langle \phi | c\psi \rangle = c \langle \phi | \psi \rangle = \langle c^* \phi | \psi \rangle \quad , \quad (4.19)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle \geq 0 \quad \forall \quad |\psi\rangle \in \mathcal{H} \quad , \quad (4.20)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = 0 \quad \iff \quad |\psi\rangle = |0\rangle \quad . \quad (4.21)$$

Mit Hilfe des definierten Skalarprodukts lassen sich einige wichtige Begriffe einführen.

Orthogonalität: Zwei Zustandsvektoren $|\phi\rangle$ und $|\psi\rangle$ aus \mathcal{H} heißen orthogonal, falls gilt:

$$\langle \phi | \psi \rangle = 0 \quad . \quad (4.22)$$

Ferner läßt sich der Begriff der Norm oder Länge $\|\psi\|$ des Vektors $|\psi\rangle$ definieren:

$$\|\psi\| := \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle} \equiv \sqrt{c} \quad . \quad (4.23)$$

Jeder Vektor $|\phi\rangle \neq |0\rangle$ läßt sich auf Eins normieren:

$$|\phi\rangle \longrightarrow |\varphi\rangle := \frac{|\phi\rangle}{\|\phi\|} = \frac{|\phi\rangle}{\sqrt{\langle \phi | \phi \rangle}} \quad , \quad \langle \varphi | \varphi \rangle = 1 \quad . \quad (4.24)$$

Die oben eingeführte Norm impliziert auch einen Abstandsbegriff. Sie erfüllt zusätzlich die Schwarzsche Ungleichung

$$\|\psi\| \|\phi\| \geq |\langle \psi | \phi \rangle| \quad , \quad (4.25)$$

sowie die Dreiecksrelation

$$\|\psi\| + \|\phi\| \geq \|\psi + \phi\| \geq |\|\psi\| - \|\phi\|| \quad . \quad (4.26)$$

Ganz im Sinne der durch (4.9) eingeführten Subtraktion versteht sich der Abstand zwischen zwei Vektoren $|\psi\rangle$ und $|\phi\rangle$ als

$$\|\psi - \phi\| = \sqrt{(\langle \psi | - \langle \phi |)(|\psi\rangle - |\phi\rangle)} = \sqrt{\langle \psi - \phi | \psi - \phi \rangle} \quad . \quad (4.27)$$

Gegeben sei ein Zustandsvektor $|\psi\rangle$ zusammen mit einer Folge $\{|\psi_n\rangle\}$ von Vektoren aus \mathcal{H} , so ermöglicht obiger Abstandsbegriff die Definition des Begriffs der Konvergenz. Die Folge $\{|\psi_n\rangle\}$ konvergiert stark gegen $|\psi\rangle$, falls gilt:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|\psi - \psi_n\| = 0 \quad . \quad (4.28)$$

Der Begriff der Cauchy-Folge überträgt sich in bekannter Weise: Die Folge $\{|\psi_n\rangle\}$ heißt Cauchy-Folge, falls zu jedem reellen $\varepsilon > 0$ ein $N(\varepsilon) \in \mathbf{N}$ existiert, so daß für alle $n, m > N(\varepsilon)$ gilt:

$$\|\psi_n - \psi_m\| < \varepsilon \quad . \quad (4.29)$$

Es ist anschaulich klar, daß die bisherige Axiomatik im Falle endlich-dimensionaler Hilberträume völlig ausreicht. Mit Hilfe des oben eingeführten Skalarprodukts läßt sich nun eine Orthonormalbasis $\{|\varphi_n\rangle, n = 1, \dots, N\}$ des N -dimensionalen Hilbertraums konstruieren. Wir sprechen von einem vollständigen Orthonormalsystem, falls sich jeder Zustandsvektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ als Linearkombination

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N c_n |\varphi_n\rangle \quad , \quad c_n \in \mathbf{C} \quad , \quad \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (4.30)$$

darstellen läßt. Die Entwicklungskoeffizienten c_n (c -Zahlen) lassen sich gemäß

$$\langle \varphi_n | \psi \rangle = \sum_{m=1}^N c_m \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \sum_{m=1}^N c_m \delta_{nm} = c_n \quad (4.31)$$

als Komponenten des Vektors $|\psi\rangle$ bezüglich der Basis $\{|\varphi_n\rangle\}$ deuten. Um den Übergang von endlich-dimensionalen Hilberträumen zu abzählbar-unendlich-dimensionalen Hilberträumen zu gewährleisten, mit solchen haben wir es in der Quantenmechanik meistens zu tun, müssen wir zwei weitere Axiome fordern.

A3: \mathcal{H} ist separabel

Dieses Axiom besagt, daß es eine abzählbare Menge \mathcal{M} von Elementen aus \mathcal{H} gibt, die überall in \mathcal{H} dicht ist. Dabei bedeutet die Begriffsbildung „dicht“, daß zu jedem $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ und zu jedem $\varepsilon > 0$ ein $|\psi_m\rangle \in \mathcal{M}$ gefunden werden kann, welches die Bedingung $\|\psi - \psi_m\| < \varepsilon$ erfüllt, also beliebig nahe an $|\psi\rangle$ liegt. Ergänzend zur Separabilität fordern wir als letztes Axiom:

A4: \mathcal{H} ist vollständig.

Es besagt, daß jede Cauchy-Folge $\{|\psi_n\rangle\} \subset \mathcal{M}$ gegen ein $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ konvergiert. Damit haben wir alle Axiome des Hilbertraumes zusammengestellt. Die für alle weiteren Entwicklungen essentielle Konsequenz der Axiome **A1** bis **A4** ist die Sicherstellung der Existenz eines vollständigen Orthonormalsystems $\{|\varphi_n\rangle\}$, welches den gesamten Hilbertraum \mathcal{H} aufspannt. Jeder abstrakte Zustandsvektor $|\psi\rangle$ läßt sich in der Form darstellen:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle \quad , \quad (4.32)$$

wobei die Notation \sum sowohl den Fall der Entwicklung nach abzählbar-unendlichen (eigentlichen) Zuständen $|\varphi_n\rangle$ als auch den Fall kontinuierlicher (uneigentlicher) Zustände abdecken soll. Konkret schreiben wir:

$$\sum_n = \begin{cases} \sum_n & : \quad |\varphi_n\rangle \longrightarrow \text{eigentliche Zustände; } n \text{ diskret} \\ & \text{und } \dim(\mathcal{H}) \text{ unendlich-abzählbar.} \\ \int dn & : \quad |\varphi_n\rangle \longrightarrow \text{uneigentliche Zustände, } n \text{ kontinuierlich} \end{cases} \quad (4.33)$$

Die Orthonormalitätsrelation verstehen wir entsprechend:

$$\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta(m|n) = \begin{cases} \delta_{mn} & : \text{ eigentliche Zustände} \\ \delta(m-n) & : \text{ uneigentliche Zustände} \end{cases} \quad (4.34)$$

Aus der Gleichung (4.32) erhalten wir nach Projektion mit $\langle \varphi_m |$ die Vektorkomponente:

$$\langle \varphi_m | \psi \rangle = \sum_n c_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \sum_n c_n \delta(m|n) = c_m . \quad (4.35)$$

Setzen wir diese Beziehung für die Koeffizienten c_n in die Entwicklung (4.32) ein, so erhalten wir formal:

$$|\psi\rangle = \sum_n \langle \varphi_n | \psi \rangle |\varphi_n\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n | \psi \rangle . \quad (4.36)$$

Hieraus läßt sich die folgende Darstellung des Einheitsoperators identifizieren:

$$\hat{1} = \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| , \quad (4.37)$$

wobei die Schreibweise das dyadische Produkt aus den Basiszuständen $|\varphi_n\rangle$ bedeutet. Die Gleichungen (4.34) und (4.37) fassen den Begriff des vollständigen Orthonormalsystems noch einmal in der abstrakten Dirac-Schreibweise zusammen. Jeder einzelne Summand in (4.37) hat eine anschauliche Bedeutung. Angewendet auf einen Zustand $|\psi\rangle$ projiziert er gerade die Vektorkomponente $\langle \varphi_n | \psi \rangle$ in Richtung des Basisvektors $|\varphi_n\rangle$ heraus. Dies führt uns auf den Begriff des Projektionsoperators oder kurz Projektors $\hat{\mathcal{P}}_n$:

$$\hat{\mathcal{P}}_n := |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| , \quad \hat{\mathcal{P}}_n |\psi\rangle = |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n | \psi \rangle . \quad (4.38)$$

Er besitzt offensichtlich die folgenden Eigenschaften:

$$\hat{\mathcal{P}}_n^2 = \hat{\mathcal{P}}_n \hat{\mathcal{P}}_n = |\varphi_n\rangle \underbrace{\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle}_{=1} \langle \varphi_n| = |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| = \hat{\mathcal{P}}_n , \quad (4.39)$$

$$[\hat{\mathcal{P}}_n, \hat{\mathcal{P}}_m] = 0 . \quad (4.40)$$

Die Beziehung (4.39) bezeichnet man als die Idempotenz. Sie ist für beliebige Projektoren charakteristisch.

Mit Hilfe der Vollständigkeitsrelation (4.37) lassen sich Skalarprodukte zwischen abstrakten Zuständen $|\phi\rangle$ und $|\psi\rangle$ auswerten. Es läßt sich gemäß

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle \phi | \hat{1} | \psi \rangle = \sum_n \langle \varphi_n | \phi \rangle^* \langle \varphi_n | \psi \rangle , \quad (4.41)$$

über die Vektorkomponenten $\langle \varphi_n | \phi \rangle$ und $\langle \varphi_n | \psi \rangle$ bezüglich der Basis $|\varphi_n\rangle$ berechnen, indem wir zwischen dem bra-Vektor $\langle \phi |$ und dem ket-Vektor $|\psi\rangle$ die „vollständige $\hat{1}$ einschieben“.

Wir wollen jetzt die Wirkung linearer Operatoren im Hilbertraum im Rahmen der Dirac-Notation darlegen. Ein Operator $\hat{\mathcal{A}}$ vermittelt eine eindeutige Abbildung des Hilbertraumzustandes $|\psi\rangle$ auf den Zustand $|\psi'\rangle$, d.h.

$$|\psi'\rangle = \hat{\mathcal{A}}|\psi\rangle = |\hat{\mathcal{A}}\psi\rangle \quad . \quad (4.42)$$

Lassen wir einen Operator $\hat{\mathcal{A}}$ auf einen ket-Vektor wirken, so sagen wir: „ $\hat{\mathcal{A}}$ wirkt nach rechts“. Lineare Operatoren sind charakterisiert durch die Eigenschaft

$$\hat{\mathcal{A}}(c_1|\psi\rangle + c_2|\phi\rangle) = c_1\hat{\mathcal{A}}|\psi\rangle + c_2\hat{\mathcal{A}}|\phi\rangle = c_1|\hat{\mathcal{A}}\psi\rangle + c_2|\hat{\mathcal{A}}\phi\rangle \quad . \quad (4.43)$$

Nachdem wir die Wirkung linearer Operatoren auf Vektoren des Hilbertraums erklärt haben, können wir ebenfalls mit Hilfe des Begriffs der Norm die Beschränktheit von $\hat{\mathcal{A}}$ definieren. Ein Operator $\hat{\mathcal{A}}$ heißt beschränkt, falls gilt:

$$\|\psi'\| = \|(\hat{\mathcal{A}}|\psi\rangle)\| \leq C\|\psi\| \quad . \quad (4.44)$$

Dabei ist C für alle Vektoren $|\psi\rangle$ aus dem Definitionsbereich $\mathcal{D}_{\hat{\mathcal{A}}}$ von $\hat{\mathcal{A}}$ eine feste Zahl. Die Beschränktheit eines Operators hat die unmittelbare Konsequenz, daß für eine gegebene Cauchy-Folge $\{|\psi_n\rangle\}$, die gegen den Zustand $|\psi\rangle \in \mathcal{D}_{\hat{\mathcal{A}}}$ konvergiert, auch die Cauchy-Folge $\{|\psi'_n\rangle = |\hat{\mathcal{A}}\psi_n\rangle\}$ gegen das Bild $|\psi'\rangle = |\hat{\mathcal{A}}\psi\rangle$ konvergiert. Der zu $\hat{\mathcal{A}}$ adjungierte Operator $\hat{\mathcal{A}}^\dagger$ vermittelt eine eindeutige Abbildung zwischen bra-Vektoren. In der Dirac-Schreibweise drücken wir das folgendermaßen aus:

$$\langle\psi'| = (\langle\psi|\hat{\mathcal{A}}^\dagger) = \langle\hat{\mathcal{A}}\psi| \quad . \quad (4.45)$$

Anwenden des adjungierten Operators auf einen bra-Vektor bedeutet: „ $\hat{\mathcal{A}}$ wirkt nach links“.

4.2 Statistischer Operator

Wir wenden uns nun der Quantenstatistik zu. Die Quantenmechanik ist aufgrund der statistischen Interpretation der Wellenfunktion inhärent eine statistische Theorie. Bezüglich des Ergebnisses eines Meßprozesses können nur statistische Aussagen gemacht werden. Die Unschärfere-lation führt die präzise Festlegung von Phasen $\vec{\pi} = (\vec{q}, \vec{p})$ ad absurdum. Die zweite Unsicherheit resultiert aus der unvollständigen Information im Fall makroskopischer Systeme, die statistische Konzepte erzwingt.

Zur Auswertung von Mittelungsprozessen führen wir den statistischen Operator ein. Wir verwenden die Diracsche bra- und ket-Schreibweise. Einem reinen Zustand läßt sich stets ein Hilbert-Vektor $|\psi\rangle$ zuordnen. Es sei \mathcal{F} eine Observable mit der Eigenwertgleichung

$$\hat{\mathcal{F}}|f_n\rangle = f_n|f_n\rangle \quad (4.46)$$

mit

$$\langle f_n | f_m \rangle = \delta_{nm} \quad . \quad (4.47)$$

Die Eigenzustände $\{|f_n\rangle\}$ mögen ein vollständiges, orthonormiertes System (VON) darstellen. Dann läßt sich jeder Zustand $|\psi\rangle$ als Linearkombination der $|f_n\rangle$ schreiben,

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |f_n\rangle \quad (4.48)$$

mit

$$c_n = \langle f_n | \psi \rangle \quad . \quad (4.49)$$

Für den Mittelwert von \mathcal{F} gilt

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathcal{F}} \rangle &= \langle \psi | \hat{\mathcal{F}} | \psi \rangle = \sum_n \langle \psi | \hat{\mathcal{F}} | f_n \rangle \langle f_n | \psi \rangle \\ &= \sum_n f_n \langle \psi | f_n \rangle \langle f_n | \psi \rangle = \sum_n f_n |c_n|^2 \quad . \end{aligned} \quad (4.50)$$

Hierbei haben wir die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_n |f_n\rangle \langle f_n| = 1 \quad (4.51)$$

ausgenutzt.

Bei einem gemischten Zustand liegt keine vollständige Information über das zu beschreibende System vor. Steht einer quantenmechanischen Beschreibung nur ein unvollständiger Satz von Angaben über das System zur Verfügung, so verwenden wir statistische Verfahren. Ein entsprechendes Konzept benutzt die Dichtematrix, die auch Dichteoperator oder statistischer Operator genannt wird. Ein System in einem gemischten Zustand ist nicht durch einen Hilbert-Vektor beschreibbar. Es sei aber die folgende Aussage möglich: Das System befindet sich mit der Wahrscheinlichkeit p_m in einem reinen Zustand $|\psi_m\rangle$ mit $m = 1, 2, \dots$. Dabei ist

$$0 \leq p_m \leq 1 \quad , \quad (4.52)$$

$$\sum_m p_m = 1 \quad . \quad (4.53)$$

Wenn das System sich in einem reinen Zustand $|\psi_m\rangle$ befände, so würde für die Observable \mathcal{A} der Erwartungswert $\langle \psi_m | \mathcal{A} | \psi_m \rangle$ gemessen. Unsere unvollständige Information über das System erzwingt nun aber eine zusätzliche statistische Mittelung, da wir nur die Wahrscheinlichkeiten p_m kennen, mit der das System tatsächlich diesen Zustand annimmt. Im gemischten Zustand ist der Erwartungswert von \mathcal{A}

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \sum_m p_m \langle \psi_m | \mathcal{A} | \psi_m \rangle \quad . \quad (4.54)$$

Es treten hier zwei unterschiedliche Mittelungstypen auf. Die statistische Mittelung über die Gewichte p_m resultiert aus unserer unvollständigen Information. Zusätzlich gibt es prinzipiell die quantenmechanische Mittelung. Die quantenmechanische Mittelung können wir mit dem vollständigen Orthonormalsystem $|b_i\rangle$ schreiben als

$$\langle \psi_m | \mathcal{A} | \psi_m \rangle = \sum_{i,j} \langle \psi_m | b_i \rangle A_{ij} \langle b_j | \psi_m \rangle \quad (4.55)$$

mit

$$A_{ij} = \langle b_i | \mathcal{A} | b_j \rangle \quad . \quad (4.56)$$

Die statistische Mittelung betrifft die Erwartungswerte und führt nicht zu Interferenzerscheinungen der reinen Zustände. Der gemischte Zustand resultiert also aus einer inkohärenten Superposition von reinen Zuständen. Eine einheitliche Bearbeitung der beiden unterschiedlichen Mittelungsprozesse gelingt mit Hilfe des Statistischen Operators

$$\varrho = \sum_m p_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m| \quad . \quad (4.57)$$

Wir wollen einige Eigenschaften des statistischen Operators diskutieren. Es seien die $|\varphi_n\rangle$ ein vollständiges Orthonormalsystem. Dann haben wir

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{A} \rangle &= \sum_m \sum_{i,j} p_m \langle \psi_m | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \mathcal{A} | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \psi_m \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle \varphi_i | \mathcal{A} | \varphi_j \rangle \sum_m p_m \langle \varphi_j | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \varphi_i \rangle \\ &= \sum_{i,j} A_{ij} \varrho_{ji} = \sum_i (\mathcal{A} \varrho)_{ii} \end{aligned} \quad (4.58)$$

mit

$$\varrho_{ji} = \sum_m p_m \langle \varphi_j | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \varphi_i \rangle \quad . \quad (4.59)$$

Mit ϱ lassen sich Erwartungswerte von Observablen berechnen

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \text{Sp}(\varrho \mathcal{A}) = \text{Sp}(\mathcal{A} \varrho) \quad . \quad (4.60)$$

Die Spur ist unabhängig von der verwendeten Orthonormalbasis. Offensichtlich gilt aufgrund der Definition

$$\varrho = \varrho^\dagger \quad (4.61)$$

d.h. ϱ ist hermitesch. Ferner ist ϱ positiv definit, denn es gilt für einen beliebigen Zustand $|\varphi\rangle$

$$\langle \varphi | \varrho | \varphi \rangle = \sum_m p_m |\langle \varphi | \psi_m \rangle|^2 \geq 0 \quad . \quad (4.62)$$

Der Erwartungswert von ϱ im normierten Zustand $|\varphi\rangle$ stellt die Wahrscheinlichkeit dafür dar, das System in diesem Zustand anzutreffen. In der Quantenmechanik wurde der Projektor

$$\mathcal{P} = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (4.63)$$

eingeführt. Der Erwartungswert $\langle\varphi|\mathcal{P}|\varphi\rangle$ in einem reinen Zustand $|\varphi\rangle$ entspricht der Wahrscheinlichkeit, mit der $|\varphi\rangle$ in $|\psi\rangle$ enthalten ist. Für den Erwartungswert in einem gemischten Zustand bekommen wir

$$\begin{aligned} \langle\mathcal{P}\rangle &= \text{Sp}(|\psi\rangle\langle\psi|\varrho) \\ &= \text{Sp}\left(\sum_m p_m |\psi\rangle\langle\psi|\psi_m\rangle\langle\psi_m|\right) \\ &= \sum_{m,n} p_m \langle\varphi_n|\psi\rangle\langle\psi|\psi_m\rangle\langle\psi_m|\varphi_n\rangle \\ &= \sum_{m,n} p_m \langle\psi|\psi_m\rangle\langle\psi_m|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\psi\rangle \\ &= \sum_n \langle\psi|\varrho|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\psi\rangle \quad . \end{aligned} \quad (4.64)$$

Somit gilt auch

$$\langle\mathcal{P}\rangle = \langle\psi|\varrho|\psi\rangle \quad . \quad (4.65)$$

Mit dem vollständigen Orthonormalsystem $|\varphi_n\rangle$ folgt

$$\begin{aligned} \text{Sp } \varrho &= \sum_n \langle\varphi_n|\varrho|\varphi_n\rangle = \sum_{n,m} \langle\varphi_n|\psi_m\rangle\langle\psi_m|\varphi_n\rangle p_m \\ &= \sum_m p_m \langle\psi_m|\underbrace{\left(\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\right)}_1|\psi_m\rangle \\ &= \sum_m p_m \langle\psi_m|\psi_m\rangle \quad . \end{aligned} \quad (4.66)$$

Also haben wir

$$\text{Sp } \varrho = 1 \quad . \quad (4.67)$$

Dies folgt auch aus

$$\langle\mathcal{A}\rangle = \text{Sp}(\varrho\mathcal{A}) \quad (4.68)$$

mit $\mathcal{A} = 1$.

Auch reine Zustände lassen sich als Spezialfall im Dichtematrixformalismus behandeln. Hierbei ist $p_n=1$ und $p_m = 0 \forall m \neq n$. In diesem Fall haben wir

$$\varrho_\psi = |\psi\rangle\langle\psi| = \mathcal{P} \quad . \quad (4.69)$$

Über ϱ^2 lassen sich reine und gemischte Zustände voneinander unterscheiden. Es ist

$$\begin{aligned}\varrho^2 &= \sum_{n,m} p_n p_m |\psi_n\rangle \langle \psi_n | \psi_m\rangle \langle \psi_m| \\ &= \sum_n p_n^2 |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad .\end{aligned}\tag{4.70}$$

Daraus folgt

$$\text{Sp } \varrho^2 = \sum_n p_n^2 \underbrace{\text{Sp}(\varrho_{\psi_n})}_1 = \sum_n p_n^2 \quad .\tag{4.71}$$

Es gilt aber

$$\sum_n p_n^2 \leq \sum_n p_n = 1 \quad ,\tag{4.72}$$

da $0 \leq p_n \leq 1$. Somit haben wir

$$\text{Sp } \varrho^2 = \sum_n p_n^2 = \begin{cases} = 1 & \text{für einen reinen Zustand} \\ < 1 & \text{für einen gemischten Zustand} \end{cases} \quad .\tag{4.73}$$

Da sich über den statistischen Operator ϱ alle experimentell überprüfbaren Aussagen für ein gegebenes physikalisches System berechnen lassen, gilt: Zwei gemischte Zustände sind identisch, wenn sie durch denselben statistischen Operator beschrieben werden.

Im Schrödinger-Bild gilt für die Zeitableitung der Wellenfunktion

$$i\hbar |\dot{\psi}(t)\rangle = \mathcal{H} |\psi(t)\rangle \quad .\tag{4.74}$$

Unter Ausnutzung der Hermitezität des Hamilton-Operators folgt

$$-i\hbar \langle \dot{\psi}(t) | = \langle \psi(t) | \mathcal{H} \quad .\tag{4.75}$$

Bezüglich des statistischen Operators folgt daraus

$$\begin{aligned}\dot{\varrho} &= \sum_m p_m \left(|\dot{\psi}_m\rangle \langle \psi_m| + |\psi_m\rangle \langle \dot{\psi}_m| \right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_m p_m \left(\mathcal{H} |\psi_m\rangle \langle \psi_m| - |\psi_m\rangle \langle \psi_m| \mathcal{H} \right) \quad .\end{aligned}\tag{4.76}$$

Die Gewichte sind zeitunabhängig, da sich der Informationsstand erst bei der nächsten Messung ändern kann. Die Bewegungsgleichungen sollen aber für Zeiträume gelten, in denen kein Meßprozeß stattfindet.

Es folgt daher für den statistischen Operator als Bewegungsgleichung

$$\dot{\varrho} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \varrho] \quad .\tag{4.77}$$

Dies ist die von Neumann-Gleichung. Sie ist das quantenmechanische Analogon der Liouville-Gleichung

$$\dot{\rho} = -\{H, \rho\} \quad (4.78)$$

mit der Hamilton-Funktion H . Wir nehmen nun im folgenden an, daß es sich bei $|E_m\rangle$ um einen Eigenzustand des Hamilton-Operators \mathcal{H} zum Eigenwert E_m handelt. Es ist also

$$\mathcal{H}|E_m\rangle = E_m|E_m\rangle \quad (4.79)$$

und weiter

$$e^{-\beta\mathcal{H}}|E_m\rangle = e^{-\beta E_m}|E_m\rangle \quad , \quad (4.80)$$

wobei $e^{-\beta\mathcal{H}}$ durch die zugeordnete Reihenentwicklung definiert ist. Weiter gilt dann

$$e^{-\beta\mathcal{H}}\sum_m|E_m\rangle = \sum_m e^{-\beta E_m}|E_m\rangle \quad (4.81)$$

und schließlich

$$e^{-\beta\mathcal{H}}\sum_m|E_m\rangle\langle E_m| = \sum_m e^{-\beta E_m}|E_m\rangle\langle E_m| \quad . \quad (4.82)$$

Wir hatten in der statistischen Physik den Übergang von der mikrokanonischen Gesamtheit zur kanonischen Gesamtheit vollzogen. Die mikrokanonische Gesamtheit mit ihren Variablen E, V, N ist der Beschreibung von isolierten bzw. quasiisolierten Systemen angepaßt. Dies entspricht eher selten der experimentellen Situation. Häufiger ist sicher der Fall eines Systems mit fester Teilchenzahl N und konstantem Volumen V im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T . Die kanonische Gesamtheit beschreibt das zu den Variablen T, V, N gehörende statistische Ensemble.

Wir hatten bereits die Energiedarstellung der Zustandssumme im Rahmen der kanonischen Gesamtheit behandelt. Es war

$$\mathcal{Z}(T) = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad . \quad (4.83)$$

Wir können dies auch darstellungsunabhängig formulieren durch

$$\mathcal{Z}(T) = \text{Sp} e^{-\beta H} \quad . \quad (4.84)$$

In der Energiedarstellung bekommen wir wieder

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(T) &= \sum_n \langle E_n | e^{-\beta\mathcal{H}} | E_n \rangle \\ &= \sum_n \langle E_n | e^{-\beta E_n} | E_n \rangle = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad . \end{aligned} \quad (4.85)$$

(4.84) ist die Zustandssumme der kanonischen Gesamtheit. Betrachten wir (4.82), so erkennen wir aufgrund der Vollständigkeitsrelation, daß gilt

$$e^{-\beta\mathcal{H}}\sum_m|E_m\rangle\langle E_m| = e^{-\beta\mathcal{H}} \quad . \quad (4.86)$$

Bis auf die Normierungsbedingung entspricht dies dem statistischen Operator des kanonischen Ensembles. Der statistische Operator ist festgelegt durch

$$\varrho = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{\text{Sp } e^{-\beta\mathcal{H}}} \quad . \quad (4.87)$$

Selbstverständlich gilt wieder

$$\text{Sp } \varrho = 1 \quad . \quad (4.88)$$

Offensichtlich vertauscht ϱ mit dem Hamilton-Operator \mathcal{H} , d.h.

$$[\varrho, \mathcal{H}] = 0 \quad . \quad (4.89)$$

Für den quantenmechanischen Erwartungswert einer beliebigen Observablen \mathcal{F} mit der kanonischen Gesamtheit finden wir in analoger Weise den Ausdruck

$$\langle \mathcal{F} \rangle = \text{Sp } (\varrho \mathcal{F}) = \frac{\text{Sp } (e^{-\beta\mathcal{H}} \mathcal{F})}{\text{Sp } e^{-\beta\mathcal{H}}} \quad . \quad (4.90)$$

So liest man dieser Darstellung beispielsweise direkt die innere Energie ab

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}(T, V) \quad . \quad (4.91)$$

Eine ähnlich allgemeine Beziehung wollen wir jetzt für die großkanonische Gesamtheit ableiten. Die großkanonische Gesamtheit soll auch in der Quantenstatistik Situationen beschreiben, bei denen das zu untersuchende physikalische System sowohl thermischen- als auch Teilchenaustauschkontakt mit der Umgebung aufweist. Durch thermischen Kontakt mit einem Wärmebad wird die Temperatur T wie in der kanonischen Gesamtheit vorgegeben, während die Energie des Systems zu diesem Zweck fluktuieren kann. Neu ist der Teilchenaustauschkontakt mit einem Teilchenreservoir, der für ein chemisches Potential μ sorgt, wohingegen die Zahl N der Teilchen veränderlich ist. Die Zustandsvariablen der großkanonischen Gesamtheit sind T, V, μ .

Im großkanonischen Ensemble betrachten wir Eigenzustände $|E_m(N)\rangle$ des Hamiltonoperators \mathcal{H} und des Teilchenoperators $\hat{\mathcal{N}}$,

$$\mathcal{H} |E_m(N)\rangle = E_m(N) |E_m(N)\rangle \quad , \quad (4.92)$$

$$\hat{\mathcal{N}} |E_m(N)\rangle = N |E_m(N)\rangle \quad . \quad (4.93)$$

Wir setzen voraus, daß \mathcal{H} und $\hat{\mathcal{N}}$ kommutieren, d.h.

$$[\mathcal{H}, \hat{\mathcal{N}}] = 0 \quad . \quad (4.94)$$

Für den statistischen Operator ϱ der großkanonischen Gesamtheit bietet sich der Ansatz

$$\varrho = \sum_N \sum_m p_m(N) |E_m(N)\rangle \langle E_m(N)| \quad (4.95)$$

an. Die verbleibende Aufgabe besteht darin, die Wahrscheinlichkeiten $p_m(N)$ aufzufinden, mit denen sich das System in den Zuständen $|E_m(N)\rangle$ befindet.

Wir hatten bereits in der Energie-Teilchenzahl-Darstellung die Zustandssumme $\mathcal{Z}_g(T, V)$ des großkanonischen Ensembles bestimmt. Es ist

$$\mathcal{Z}_g(T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_m \exp \{-\beta (E_m(N) - \mu N)\} \quad . \quad (4.96)$$

Es wird über alle Zustände m und über alle Teilchenzahlen N summiert. Dies läßt sich auch schreiben als

$$\mathcal{Z}_g(T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \mathcal{Z}(T, V) \quad , \quad (4.97)$$

wobei \mathcal{Z} die kanonische Zustandssumme des N -Teilchensystems ist,

$$\mathcal{Z}(T) = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad . \quad (4.98)$$

Ferner ist

$$z = e^{\beta \mu} \quad (4.99)$$

die Fugazität.

In Operatorform können wir (4.96) allgemein als Zustandssumme der großkanonischen Gesamtheit schreiben

$$\mathcal{Z}_g(T, V) = \text{Sp} e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu \hat{N})} \quad . \quad (4.100)$$

Damit können wir auch den statistischen Operator der großkanonischen Gesamtheit ausdrücken durch

$$\varrho = \frac{e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu \hat{N})}}{\text{Sp} e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu \hat{N})}} \quad . \quad (4.101)$$

Damit berechnet sich der Mittelwert einer beliebigen Observablen F durch

$$\langle \mathcal{F} \rangle = \text{Sp} (\varrho \mathcal{F}) = \frac{\text{Sp} \left(e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu \hat{N})} \mathcal{F} \right)}{\text{Sp} e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu \hat{N})}} \quad . \quad (4.102)$$

In der Energie-Teilchenzahl-Darstellung bedeutet dies

$$\langle \mathcal{F} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_g} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_m e^{-\beta(E_m(N) - \mu N)} F_{mm}(N) \quad (4.103)$$

mit

$$F_{mm}(N) = \langle E_m(N) | \mathcal{F} | E_m(N) \rangle \quad . \quad (4.104)$$

4.3 Quantengase

Wir wollen nun die quantenmechanischen Eigenschaften eines Vielteilchensystems diskutieren. Als essentielle Approximation werden wir zunächst die Teilchenwechselwirkung untereinander vernachlässigen. Wir behandeln also ein freies System und ein ideales Gas.

Bei Quantengasen haben wir es mit ununterscheidbaren Teilchen zu tun. Teilchen werden als identisch bezeichnet, wenn sie in allen ihren Teilcheneigenschaften – dies sind Masse, Ladung, Spin, magnetisches Moment – übereinstimmen. Es gibt keine Meßvorschrift, die die Teilchen individuell identifizierbar macht. Die Teilchen sind nicht numerierbar.

Ein Einteilchenproblem wird gelöst durch

$$H_1^{(i)} |\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle = \varepsilon_{\alpha_i} |\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle \quad . \quad (4.105)$$

Die Eigenzustände $|\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle$ des Einteilchen-Hamilton-Operators $H_1^{(i)}$ sollen ein vollständiges Orthonormalsystem darstellen. α_i repräsentiert einen vollständigen Satz von Quantenzahlen, z.B. $\alpha_i = (n, l, m_l, m_s)$ oder $\alpha_i = (k_x, k_y, k_z, m_s)$. Der obere Index i numeriert formal die Teilchen durch. Meßgrößen dürfen später von dieser Numerierung nicht abhängig sein. Bei N unterscheidbaren Teilchen ist die Numerierung natürlich sinnvoll und erlaubt. Die Zustände solcher Systeme sind dann direkte Produkte der Einteilchenzustände

$$|\varphi_N\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_N}\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \quad (4.106)$$

oder Linearkombinationen aus diesen. Bilden die $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$ eine Basis im Einteilchen-Hilbert-Raum, so tun dies die Produktzustände (4.106) im N -Teilchen-Raum. Im Fall identischer Teilchen sorgt das Prinzip der Ununterscheidbarkeit für spezielle Symmetrieeigenschaften. Die Vertauschung von je zwei Teilchennummern in (4.106) darf höchstens das Vorzeichen des N -Teilchenzustandes ändern. Dies erfordert eine passende Symmetrisierung bzw. Antisymmetrisierung des Zustandsprodukts

$$|\varphi_N^{(\pm)}\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1}^{(1)} \dots \varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle^{(\pm)} \equiv \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} (\pm)^p \mathcal{P} \left(|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \right) \quad . \quad (4.107)$$

Summiert wird in (4.107) über alle Permutationen des N -Tupels $(1, 2, \dots, N)$ der oberen Teilchenindizes. Der Exponent p ist die Zahl der paarweisen Vertauschungen (Transpositionen), die die Permutationen \mathcal{P} aufbauen. Die Zustände eines bestimmten Systems identischer Teilchen sind sämtlich symmetrisch, also vom Typ $|\varphi_N^{(+)}\rangle$, oder sämtlich asymmetrisch, also vom Typ $|\varphi_N^{(-)}\rangle$. Der Symmetriecharakter ist zeitlich unveränderlich und durch keine Operation zu wechseln. Als empirischer Befund sowie aufgrund des Spin-Statistik-Theorems von W. Pauli können wir einen Teilchentyp einer Statistik zuordnen.

Identische Teilchen mit ganzzahligem Spin, d.h. $s = 0, 1, 2, \dots$, werden durch den Raum $\mathcal{H}^{(+)}$ der symmetrischen Zustände $|\varphi_N^{(+)}\rangle$ beschrieben. Beispiele hierfür sind Photonen ($s = 1$), Pionen ($s = 0$), α -Teilchen ($s = 0$) und Gluonen ($s = 1$). Identische Teilchen mit halbzahligem Spin, d.h. $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$, werden durch den Raum $\mathcal{H}^{(-)}$ der antisymmetrischen Zustände $|\varphi_N^{(-)}\rangle$ beschrieben. Beispiele hierfür sind Elektronen, Neutrinos, Protonen, Neutronen und Quarks. Alle diese Teilchen haben Spins $s = \frac{1}{2}$.

Eine Besonderheit erkennt man an (4.107) für Fermizustände. Diese antisymmetrischen Zustände lassen sich als Slater-Determinante schreiben.

$$|\varphi_N^{(-)}\rangle = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_1}^{(2)}\rangle & \dots & |\varphi_{\alpha_1}^{(N)}\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |\varphi_{\alpha_N}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_N}^{(2)}\rangle & \dots & |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \end{vmatrix} . \quad (4.108)$$

Die Slater-Determinante ist Null, sobald zwei Zeilen gleich sind. Das ist der Fall bei zwei identischen Sätzen von Quantenzahlen $\alpha_i = \alpha_j$. Diese Aussage ist Ausdruck des Pauli-Prinzips: Zwei identische Fermionen können nie in allen ihren Quantenzahlen übereinstimmen. Für Bosonen gibt es diese Beschränkung nicht. Wir reduzieren den Ausdruck (4.108) auf zwei Teilchen. Es folgt

$$\begin{aligned} |\varphi_2^{(-)}\rangle &= \frac{1}{2!} \begin{vmatrix} |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_1}^{(2)}\rangle \\ |\varphi_{\alpha_2}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \left(|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle - |\varphi_{\alpha_1}^{(2)}\rangle |\varphi_{\alpha_2}^{(1)}\rangle \right) . \end{aligned} \quad (4.109)$$

Wir wenden uns jetzt der Formulierung des statistischen Problems zu. Wir betrachten ein Gas aus identischen Teilchen in einem Volumen V im Gleichgewicht bei der Temperatur T . Wir indizieren die möglichen Quantenzustände eines Teilchens mit r oder s , die entsprechende Energie ist ε_r . Die Anzahl der Teilchen im Zustand r sei n_r . Wir indizieren die möglichen Quantenzustände des gesamten Gases mit R . Die Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen werde vernachlässigt. Die Gesamtenergie des Gases im Zustand R ist dann additiv. Es seien n_1 Teilchen im Zustand $r = 1$, n_2 im Zustand $r = 2$ usw. Damit folgt

$$E_R = n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + n_3\varepsilon_3 + \dots = \sum_r n_r \varepsilon_r . \quad (4.110)$$

Die Summe erstreckt sich über alle möglichen Zustände r eines Teilchens. Für die Teilchenzahl gilt

$$\sum_r n_r = N . \quad (4.111)$$

Um die thermodynamischen Funktionen des Gases zu berechnen, muß man die Zustandssumme auswerten

$$Z = \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_R e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)} \quad . \quad (4.112)$$

Hierbei läuft die Summe über alle möglichen Zustände R des Gases, d.h. über alle möglichen verschiedenen Werte der Zahlen $n_1, n_2, n_3 \dots$. Für die mittlere Anzahl von Teilchen in einem Zustand s kann man schreiben

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_R n_s e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}}{\sum_R e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}} \quad . \quad (4.113)$$

Daher gilt

$$\bar{n}_s = \frac{1}{Z} \sum_R \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \right) e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)} = -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_s} \quad (4.114)$$

und weiter

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_s} \quad . \quad (4.115)$$

So kann die mittlere Teilchenzahl in einem gegebenen Einteilchen-Zustand s auch durch die Zustandssumme Z ausgedrückt werden. Wir können auch in ähnlicher Weise einen Ausdruck für das Schwankungsquadrat der Teilchenzahl im Zustand s ableiten. Es gilt

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \overline{(n_s - \bar{n}_s)^2} = \overline{n_s^2} - \bar{n}_s^2 \quad . \quad (4.116)$$

Per Definition können wir für $\overline{n_s^2}$ schreiben

$$\overline{n_s^2} = \frac{\sum_R n_s^2 e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}}{\sum_R e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}} \quad . \quad (4.117)$$

Daher ist

$$\begin{aligned} \overline{n_s^2} &= \frac{1}{Z} \sum_R \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \right) \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \right) e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)} \\ &= \frac{1}{Z} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \right)^2 Z \quad . \end{aligned} \quad (4.118)$$

Dies kann geschrieben werden als

$$\overline{n_s^2} = \frac{1}{\beta^2 Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \varepsilon_s^2} \quad . \quad (4.119)$$

Wir formen dies um in einen Ausdruck, der \bar{n}_s enthält. Es ist

$$\begin{aligned}\overline{n_s^2} &= \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_s} \right) + \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_s} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_s} \right) + \beta^2 \bar{n}_s^2 \right] .\end{aligned}\quad (4.120)$$

Damit bekommen wir

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \varepsilon_s^2} \quad (4.121)$$

oder auch mit (4.115)

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \varepsilon_s} . \quad (4.122)$$

Durch Auswertung der Zustandssumme können wir die verschiedenen physikalischen Größen determinieren. Wir müssen jetzt spezifizieren, was wir mit der Summe über alle Zustände des Gases meinen. Im Rahmen der Maxwell-Boltzmann-Statistik summieren wir über alle möglichen Teilchenzahlen jedes Zustandes, also

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{für jedes } r . \quad (4.123)$$

Als Nebenbedingung gibt es eine feste Gesamtzahl der Teilchen

$$\sum_r n_r = N . \quad (4.124)$$

Die Teilchen werden hierbei aber auch als unterscheidbar betrachtet. Hier weiß man, welches Teilchen sich im welchem Zustand befindet. Jede Permutation von zwei Teilchen in verschiedenen Zuständen wird wie ein neuer Zustand des gesamten Gases gezählt.

Im Rahmen der Bose-Einstein- und Photonen-Statistik müssen die Teilchen als ununterscheidbar betrachtet werden, so daß lediglich die Angabe der Besetzungszahlen $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ ausreichend ist, um den Zustand des Gases zu kennzeichnen. Es wird über die Teilchenzahl jedes Einteilchenzustandes summiert. Die möglichen Werte sind

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{für jedes } r . \quad (4.125)$$

Ist die Gesamtteilchenzahl fixiert, so müssen diese Zahlen der Einschränkung

$$\sum_r n_r = N \quad (4.126)$$

genügen. Im Fall der Photonen-Statistik muß diese Nebenbedingung nicht erfüllt sein, da durch Kommunikation mit den Wänden des betrachteten Behälters mit dem Volumen V Photonen

emittiert und absorbiert werden können. Auch im Rahmen der Fermi-Dirac-Statistik müssen die Teilchen wieder als ununterscheidbar betrachtet werden. Hier muß bedacht werden, daß jeder Zustand nur mit maximal einem Teilchen besetzt sein kann. Also gilt für n_r

$$n_r = 0, 1 \quad \text{für jedes } r \quad . \quad (4.127)$$

Zwischen der Bose-Einstein-Statistik und der Fermi-Dirac-Statistik besteht ein tiefgreifender Unterschied, der besonders augenfällig im Grenzfall $T \rightarrow 0$ wird. Bei fester Teilchenzahl ist im Bose-Einstein-Fall die Situation die, daß für $T \rightarrow 0$ alle Teilchen den energetisch tiefsten Zustand besetzen. Alle Teilchen sind in diesem Zustand mit der Energie ε_1 . Aufgrund des Pauli-Prinzips ist dies für Fermionen nicht möglich. Entsprechend der Teilchenzahl werden alle Zustände aufgefüllt, beginnend vom energetisch niedrigsten Niveau. Jeder Zustand kann nur mit einem Teilchen besetzt werden. Im Bose-Einstein-Fall ist die Gesamtenergie für $T \rightarrow 0$ durch die Grundzustandsenergie determiniert

$$E = N\varepsilon_1 \quad . \quad (4.128)$$

Wir wollen nun den Fall beliebiger Temperatur T betrachten. Wir wollen die mittlere Teilchenzahl in einem bestimmten Zustand s berechnen. Es gilt

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_1, n_2, \dots} n_s e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots + n_s\varepsilon_s + \dots)}}{\sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots + n_s\varepsilon_s + \dots)}} \quad (4.129)$$

Dies können wir umordnen in

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \varepsilon_s} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{n_i \neq n_s} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)}}{\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \varepsilon_s} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{n_i \neq n_s} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)}} \quad . \quad (4.130)$$

4.4 Photonen-Statistik

Wir betrachten jetzt den Fall der Bose-Einstein-Statistik, ohne daß wir die Teilchenzahl fixieren. Für die mittlere Teilchenzahl im Zustand s resultiert einfach

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \varepsilon_s}}{\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \varepsilon_s}} \quad . \quad (4.131)$$

Dies schreiben wir um in

$$\bar{n}_s = \frac{\left(-\frac{1}{\beta}\right) \left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon_s}\right) \sum_{n_s} e^{-\beta n_s \varepsilon_s}}{\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \varepsilon_s}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \ln \left(\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \varepsilon_s} \right) \quad . \quad (4.132)$$

Die letzte Summe ist eine unendliche geometrische Reihe, die aufsummiert werden kann. Es ist

$$\sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta n_s \varepsilon_s} = 1 + e^{-\beta \varepsilon_s} + e^{-2\beta \varepsilon_s} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_s}} \quad . \quad (4.133)$$

Daher folgt weiter

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \ln \left(1 - e^{-\beta \varepsilon_s} \right) = \frac{e^{-\beta \varepsilon_s}}{1 - e^{-\beta \varepsilon_s}} \quad . \quad (4.134)$$

Dies ergibt schließlich

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_s} - 1} \quad . \quad (4.135)$$

Das ist die Plancksche Verteilung.

4.5 Fermi-Dirac-Statistik

Wir diskutieren jetzt eine Fall, bei dem die Gesamtteilchenzahl fest ist. Jetzt sei $N_r = 0$ oder $N_r = 1$ für jedes r . Stets gilt die Bedingung

$$\sum_r n_r = N \quad . \quad (4.136)$$

Als Abkürzung schreiben wir

$$\mathcal{Z}_s(N) = \sum_{\substack{n_i \neq n_s \\ n_1, n_2, \dots}} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)} \quad , \quad (4.137)$$

wenn N Teilchen über die restlichen Zustände verteilt werden, d.h.

$$\sum_r^{r \neq s} n_r = N \quad . \quad (4.138)$$

Wir bekommen dann mit $n_s = 0$ und 1 explizit

$$\bar{n}_s = \frac{0 + e^{-\beta \varepsilon_s} \mathcal{Z}_s(N-1)}{\mathcal{Z}_s(N) + e^{-\beta \varepsilon_s} \mathcal{Z}_s(N-1)} \quad . \quad (4.139)$$

Dies schreiben wir um in

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\left[\frac{\mathcal{Z}_s(N)}{\mathcal{Z}_s(N-1)} \right] e^{\beta \varepsilon_s} + 1} \quad . \quad (4.140)$$

Wir wollen nun eine Beziehung zwischen $\mathcal{Z}_s(N-1)$ und $\mathcal{Z}_s(N)$ ableiten. Für den Fall $\Delta N \ll N$ gilt

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z}_s(N - \Delta N) &= \ln \mathcal{Z}_s(N) - \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_s}{\partial N} \Delta N \\ &= \ln \mathcal{Z}_s(N) - \alpha_s \Delta N \end{aligned} \quad (4.141)$$

mit

$$\alpha_s \equiv \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_s}{\partial N} \quad . \quad (4.142)$$

Also haben wir

$$\mathcal{Z}_s(N - \Delta N) = \mathcal{Z}_s(N) e^{-\alpha_s \Delta N} \quad . \quad (4.143)$$

Da aber $\mathcal{Z}_s(N)$ eine Summe über sehr viele Zustände ist, erwartet man, daß die Ableitung des Logarithmus nach der Gesamtzahl der Teilchen N unempfindlich gegenüber dem speziellen Zustand s ist. Wir wollen daher die Näherung einführen, daß α_s unabhängig von s ist, also

$$\alpha_s = \alpha \quad (4.144)$$

und

$$\alpha = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial N} \quad , \quad (4.145)$$

wobei \mathcal{Z} die volle Zustandssumme ist. Für $\Delta N = 1$ erhalten wir aus (4.140)

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1} \quad . \quad (4.146)$$

Dies ist die Fermi-Dirac-Verteilung. Wir wollen jetzt noch den Parameter α aus der Nebenbedingung ermitteln, daß auch für die Mittelwerte gilt

$$\sum_r \bar{n}_r = N \quad (4.147)$$

oder

$$\sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_r} + 1} = N \quad . \quad (4.148)$$

Für die freie Energie gilt

$$F = -kT \ln \mathcal{Z} \quad . \quad (4.149)$$

Also ist (4.145)

$$\alpha = -\frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial N} = -\frac{\mu}{kT} = -\beta \mu \quad (4.150)$$

mit dem chemischen Potential μ pro Teilchen. Damit schreiben wir die Fermi-Dirac-Verteilung als

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} + 1} \quad . \quad (4.151)$$

Für $\varepsilon_s \rightarrow \infty$ erhalten wir $\bar{n}_s \rightarrow 0$. Der Nenner wird niemals kleiner als Eins. Daher gilt

$$0 \leq \bar{n}_s \leq 1 \quad . \quad (4.152)$$

4.6 Bose-Einstein-Statistik

Hier gehen die Summen über alle Werte von n_r mit $n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$. Wir führen die Summen über n_s explizit aus

$$\bar{n}_s = \frac{0 + e^{-\beta\varepsilon_s} \mathcal{Z}_s(N-1) + 2e^{-2\beta\varepsilon_s} \mathcal{Z}_s(N-2) + \dots}{\mathcal{Z}_s(N) + e^{-\beta\varepsilon_s} \mathcal{Z}_s(N-1) + e^{-2\beta\varepsilon_s} \mathcal{Z}_s(N-2) + \dots} \quad (4.153)$$

Wieder verwenden wir die Näherung $\alpha_s = \alpha$ und bekommen so

$$\bar{n}_s = \frac{\mathcal{Z}_s(N) [0 + e^{-\beta\varepsilon_s} e^{-\alpha} + 2e^{-2\beta\varepsilon_s} e^{-2\alpha} + \dots]}{\mathcal{Z}_s [1 + e^{-\beta\varepsilon_s} e^{-\alpha} + e^{-2\beta\varepsilon_s} e^{-2\alpha} + \dots]} \quad (4.154)$$

Dies ergibt

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-n_s(\alpha + \beta\varepsilon_s)}}{\sum_{n_s} e^{-n_s(\alpha + \beta\varepsilon_s)}} \quad (4.155)$$

Dies entspricht (4.131) mit dem Unterschied, daß wir $\beta\varepsilon_s$ durch $(\alpha + \beta\varepsilon_s)$ substituieren müssen. Die Rechnung ist ansonsten äquivalent zu der der Photonen-Statistik. Dies führt auf die Bose-Einstein-Verteilung

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_s} - 1} \quad (4.156)$$

\bar{n}_s kann sehr groß werden. Den Parameter α bestimmen wir durch die Bedingung

$$\sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_r} - 1} = N \quad (4.157)$$

Wieder resultiert $\alpha = -\mu\beta$, und daher lautet die Bose-Einstein-Verteilung

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} - 1} \quad (4.158)$$

Im Falle von Photonen müssen die Summen ohne Einschränkungen bezüglich der Teilchenzahl N ausgeführt werden, so daß $\mathcal{Z}(N)$ oder $\mathcal{Z}(N-1)$ nicht von N abhängen. Damit ist $\alpha = 0$, und die Bose-Einstein-Statistik reduziert sich auf die Planck-Verteilung.

4.7 Weitere Betrachtungen zur Quantenstatistik

Wir haben die wesentlichen Züge der Quantenstatistik idealer Gase erarbeitet. Wir wollen jetzt nicht nur die Verteilungsfunktionen \bar{n}_s , sondern auch die thermodynamischen Funktionen und die Fluktuationen der Teilchenzahl für einen gegebenen Zustand ermitteln.

Wir beginnen mit der Diskussion des klassischen Falls der Maxwell-Boltzmann-Statistik. Hier lautet die Zustandssumme

$$\mathcal{Z} = \sum_R e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)} \quad (4.159)$$

Die Summe geht über alle Zustände R des Gases. Die Teilchen sind hierbei unterscheidbar. Gibt es im ganzen N Moleküle, dann gibt es für ein vorgegebenes Zahlentupel $\{n_1, n_2, \dots\}$ insgesamt $\frac{N!}{(n_1!n_2!\dots)}$ Möglichkeiten, die Teilchen so auf die gegebenen Einteilchenzustände zu verteilen, daß n_1 Teilchen im Zustand 1, n_2 Teilchen im Zustand 2 etc. sind. Wegen der Unterscheidbarkeit der Teilchen entspricht jede dieser möglichen Anordnungen einem bestimmten Zustand des Gases. Daher können wir (4.159) explizit schreiben als

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1!n_2!\dots} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)} \quad . \quad (4.160)$$

Es gilt die einschränkende Bedingung

$$\sum_r n_r = N \quad . \quad (4.161)$$

Wir schreiben (4.160) um in

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1!n_2!\dots} (e^{-\beta\varepsilon_1})^{n_1} (e^{-\beta\varepsilon_2})^{n_2} \dots \quad . \quad (4.162)$$

Dies ist gerade das Ergebnis einer Polynomialentwicklung von

$$\mathcal{Z} = (e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2} + \dots)^N \quad . \quad (4.163)$$

Damit ist

$$\ln \mathcal{Z} = N \ln \left(\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} \right) \quad . \quad (4.164)$$

Dies führt sofort auf

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \varepsilon_s} = -\frac{1}{\beta} N \frac{-\beta e^{-\beta\varepsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r}} \quad (4.165)$$

oder

$$\bar{n}_s = N \frac{e^{-\beta\varepsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r}} \quad . \quad (4.166)$$

Wir können jetzt auch das Schwankungsquadrat der Teilchenzahl ermitteln. Es ist

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta n_s)^2} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \varepsilon_s} = -\frac{N}{\beta} \left[\frac{-\beta e^{-\beta\varepsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r}} - \frac{-\beta e^{-\beta\varepsilon_s} e^{-\beta\varepsilon_s}}{(\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r})^2} \right] \\ &= \bar{n}_s - \frac{\bar{n}_s^2}{N} \quad . \end{aligned} \quad (4.167)$$

Also haben wir

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s \left(1 - \frac{\bar{n}_s}{N} \right) \approx \bar{n}_s \quad . \quad (4.168)$$

Im letzten Schritt haben wir ausgenutzt, daß gilt $\bar{n}_s \ll N$. Dies gilt nicht, wenn die Temperatur extrem niedrig ist. Das relative Schwankungsquadrat ist dann

$$\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} = \frac{1}{\bar{n}_s} \quad . \quad (4.169)$$

Im Fall der Photonenstatistik ist die Zustandssumme durch

$$\mathcal{Z} = \sum_R e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)} \quad (4.170)$$

gegeben mit $n_r = 0, 1, 2, \dots$, ohne daß eine weitere Einschränkung gilt. Explizit folgt

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta n_1 \varepsilon_1} e^{-\beta n_2 \varepsilon_2} e^{-\beta n_3 \varepsilon_3} \dots \quad (4.171)$$

oder

$$\mathcal{Z} = \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1 \varepsilon_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta n_2 \varepsilon_2} \right) \left(\sum_{n_3=0}^{\infty} e^{-\beta n_3 \varepsilon_3} \right) \dots \quad (4.172)$$

Jede Summe ist gerade eine unendliche geometrische Reihe, deren erstes Glied 1 ist. Das Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Terme in der ersten Summe ist $e^{-\beta \varepsilon_1}$. Also folgt

$$\mathcal{Z} = \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_1}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_2}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_3}} \right) \dots \quad (4.173)$$

oder

$$\ln \mathcal{Z} = - \sum_r \ln \left(1 - e^{-\beta \varepsilon_r} \right). \quad (4.174)$$

Damit resultiert erneut

$$\bar{n}_s = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \varepsilon_s} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_s}}{1 - e^{-\beta \varepsilon_s}} \quad (4.175)$$

oder

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_s} - 1} \quad (4.176)$$

Dies ist wieder die Planck-Verteilung. Wir ermitteln jetzt das Schwankungsquadrat der Teilchenzahl. Es gilt

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \varepsilon_s} = \frac{e^{\beta \varepsilon_s}}{(e^{\beta \varepsilon_s} - 1)^2} \quad (4.177)$$

Dies können wir durch \bar{n}_s ausdrücken. Wir bekommen

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \frac{(e^{\beta \varepsilon_s} - 1) + 1}{(e^{\beta \varepsilon_s} - 1)^2} = \bar{n}_s + \bar{n}_s^2 \quad (4.178)$$

oder

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s (1 + \bar{n}_s) \quad (4.179)$$

Das relative Schwankungsquadrat ist dann

$$\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} = \frac{1}{\bar{n}_s} + 1 \quad (4.180)$$

Dies ist größer als der entsprechende Ausdruck im Maxwell-Boltzmann-Fall. Wenn man es mit Photonen zu tun hat, wird das relative Schwankungsquadrat nicht beliebig klein, auch nicht für $\bar{n}_s \gg 1$.

Im Fall der Bose-Einstein-Verteilung hatten wir

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} - 1} \quad (4.181)$$

mit

$$\alpha = -\beta \mu \quad . \quad (4.182)$$

Daraus ermitteln wir das Schwankungsquadrat der Teilchenzahl. Es ist

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \varepsilon_s} = \frac{1}{\beta} \frac{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s}}{(e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} - 1)^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_s} + \beta \right) \quad . \quad (4.183)$$

Ferner gilt

$$\frac{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s}}{(e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} - 1)^2} = \frac{(e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} - 1) + 1}{(e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} - 1)^2} = \bar{n}_s + \bar{n}_s^2 \quad . \quad (4.184)$$

Damit bekommen wir weiter

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s (1 + \bar{n}_s) \left(1 + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_s} \right) \approx \bar{n}_s (1 + \bar{n}_s) \quad . \quad (4.185)$$

Hierbei haben wir als Näherung den Term $\frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_s}$ vernachlässigt. Für das relative Schwankungsquadrat resultiert schließlich

$$\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} \approx \frac{1}{\bar{n}_s} + 1 \quad . \quad (4.186)$$

Dies ist das gleiche Resultat wie für die Photonen.

Für die Fermi-Dirac-Verteilung gilt

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1} \quad . \quad (4.187)$$

Daraus folgt für das Schwankungsquadrat der Teilchenzahl

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \varepsilon_s} = \frac{1}{\beta} \frac{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s}}{(e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1)^2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_s} + \beta \right) \quad . \quad (4.188)$$

Jetzt ist

$$\frac{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s}}{(e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1)^2} = \frac{(e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1) - 1}{(e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1)^2} = \bar{n}_s - \bar{n}_s^2 \quad . \quad (4.189)$$

Damit haben wir

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \bar{n}_s (1 - \bar{n}_s) \left(1 + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_s} \right) \approx \bar{n}_s (1 - \bar{n}_s) \quad . \quad (4.190)$$

Für das relative Schwankungsquadrat resultiert

$$\frac{\overline{(\Delta n_s)^2}}{\bar{n}_s^2} \approx \frac{1}{\bar{n}_s} - 1 \quad . \quad (4.191)$$

Für $\bar{n}_s \rightarrow 1$ verschwindet das Schwankungsquadrat.

4.8 Der klassische Fall der Quantengase

Bei der Diskussion der Quantenstatistik hatten wir bezüglich der mittleren Besetzungszahl \bar{n}_r des Zustandes r den folgenden Ausdruck abgeleitet.

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_r} \pm 1} \quad . \quad (4.192)$$

Das positive Vorzeichen bezieht sich auf die Fermi-Dirac-Statistik, das negative auf die Bose-Einstein-Statistik. Wenn das Quantengas aus einer festen Zahl N von Teilchen besteht, so ist der Parameter α aus der Bedingung

$$\sum_r \bar{n}_r = \sum_r \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_r} \pm 1} = N \quad (4.193)$$

festzulegen.

Im klassischen Fall der Maxwell-Boltzmann-Statistik galt für die Zustandssumme

$$Z = \left(e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} + \dots \right)^N = \left(\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \right)^N \quad . \quad (4.194)$$

Damit folgt weiter

$$\ln Z = N \ln \left(\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \right) \quad . \quad (4.195)$$

Das Argument des Logarithmus

$$A = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \quad (4.196)$$

ist gerade die Zustandssumme eines einzelnen Teilchens.

Den klassischen Grenzfall erzielen wir aus der Quantenstatistik, wenn in (4.192) gilt

$$e^{\alpha + \beta \varepsilon_r} \gg 1 \quad \text{für alle } r. \quad (4.197)$$

Dann folgt im Fermi-Dirac- wie auch im Bose-Einstein-Fall

$$\bar{n}_r = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r} \quad . \quad (4.198)$$

Der Parameter α ist dann aufgrund von (4.193) festgelegt durch

$$\sum_r e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r} = e^{-\alpha} \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} = N \quad . \quad (4.199)$$

Somit haben wir

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}} \quad . \quad (4.200)$$

Dies ergibt für den Mittelwert \bar{n}_r

$$\bar{n}_r = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}} \quad . \quad (4.201)$$

Dies stimmt exakt mit dem Resultat der Maxwell-Boltzmann-Verteilung überein. Im Maxwell-Boltzmann-Fall waren die Teilchen unterscheidbar. Gibt es im ganzen N Moleküle, dann gibt es für ein vorgegebenes Zahlentupel $\{n_1, n_2, \dots\}$ insgesamt $N!/(n_1! n_2! \dots)$ Möglichkeiten, die Teilchen so auf die gegebenen Einteilchenzustände zu verteilen, daß n_1 Teilchen im Zustand 1, n_2 Teilchen im Zustand 2 etc. sind. Wegen der Unterscheidbarkeit der Teilchen entspricht jede dieser möglichen Anordnungen einem bestimmten Zustand des Gases. Über alle diese Zustände muß summiert werden,

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)} \quad . \quad (4.202)$$

Es gilt die einschränkende Bedingung

$$\sum_r n_r = N \quad . \quad (4.203)$$

Wir schreiben die Zustandssumme um in

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \left(e^{-\beta \varepsilon_1} \right)^{n_1} \left(e^{-\beta \varepsilon_2} \right)^{n_2} \dots \quad (4.204)$$

Dies ist gerade die Polynomentwicklung von (4.194). Im Rahmen der Maxwell-Boltzmann-Statistik betrachtet man die Teilchen als unterscheidbar, und jede beliebige Anzahl von Teilchen kann sich im gleichen Einteilchenzustand s befinden. Diese klassische Beschreibung stellt keine Symmetriebedingung an eine Wellenfunktion, wenn zwei Teilchen vertauscht werden. Diese Beschreibung ist quantenmechanisch nicht korrekt, aber interessant für Vergleichszwecke. In der Quantenmechanik – dies ist die Beschreibung, die wirklich gilt – sind die Teilchen ununterscheidbar. Als Ergebnis erhält man keinen neuen Zustand des Gases, wenn man zwei solcher Teilchen vertauscht. Beim Zählen der möglichen Zustände des Gases kommt es also nicht darauf an, welches Teilchen in welchem Zustand ist, sondern nur, wie viele Teilchen es in jedem Einteilchenzustand s gibt.

Wenn wir den klassischen Grenzfall für die quantenmechanischen Zustandssummen Z_{BE} oder Z_{FD} für N identische Teilchen betrachten, so können wir aufgrund der Ununterscheidbarkeit nicht die Zustandssumme Z_{MB} für die Maxwell-Boltzmann-Statistik erhalten. Vielmehr gilt

$$Z_{\text{FD}}^{(\text{klass. Limes})} = Z_{\text{BE}}^{(\text{klass. Limes})} = \frac{Z_{\text{MB}}}{N!} \quad . \quad (4.205)$$

Hierbei entspricht der Faktor $N!$ einfach der Anzahl der möglichen Permutationen der Teilchen. Diese Permutationen sind jedoch physikalisch bedeutungslos, wenn die Teilchen identisch sind.

Die unterschiedlichen Zählweisen der Zustände in den drei Fällen macht man sich am besten anhand eines simplen Beispiels klar. Wir betrachten ein Gas aus nur zwei Teilchen, die A und B genannt werden. Es seien drei Quantenzustände verfügbar, d.h. $s = 1, 2, 3$. Es sollen die möglichen Zustände des gesamten Gases aufgezählt werden. Dies entspricht der Frage, auf wie viele verschiedene Arten kann man die beiden Teilchen A und B auf die drei Einteilchenzustände mit $s = 1, 2, 3$ verteilen.

Maxwell-Boltzmann-Statistik: Die Teilchen werden als unterscheidbar angesehen. Jede Anzahl von Teilchen kann in jedem Zustand sein.

1	2	3	Zustand
AB	-	-	
-	AB	-	
-	-	AB	
A	B	-	
B	A	-	
A	-	B	
B	-	A	
-	A	B	
-	B	A	

Jedes der beiden Teilchen kann in irgendeinem der drei Zustände untergebracht werden. Es gibt im ganzen 9 mögliche Zustände für das Gas.

Bose-Einstein-Statistik: Die Teilchen sind ununterscheidbar. Jede Anzahl von Teilchen kann in irgendeinem Zustand sein. Die Ununterscheidbarkeit impliziert $B=A$. Damit werden die drei Zustände im Maxwell-Boltzmann-Fall, die sich nur durch Vertauschung von A und B unterscheiden, jetzt nicht länger als verschieden gezählt. Es folgt

1	2	3	Zustand
AA	-	-	
-	AA	-	
-	-	AA	
A	A	-	
A	-	A	
A	-	A	
-	A	A	

Es gibt jetzt drei verschiedene Arten, die Teilchen in den gleichen Zustand zu plazieren. Ebenso gibt es drei verschiedene Arten, die beiden Teilchen in verschiedene Zuständen zu plazieren. Daher gibt es im ganzen 6 verschiedene Zustände für das Gas.

Fermi-Dirac-Statistik: Die Teilchen sind ununterscheidbar. Aufgrund des Pauli-Prinzips können nicht mehr als ein Teilchen in einem Zustand sein. Die drei Zustände im Bose-Einstein-Fall, in denen sich zwei Teilchen im gleichen Zustand befanden, dürfen im Fermi-Dirac-Fall nicht mitgezählt werden. Es gilt

1	2	3	Zustand
A	A	-	
A	-	A	
-	A	A	

Es gibt jetzt im ganzen nur 3 mögliche Zustände für das Gas.

Ferner betrachten wir das Wahrscheinlichkeitsverhältnis R für die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zwei Teilchen im gleichen Zustand gefunden werden zu der Wahrscheinlichkeit dafür, daß die zwei Teilchen in verschiedenen Zuständen gefunden werden. Es folgt für die drei Fälle

$$\begin{aligned}
 R_{\text{MB}} &= \frac{3}{6} = \frac{1}{2} \quad , \\
 R_{\text{BE}} &= \frac{3}{3} = 1 \quad , \\
 R_{\text{FD}} &= \frac{0}{3} = 0 \quad .
 \end{aligned}
 \tag{4.206}$$

Somit ist im Bose-Einstein-Fall bei den Teilchen eine größere relative Tendenz vorhanden, sich im gleichen Zustand anzusammeln als in der klassischen Statistik. Auf der anderen Seite gibt es im Fermi-Dirac-Fall eine eindeutig größere Tendenz der Teilchen, in verschiedenen Zuständen getrennt zu bleiben als in der klassischen Statistik.

4.9 Leitungselektronen in Metallen

Wir wollen jetzt Folgerungen aus der Fermi-Dirac-Verteilung ziehen. Als ein erstes Anwendungsbeispiel studieren wir Leitungselektronen in einem Metall. Als Näherung vernachlässigen wir die gegenseitige Wechselwirkung der Elektronen. Die Elektronen können daher wie ein ideales Gas behandelt werden.

Für die mittlere Teilchenzahl im Zustand s hatten wir die Fermi-Dirac-Verteilung abgeleitet

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1} \quad .
 \tag{4.207}$$

Hier hatten wir die Definition benutzt

$$\mu \equiv -\frac{\alpha}{\beta} = -kT\alpha \quad . \quad (4.208)$$

Die Größe μ ist das chemische Potential des Gases. Sie heißt auch die Fermienergie des Systems. Der Parameter α bzw. μ ist durch die Bedingung bestimmt

$$\sum_s \bar{n}_s = \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} + 1} = N \quad . \quad (4.209)$$

N ist die Gesamtzahl der Teilchen im Volumen V . Aufgrund von (4.209) ist μ eine Funktion der Temperatur.

Wir wollen nun die Fermi-Funktion studieren. Sie ist definiert durch

$$F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad . \quad (4.210)$$

Die Energie ε wird dabei auf den niedrigst möglichen Wert $\varepsilon = 0$ bezogen. Wir betrachten den Grenzfall kleiner Temperaturen mit

$$\beta\mu = \frac{\mu}{kT} \gg 1 \quad . \quad (4.211)$$

Für $\varepsilon \ll \mu$ haben wir in diesem Grenzfall $F(\varepsilon) = 1$. Für $\varepsilon \gg \mu$ hingegen gilt $F(\varepsilon) = e^{\beta(\mu - \varepsilon)}$, was exponentiell abfällt. Für $\varepsilon = \mu$ ist $F = \frac{1}{2}$. Die Breite des exponentiellen Abfalls um $\varepsilon = \mu$ von $F(\varepsilon) \rightarrow 1$ auf $F(\varepsilon) \rightarrow 0$ ist durch kT determiniert. Für $T \rightarrow 0$ entartet die Fermi-Funktion zu einer Kastenfunktion, und es folgt

$$F(\varepsilon) \stackrel{T \rightarrow 0}{=} \Theta(\mu - \varepsilon) \quad (4.212)$$

mit der Sprungfunktion Θ . Als Konsequenz des Pauli-Prinzips hat das Fermi-Dirac-Gas im Gegensatz zum Bose-Einstein-Gas selbst für $T = 0$ eine große mittlere Energie.

Wir wollen nun die Fermienergie $\mu = \mu_0$ eines Gases bei der Temperatur $T = 0$ berechnen. Die Energie jedes Teilchens ist mit seinem Impuls durch

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \quad (4.213)$$

verknüpft. Bei $T = 0$ sind alle Zustände niedrigster Energie bis zur Fermienergie μ aufgefüllt. Diese Energie entspricht dem Fermi-Impuls der Größe $\vec{p} = \hbar \vec{\kappa}$, so daß gilt

$$\mu_0 = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \kappa_F^2}{2m} \quad . \quad (4.214)$$

Somit sind bei $T = 0$ alle Zustände mit $\kappa < \kappa_F$ besetzt und alle mit $\kappa > \kappa_F$ leer. Das Volumen einer Kugel vom Radius κ_F im $\vec{\kappa}$ -Raum ist $\frac{4}{3}\pi\kappa_F^3$. Wir wollen nun die Zahl der Translationszustände pro Volumeneinheit im $\vec{\kappa}$ -Raum ermitteln. Für die Wellenfunktion freier Teilchen gilt

$$\psi = e^{i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} = e^{i(\kappa_x x + \kappa_y y + \kappa_z z)} \quad . \quad (4.215)$$

Aufgrund der Randbedingungen für den Behälter mit dem Volumen

$$V = L_x L_y L_z \quad (4.216)$$

muß gelten

$$\kappa_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x \quad , \quad (4.217)$$

$$\kappa_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y \quad , \quad (4.218)$$

$$\kappa_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z \quad . \quad (4.219)$$

mit $n_x, n_y, n_z \in \mathbf{Z}$. Die Komponenten von $\vec{\kappa} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$ sind somit in diskreten Einheiten quantisiert. Entsprechend gilt für die Teilchenenergien

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} (\kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2) = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad . \quad (4.220)$$

Die Anzahl Δn_x von möglichen ganzen Zahlen n_x , für welche κ_x im Bereich zwischen κ_x und $\kappa_x + d\kappa_x$ liegt ist einfach

$$\Delta n_x = \frac{L_x}{2\pi} d\kappa_x \quad . \quad (4.221)$$

Die Anzahl von translatorischen Zuständen $\varrho(\vec{\kappa}) d^3\vec{\kappa}$, für die $\vec{\kappa}$ im Bereich zwischen $\vec{\kappa}$ und $\vec{\kappa} + d\vec{\kappa}$ liegt ist durch das Produkt der Anzahl der möglichen ganzen Zahlen in den Intervallen der drei Komponenten gegeben,

$$\begin{aligned} \varrho d^3\vec{\kappa} = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z &= \left(\frac{L_x}{2\pi} d\kappa_x \right) \left(\frac{L_y}{2\pi} d\kappa_y \right) \left(\frac{L_z}{2\pi} d\kappa_z \right) \\ &= \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} d\kappa_x d\kappa_y d\kappa_z \quad . \end{aligned} \quad (4.222)$$

Also ist

$$\varrho d^3\vec{\kappa} = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\vec{\kappa} \quad . \quad (4.223)$$

Es gibt also $\frac{V}{(2\pi)^3}$ Translationszustände pro Volumeneinheit im $\vec{\kappa}$ -Raum. Die Fermikugel vom Radius κ_F enthält daher $(2\pi)^{-3} V \left(\frac{4}{3}\pi\kappa_f^3 \right)$ Translationszustände. Aufgrund des Spinfreiheitsgrades ist die Gesamtzahl von Zuständen in dieser Kugel doppelt so hoch. Bei $T = 0$ muß die Gesamtzahl der Zustände gleich der Gesamtzahl der Teilchen sein, also

$$2 \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{4}{3}\pi\kappa_f^3 \right) = N \quad (4.224)$$

Daraus folgt

$$\kappa_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} . \quad (4.225)$$

Damit resultiert für die de Broglie-Wellenlänge λ_F , die dem Fermi-Impuls entspricht,

$$\lambda_F = \frac{2\pi}{\kappa_F} = \frac{2\pi}{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} . \quad (4.226)$$

Schließlich erhalten wir für die Fermi-Energie bei $T = 0$

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \kappa_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} . \quad (4.227)$$

4.10 Die Strahlung des schwarzen Körpers

Wir betrachten nun elektromagnetische Strahlung, die sich im thermischen Gleichgewicht in einem Hohlraum mit dem Volumen V befindet. Die elektromagnetische Strahlung wird durch Photonen repräsentiert. Die Wände des Hohlraums werden auf der absoluten Temperatur T gehalten. Dabei werden kontinuierlich Photonen von den Wänden absorbiert und wieder emittiert. Es gilt die Photonenstatistik mit ununterscheidbaren Teilchen. Die Zahl der Photonen ist nicht konstant, sondern hängt von der Temperatur T ab. Der Zustand s eines jeden Photons wird durch den Impuls und durch die Polarisation angegeben. Zur Ermittlung des Strahlungsfeldes berechnen wir die mittlere Anzahl \bar{n}_s von Photonen in jedem möglichen Zustand. Das Ergebnis ist die Plancksche Verteilung

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_s} - 1} , \quad (4.228)$$

wobei ε_s die Energie des Photons im Zustand s ist. Die elektrische Feldstärke \vec{E} , die assoziiert ist mit der elektromagnetischen Strahlung, erfüllt die Wellengleichung

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} . \quad (4.229)$$

Dies wird durch ebene Wellen befriedigt,

$$\vec{E} = \vec{A} e^{i(\vec{\kappa} \cdot \vec{r} - \omega t)} = \vec{E}_0(\vec{r}) e^{-i\omega t} . \quad (4.230)$$

Hierbei befriedigt der Wellenvektor $\vec{\kappa}$ die Bedingung

$$\kappa = \frac{\omega}{c} \quad (4.231)$$

mit $\kappa = |\vec{\kappa}|$. In (4.230) befriedigt der zeitunabhängige Anteil $\vec{E}_0(\vec{r})$ die zeitunabhängige Wellengleichung

$$\nabla^2 \vec{E}_0 + \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}_0 = 0 . \quad (4.232)$$

Das Photon weist dabei die folgende Energie ε und den folgenden Impuls \vec{p} auf,

$$\varepsilon = \hbar\omega \quad , \quad (4.233)$$

$$\vec{p} = \hbar\vec{\kappa} \quad . \quad (4.234)$$

Damit haben wir

$$|\vec{p}| = \frac{\hbar\omega}{c} \quad . \quad (4.235)$$

Da die Maxwellsche Gleichung $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$ erfüllt sein muß, gilt

$$\vec{\kappa} \cdot \vec{E} = 0 \quad . \quad (4.236)$$

Dies impliziert, daß \vec{E} senkrecht auf der durch $\vec{\kappa}$ fixierten Ausbreitungsrichtung steht. Für jedes $\vec{\kappa}$ lassen sich daher nur zwei unabhängige Komponenten von \vec{E} senkrecht zu $\vec{\kappa}$ determinieren. Dies entspricht den beiden möglichen Polarisationsrichtungen. Wieder gilt die Quantisierung in einem endlichen Volumen. Es sei $f(\vec{\kappa}) d^3\vec{\kappa}$ die mittlere Anzahl von Photonen pro Volumeneinheit mit einer festen Polarisationsausrichtung, deren Wellenvektor zwischen $\vec{\kappa}$ und $\vec{\kappa} + d\vec{\kappa}$ liegt. Es gibt $(2\pi)^{-3} d^3\vec{\kappa}$ Photonenzustände dieser Art pro Volumeneinheit. Jedes Photon hat eine Energie $\varepsilon = \hbar\omega = \hbar c\kappa$. Die mittlere Photonenzahl mit einem bestimmten $\vec{\kappa}$ -Wert ist dann gegeben durch

$$f(\vec{\kappa}) d^3\vec{\kappa} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \frac{d^3\vec{\kappa}}{(2\pi)^3} \quad . \quad (4.237)$$

Es ist $f(\vec{\kappa}) = f(\kappa)$. Um den Polarisationsfreiheitsgrad zu berücksichtigen, multiplizieren wir dies mit einem Faktor 2. Es folgt

$$2 f(\kappa) (4\pi\kappa^2 d\kappa) = \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad . \quad (4.238)$$

Es sei nun $\bar{u}(\omega; T) d\omega$ die mittlere Energiedichte, d.h. die mittlere Energie pro Volumeneinheit, der Photonen beider Polarisationsrichtungen im Frequenzbereich zwischen ω und $\omega + d\omega$. Jedes Photon hat die Energie $\hbar\omega$. Die Zahl der Photonen hatten wir bereits ermittelt. Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \bar{u}(\omega; T) d\omega &= [2f(\kappa) (4\pi\kappa^2 d\kappa)] \hbar\omega \\ &= \frac{8\pi\hbar}{c^3} f(\kappa) \omega^3 d\omega \quad . \end{aligned} \quad (4.239)$$

Hierbei haben wir verwendet, daß gilt $\kappa = \omega/c$. Somit haben wir

$$\bar{u}(\omega; T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \quad . \quad (4.240)$$

Der wesentliche Parameter ist dimensionslos,

$$\eta \equiv \beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{kT} \quad . \quad (4.241)$$

η repräsentiert das Verhältnis von Photonenenergie zu thermischer Energie. Wir können \bar{u} durch η ausdrücken

$$\bar{u}(\omega; T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^4 \frac{\eta^3}{e^\eta - 1} d\eta \quad . \quad (4.242)$$

Die Gesetze (4.240) oder (4.242) sind das Plancksche Gesetz für die spektrale Verteilung der Strahlung eines schwarzen Körpers.

Die graphische Auftragung des Gesetzes (4.242) weist ein Maximum bei

$$\eta = \tilde{\eta} \approx 3 \quad (4.243)$$

auf. Die nach (4.241) zugehörige Frequenz bei vorgegebener Temperatur T bezeichnen wir mit $\tilde{\omega}$. Wir können dann die folgende Konsequenz ableiten. Wenn bei einer Temperatur T_1 das Maximum bei $\tilde{\omega}_1$ und bei einer anderen Temperatur T_2 bei $\tilde{\omega}_2$ auftritt, dann muß

$$\frac{\hbar \tilde{\omega}_1}{kT_1} = \frac{\hbar \tilde{\omega}_2}{kT_2} = \tilde{\eta} \quad (4.244)$$

gelten oder

$$\frac{\tilde{\omega}_1}{T_1} = \frac{\tilde{\omega}_2}{T_2} \quad . \quad (4.245)$$

Dies ist das Wiensche Verschiebungsgesetz. Die gesamte mittlere Energiedichte \bar{u}_0 aller Frequenzen ist

$$\bar{u}_0(T) = \int_0^\infty \bar{u}(\omega; T) d\omega \quad . \quad (4.246)$$

Wir bekommen somit

$$\bar{u}_0(T) = \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{(\hbar c)^3} (kT)^4 \int_0^\infty \frac{\eta^3}{e^\eta - 1} d\eta \quad . \quad (4.247)$$

Der letzte Faktor ist als bestimmtes Integral einfach eine Konstante. Somit führt uns dies auf

$$\bar{u}_0(T) = C T^4 \quad , \quad (4.248)$$

wobei C eine Konstante ist. (4.248) heißt das Stefan-Boltzmann-Gesetz. Wir wollen das Integral in (4.247) auswerten. Es ist

$$I = \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad . \quad (4.249)$$

Wir nutzen aus, daß gilt $e^{-x} \leq 1$, und schreiben den Integranden um in

$$\begin{aligned} \frac{x^3}{e^x - 1} &= \frac{e^{-x} x^3}{1 - e^{-x}} = e^{-x} x^3 [1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots] \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} x^3 \quad . \end{aligned} \quad (4.250)$$

Damit wird

$$I = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-nx} x^3 dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \int_0^{\infty} e^{-y} y^3 dy \quad (4.251)$$

mit $y = nx$. Jetzt ist allgemein

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^m dx = m! \quad . \quad (4.252)$$

Damit haben wir mit $m = 3$ und $3! = 6$

$$I = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \quad . \quad (4.253)$$

Die Reihe kann aufsummiert werden, es ist

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90} \quad . \quad (4.254)$$

Somit haben wir schließlich

$$I = \frac{\pi^4}{15} \quad . \quad (4.255)$$

Für die mittlere Energiedichte erhalten wir daher

$$\bar{u}_0(T) = \frac{\pi^2}{15} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3} \quad . \quad (4.256)$$

Wir wollen jetzt den Strahlungsdruck ermitteln, den die Strahlung auf Hohlraumwände ausübt.

Bei der Diskussion und Ableitung der Maxwell-Relationen hatten wir die Beziehung

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s = -p \quad (4.257)$$

vorliegen. Der Beitrag eines Photons im Zustand s zum Druck ist durch $-\partial \varepsilon_s / \partial V$ gegeben.

Daher ist der mittlere Druck von allen Photonen

$$\bar{p} = \sum_s \bar{n}_s \left(\frac{-\partial \varepsilon_s}{\partial V} \right) \quad (4.258)$$

mit

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_s} - 1} \quad . \quad (4.259)$$

Um $-\partial \varepsilon_s / \partial V$ zu berechnen, betrachten wir der Einfachheit wegen den Hohlraum als einen Würfel mit den Kantenlängen $L_x = L_y = L_z = L$. Das Volumen ist $V = L^3$. Weiter ist

$$\begin{aligned} \varepsilon_s &= \hbar \omega = \hbar c \kappa = \hbar c \left(\kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2 \right)^{1/2} \\ &= \hbar c \left(\frac{2\pi}{L} \right) \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right)^{1/2} \quad . \end{aligned} \quad (4.260)$$

Also ist

$$\varepsilon_s = C L^{-1} = C V^{-1/3} \quad (4.261)$$

mit einer Konstanten C . Weiter folgern wir

$$\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial V} = -\frac{1}{3} C V^{-4/3} = -\frac{1}{3} \frac{\varepsilon_s}{V} \quad . \quad (4.262)$$

Dies führt auf

$$\bar{p} = \sum_s \bar{n}_s \left(\frac{1}{3} \frac{\varepsilon_s}{V} \right) = \frac{1}{3V} \sum_s \bar{n}_s \varepsilon_s = \frac{1}{3V} \bar{E} \quad . \quad (4.263)$$

Dies ergibt schließlich

$$\bar{p} = \frac{1}{3} \bar{u}_0 \quad . \quad (4.264)$$

Der Strahlungsdruck ist somit sehr einfach mit der mittleren Energiedichte der Strahlung verknüpft.

4.11 Der harmonische Oszillator

Die Diskussion des harmonischen Oszillators repräsentiert ein zentrales Element der Quantenmechanik. Es gibt eine Vielzahl von Anwendungen in der Molekülphysik, bei Kristallschwingungen und der Kernphysik. Auch für das Verständnis der Quantenfeldtheorie ist die Studie des harmonischen Oszillators von besonderer Bedeutung. Wir verbleiben zunächst bei der Diskussion des eindimensionalen harmonischen Oszillators.

Die rücktreibende Kraft $K = -k x$ des harmonischen Oszillators führt zu der potentiellen Energie

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (4.265)$$

mit der Schwingungsfrequenz $\omega = \sqrt{k/m}$. Wir wollen nun die Eigenwerte und Eigenvektoren des Hamilton-Operators

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2 \quad (4.266)$$

ermitteln, das heißt, wir wollen die Schrödinger-Gleichung

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2 \right) \Psi = E \Psi \quad (4.267)$$

lösen. Wir definieren dazu den nichthermiteschen Operator

$$\hat{b} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega} \hat{x} + \frac{i}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right) \quad (4.268)$$

Aufgrund der Hermitizität von \hat{x} und \hat{p} lautet der adjungierte Operator

$$\hat{b}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega} \hat{x} - \frac{i}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right) \quad (4.269)$$

Durch Addition bzw. Subtraktion erhalten wir die Auflösung nach \hat{x} und \hat{p}

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{b} + \hat{b}^\dagger) \quad (4.270)$$

$$\hat{p} = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar m \omega}{2}} (\hat{b} - \hat{b}^\dagger) \quad (4.271)$$

Aus den Vertauschungsrelationen zwischen \hat{x} und \hat{p} können wir die Vertauschungsrelationen zwischen \hat{b} und \hat{b}^\dagger ableiten. Wir notieren

$$\hat{p} \hat{x} - \hat{x} \hat{p} = \frac{\hbar}{2i} \left\{ (\hat{b} - \hat{b}^\dagger)(\hat{b} + \hat{b}^\dagger) - (\hat{b} + \hat{b}^\dagger)(\hat{b} - \hat{b}^\dagger) \right\} = -i \hbar \quad (4.272)$$

Damit erhalten wir

$$-i \hbar \frac{1}{2} (\hat{b} \hat{b}^\dagger - \hat{b}^\dagger \hat{b} + \hat{b} \hat{b}^\dagger - \hat{b}^\dagger \hat{b}) = -i \hbar (\hat{b} \hat{b}^\dagger - \hat{b}^\dagger \hat{b}) = -i \hbar \quad (4.273)$$

und weiter

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1 \quad \text{sowie} \quad [\hat{b}^\dagger, \hat{b}^\dagger] = [\hat{b}, \hat{b}] = 0 \quad (4.274)$$

Wir können nun den Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ für den harmonischen Oszillator ausdrücken durch die Operatoren \hat{b} und \hat{b}^\dagger . Es ist

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}} &= \frac{\hbar\omega}{4} \{-(\hat{b} - \hat{b}^\dagger)^2 + (\hat{b} + \hat{b}^\dagger)^2\} \\
&= \frac{\hbar\omega}{4} \{\hat{b}\hat{b}^\dagger + \hat{b}^\dagger\hat{b} + \hat{b}\hat{b}^\dagger + \hat{b}^\dagger\hat{b}\} \\
&= \frac{\hbar\omega}{2} \{\hat{b}\hat{b}^\dagger + \hat{b}^\dagger\hat{b}\} \quad . \quad (4.275)
\end{aligned}$$

Die Terme proportional zu \hat{b}^2 bzw. $(\hat{b}^\dagger)^2$ haben sich weggehoben. Wir nutzen nun die Vertauschungsrelationen (4.274) aus und schreiben den Hamilton-Operator damit um

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \hbar\omega (\hat{b}^\dagger\hat{b} + 1 + \hat{b}^\dagger\hat{b}) = \frac{1}{2} \hbar\omega (2\hat{b}^\dagger\hat{b} + 1) = \hbar\omega \left(\hat{b}^\dagger\hat{b} + \frac{1}{2}\right) \quad . \quad (4.276)$$

Wir definieren nun den Operator

$$\hat{n} = \hat{b}^\dagger\hat{b} \quad . \quad (4.277)$$

Damit lautet der Hamilton-Operator

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2}\right) \quad . \quad (4.278)$$

Der Operator \hat{n} ist hermitesch, denn

$$\hat{n}^\dagger = (\hat{b}^\dagger\hat{b})^\dagger = \hat{b}^\dagger\hat{b} = \hat{n} \quad . \quad (4.279)$$

Wenn es nun gelingt, den Operator \hat{n} zu diagonalisieren, dann ist auch das Eigenwertproblem gelöst. Zu diesem Zweck untersuchen wir die Vertauschungsrelationen zwischen \hat{n} und \hat{b} bzw. \hat{b}^\dagger . So gilt beispielsweise

$$\hat{b}\hat{n} = \hat{b}\hat{b}^\dagger\hat{b} = (\hat{b}^\dagger\hat{b} + 1)\hat{b} = \hat{n}\hat{b} + \hat{b} \quad . \quad (4.280)$$

Ebenso ist

$$\hat{b}^\dagger\hat{n} = \hat{b}^\dagger\hat{b}^\dagger\hat{b} = \hat{b}^\dagger(\hat{b}\hat{b}^\dagger - 1) = \hat{n}\hat{b}^\dagger - \hat{b}^\dagger \quad . \quad (4.281)$$

Zusammengefaßt können wir damit schreiben

$$[\hat{b}, \hat{n}] = \hat{b} \quad (4.282)$$

und

$$[\hat{b}^\dagger, \hat{n}] = -\hat{b}^\dagger \quad . \quad (4.283)$$

Wir betrachten nun die Vertauschungsrelation von \hat{b}^2 bzw. $(\hat{b}^\dagger)^2$ mit \hat{n} . Es folgt

$$\hat{b}^2 \hat{n} = \hat{b} \hat{b} \hat{n} = \hat{b} (\hat{n} + 1) \hat{b} = (\hat{b} + \hat{n} \hat{b} + \hat{b}) \hat{b} = \hat{n} \hat{b}^2 + 2 \hat{b}^2 \quad . \quad (4.284)$$

Ebenso resultiert

$$\begin{aligned} (\hat{b}^\dagger)^2 \hat{n} &= \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{n} = \hat{b}^\dagger (-\hat{b}^\dagger + \hat{n} \hat{b}^\dagger) \\ &= -\hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger + \hat{n} \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger - \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger = \hat{n} (\hat{b}^\dagger)^2 - 2 (\hat{b}^\dagger)^2 \quad . \end{aligned} \quad (4.285)$$

Zusammenfassend schreiben wir

$$[\hat{b}^2, \hat{n}] = 2 \hat{b}^2 \quad , \quad (4.286)$$

$$[(\hat{b}^\dagger)^2, \hat{n}] = -2 (\hat{b}^\dagger)^2 \quad . \quad (4.287)$$

Per vollständige Induktion kommen wir nun allgemeiner auf das generelle Resultat

$$[\hat{b}^q, \hat{n}] = q \hat{b}^q \quad , \quad (4.288)$$

$$[(\hat{b}^\dagger)^q, \hat{n}] = -q (\hat{b}^\dagger)^q \quad . \quad (4.289)$$

Wir wenden uns jetzt dem Eigenwertproblem von $\hat{\mathcal{H}}$ zu. Es seien n die Eigenwerte des Operators \hat{n} , wobei in diesem Stadium der Rechnung n eine beliebige reelle Zahl sein kann. $|u_n\rangle$ sei der zugehörige Eigenvektor; die Eigenwertgleichung lautet somit

$$\hat{n} |u_n\rangle = n |u_n\rangle \quad . \quad (4.290)$$

Wir wenden nun die Operatorrelation (4.288) auf den Eigenvektor $|u_n\rangle$ an,

$$\hat{n} |\hat{b}^q u_n\rangle = (\hat{b}^q \hat{n} - q \hat{b}^q) |u_n\rangle = (n - q) |\hat{b}^q u_n\rangle \quad . \quad (4.291)$$

Dies impliziert, daß $|\hat{b}^q u_n\rangle$ ebenfalls Eigenvektor von \hat{n} ist, aber mit dem Eigenwert $n - q$. Daraus schließen wir

$$|\hat{b}^q u_n\rangle = C(n, q) |u_{n-q}\rangle \quad . \quad (4.292)$$

Hierbei ist $C(n, q)$ ein aus der Normierungsbedingung zu bestimmender Faktor. Wenden wir jetzt (4.289) auf den Eigenvektor $|u_n\rangle$ an, so resultiert

$$\hat{n} |(\hat{b}^\dagger)^q u_n\rangle = ((\hat{b}^\dagger)^q \hat{n} + q (\hat{b}^\dagger)^q) |u_n\rangle = (n + q) |(\hat{b}^\dagger)^q u_n\rangle \quad . \quad (4.293)$$

Dies bedeutet, $|(\hat{b}^\dagger)^q u_n\rangle$ ist ein Eigenvektor von \hat{n} mit dem Eigenwert $n + q$. Somit muß gelten

$$|(\hat{b}^\dagger)^q u_n\rangle = C'(n, q) |u_{n+q}\rangle \quad . \quad (4.294)$$

Wiederum bestimmt sich $C'(n, q)$ aus der Normierungsbedingung. Wir erhalten damit für den Operator \hat{n} die Reihe von Eigenwerten mit den zugehörigen, noch nicht normierten Eigenvektoren:

Eigenwerte:

$$\dots, n+q, \dots, n+1, n, n-1, \dots, n-q, \dots \quad (4.295)$$

Eigenvektoren:

$$\dots, |(\hat{b}^\dagger)^q u_n\rangle, \dots, |\hat{b}^\dagger u_n\rangle, |u_n\rangle, |\hat{b} u_n\rangle, \dots, |\hat{b}^q u_n\rangle, \dots \quad . \quad (4.296)$$

Der Operator \hat{b}^\dagger erzeugt also einen Eigenvektor mit einem um eins größeren Eigenwert. Wir nennen \hat{b}^\dagger einen *Erzeugungsoperator*. Der Operator \hat{b} erzeugt einen Eigenvektor mit einem um eins kleineren Eigenwert. Wir nennen \hat{b} einen *Vernichtungsoperator*. Wir betrachten nun die Länge der Eigenvektoren. Insbesondere studieren wir den Eigenvektor $|\hat{b}^{q+1} u_n\rangle$. Wir stellen jetzt die folgende Behauptung auf: n ist nicht-negativ ganzzahlig, das heißt $n = 0, 1, 2, \dots$. Zunächst zeigen wir: die Eigenwerte n sind nicht-negativ. Wir gehen aus von

$$n = \langle u_n | \hat{n} | u_n \rangle = \langle u_n | \hat{b}^\dagger \hat{b} | u_n \rangle = \langle \hat{b} u_n | \hat{b} u_n \rangle = \|\hat{b} u_n\|^2 \geq 0 \quad . \quad (4.297)$$

Als Spezialfall von (4.291) und (4.293) können wir schreiben

$$\hat{n} |\hat{b} u_n\rangle = (n-1) |\hat{b} u_n\rangle \quad , \quad (4.298)$$

$$\hat{n} |\hat{b}^\dagger u_n\rangle = (n+1) |\hat{b}^\dagger u_n\rangle \quad . \quad (4.299)$$

Für den Fall $q = 1$ berechnen wir jetzt die Normierungskonstanten $C'(n, 1)$ und $C(n, 1)$. Wir verwenden dabei

$$\hat{b} \hat{b}^\dagger - \hat{b}^\dagger \hat{b} = 1 \quad (4.300)$$

und somit

$$\hat{b} \hat{b}^\dagger = \hat{b}^\dagger \hat{b} + 1 = \hat{n} + 1 \quad . \quad (4.301)$$

Es ist

$$\begin{aligned} |C'(n, 1)|^2 &= |C'(n, 1)|^2 \underbrace{\langle u_{n+1} | u_{n+1} \rangle}_{=1} \\ &= \langle C'(n, 1) u_{n+1} | C'(n, 1) u_{n+1} \rangle = \langle \hat{b}^\dagger u_n | \hat{b}^\dagger u_n \rangle \\ &= \langle u_n | \hat{b} \hat{b}^\dagger | u_n \rangle = \langle u_n | (\hat{n} + 1) | u_n \rangle = n + 1 \quad . \end{aligned} \quad (4.302)$$

Ebenso resultiert

$$\begin{aligned} |C(n, 1)|^2 &= |C(n, 1)|^2 \langle u_{n-1} | u_{n-1} \rangle = \langle \hat{b} u_n | \hat{b} u_n \rangle \\ &= \langle u_n | \hat{b}^\dagger \hat{b} | u_n \rangle = \langle u_n | \hat{n} | u_n \rangle = n \quad . \end{aligned} \quad (4.303)$$

Damit haben wir also

$$\hat{b}^\dagger |u_n\rangle = \sqrt{n+1} |u_{n+1}\rangle \quad , \quad (4.304)$$

$$\hat{b} |u_n\rangle = \sqrt{n} |u_{n-1}\rangle \quad . \quad (4.305)$$

Die willkürliche Phase der Wellenfunktion haben wir dabei außer acht gelassen. Die Koeffizienten C und C' wurden positiv reell gewählt. Im nächsten Schritt zeigen wir, daß der kleinste Eigenwert von \hat{n} auf das Resultat $n_{\min} = 0$ führt. Wir wissen, daß gilt

$$\hat{b} |u_n\rangle = \sqrt{n} |u_{n-1}\rangle \quad (4.306)$$

mit $n \geq 0$. Wenn wir nur \hat{b} oft genug anwenden, muß so ein minimales $n = n_{\min}$ mit

$$\hat{b} |u_{n_{\min}}\rangle = 0 \quad (4.307)$$

geben. Daraus folgt

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \hat{b} u_{n_{\min}} | \hat{b} u_{n_{\min}} \rangle = \langle u_{n_{\min}} | \hat{b}^\dagger \hat{b} | u_{n_{\min}} \rangle \\ &= \langle u_{n_{\min}} | \hat{n} | u_{n_{\min}} \rangle = n_{\min} \quad . \end{aligned} \quad (4.308)$$

Die Zahl Null ist also der kleinste Eigenwert des Anzahloperators \hat{n} . Wir schreiben

$$|u_{n_{\min}}\rangle = |0\rangle \quad . \quad (4.309)$$

Wir nennen $|0\rangle$ den Grundzustand oder Vakuumzustand. Es ist nicht der Nullvektor! Der Grundzustand ist auf 1 normiert,

$$\langle 0|0\rangle = 1 \quad . \quad (4.310)$$

Schließlich beweisen wir noch, daß es Eigenzustände $|u_n\rangle$ mit nicht-ganzzahligen n nicht geben kann. Es sei $|\Psi\rangle$ ein Eigenzustand zu \hat{n} mit

$$\hat{n} |\Psi\rangle = (m + x) |\Psi\rangle \quad \text{mit } m \in \mathbf{N}, 0 < x < 1 \quad . \quad (4.311)$$

Nach Voraussetzung hat $|\Psi\rangle$ eine endliche Norm. Wir wenden jetzt den Operator $\hat{b}^{\bar{m}}$ -mal auf $|\Psi\rangle$ an.

$$\begin{aligned}\hat{n} |\hat{b}^{\bar{m}} \Psi\rangle &= (-\bar{m} \hat{b}^{\bar{m}} + \hat{b}^{\bar{m}} \hat{n}) |\Psi\rangle \\ &= (-\bar{m} \hat{b}^{\bar{m}} + \hat{b}^{\bar{m}} (m + x)) |\Psi\rangle \\ &= (-\bar{m} + m + x) |\hat{b}^{\bar{m}} \Psi\rangle \quad .\end{aligned}\tag{4.312}$$

Im ersten Schritt haben wir die allgemeine Kommutatorrelation

$$\hat{n} \hat{b}^{\bar{m}} = \hat{b}^{\bar{m}} \hat{n} - \bar{m} \hat{b}^{\bar{m}}\tag{4.313}$$

ausgenutzt. Wir sehen also, der Zustand $|\hat{b}^{\bar{m}} \Psi\rangle$ ist Eigenzustand von \hat{n} mit dem Eigenwert $(-\bar{m} + m + x)$. Wir betrachten nun die Norm des Zustandes $|\hat{b}^{\bar{m}+1} \Psi\rangle$. Es folgt

$$\begin{aligned}\langle \hat{b}^{\bar{m}+1} \Psi | \hat{b}^{\bar{m}+1} \Psi \rangle &= \langle \hat{b}^{\bar{m}} \Psi | \hat{b}^\dagger \hat{b} | \hat{b}^{\bar{m}} \Psi \rangle \\ &= (-\bar{m} + m + x) \langle \hat{b}^{\bar{m}} \Psi | \hat{b}^{\bar{m}} \Psi \rangle\end{aligned}\tag{4.314}$$

Der Vorfaktor $(-\bar{m} + m + x)$ ist nach Voraussetzung nie Null. Ansonsten steht links und rechts die Norm eines Zustandes. Die Norm des Zustandes $|\hat{b}^{\bar{m}+1} \Psi\rangle$ existiert genau dann, wenn die Norm des Zustandes $|\hat{b}^{\bar{m}} \Psi\rangle$ existiert. Damit kann man per Induktion weiter schließen, daß für beliebige $\bar{m} \in \mathbf{N}$ die Norm des Zustandes $|\hat{b}^{\bar{m}} \Psi\rangle$ endlich ist. Für $\bar{m} \geq m + 1$ führt dies zu verschiedenen Widersprüchen. Mit (4.312) und (4.297) könnte die Norm negativ werden. In (4.314) gäbe es einen negativen Eigenwert n von \hat{n} , was wir bereits ausgeschlossen haben. Den einzig konsistenten Rahmen bietet $x = 0$.

Es ist

$$\begin{aligned}\|\hat{b}^{q+1} u_n\|^2 &= \langle \hat{b}^{q+1} u_n | \hat{b}^{q+1} u_n \rangle = \langle \hat{b} \hat{b}^q u_n | \hat{b} \hat{b}^q u_n \rangle \\ &= \langle \hat{b}^q u_n | \hat{b}^\dagger \hat{b} \hat{b}^q u_n \rangle = \langle \hat{b}^q u_n | \hat{n} \hat{b}^q u_n \rangle \\ &= \langle \hat{b}^q u_n | (n - q) \hat{b}^q u_n \rangle = (n - q) \|\hat{b}^q u_n\|^2 \quad .\end{aligned}\tag{4.315}$$

Weil die Länge eines Vektors nicht negativ sein darf, darf auch $(n - q)$ nicht negativ werden. Da q eine positive, ganze Zahl ist, müssen die Eigenwerte n positiv ganzzahlig sein, also

$$n = 0, 1, 2, \dots \quad .\tag{4.316}$$

Diese Eigenwerte und nur diese gewährleisten, daß die Länge der Eigenvektoren nicht negativ wird. Für $q_{\max} = n$ verschwindet die Länge $\|\hat{b}^{n+1} u_n\|$, das heißt $\|\hat{b}^{n+1} u_n\| = 0$. Damit

verschwinden auch alle Eigenvektoren $|\hat{b}^m u_n\rangle$ mit $m \geq n + 1$. Mit der Buchstabenwahl für $\hat{n} = \hat{b}^\dagger \hat{b}$ hatten wir bereits die Eigenwerte (4.316) präjudiziert. Aus der stationären Schrödinger-Gleichung

$$\hbar \omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) |u_n\rangle = E |u_n\rangle \quad (4.317)$$

erhalten wir nun als Energieeigenwerte

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad . \quad (4.318)$$

Das Energiespektrum ist diskret. Die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators sind also äquidistant. Den Abstand $\hbar\omega$ zweier benachbarter Energieterme nennt man ein Schwingungsquant. Die Zahl n nennt man die Anzahl der Schwingungsquanten, und \hat{n} ist der Operator der Anzahl der Schwingungsquanten. Verkürzt sagt man, \hat{n} ist der *Anzahloperator*. Die Schwingungsquanten einer bestimmten Frequenz ω bezeichnet man auch als Phononen dieser Frequenz. Im Unterschied dazu sind Photonen Schwingungsquanten des elektromagnetischen Feldes.

Es ist wichtig zu bemerken, daß die tiefste Energie des harmonischen Oszillators nicht bei Null liegt. Diese niedrigste Energie folgt für $n = 0$ und ist gegeben durch

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \quad . \quad (4.319)$$

Diese Nullpunktsenergie ist eine direkte Folge der Unschärferelation. Für $E = 0$ müßte schon nach der klassischen Mechanik x verschwinden, damit $V(x) = 0$ ist, sowie auch p verschwinden, damit $T = p^2/2m = 0$ ist. Dies bedeutet aber eine gleichzeitige scharfe Angabe von kanonischen Größen, was nach der Unschärferelation verboten ist. Daher ist die Energie $E = 0$ nicht möglich. Diese Argumente gelten nicht nur spezifisch für das Potential des harmonischen Oszillators, sondern sie gelten für eine beliebige Potentialmulde. *Gebundene Zustände müssen stets eine Nullpunktsenergie besitzen.*

Wir vergleichen nochmals die Energieeigenwerte für das eindimensionale Kastenpotential mit unendlich hohen Potentialwänden, für das Coulomb-Potential und für den harmonischen Oszillator. Besonderes Augenmerk legen wir auf die Abhängigkeit des Energiewertes von der Quantenzahl n mit jeweils $n \in \mathbf{Z}$ und $n \geq 0$.

Eindimensionales Kastenpotential der Breite a	Coulomb-Potential für die Zentral- ladung Ze	Eindimensionaler harmonischer Oszillator
$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2$	$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$	$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$

Wir wollen nun einen ersten Blick auf die Normierungskonstante der Zustände werfen. Der Operator \hat{b} ist ein Vernichtungsoperator eines Schwingungsquants oder Phonons. Es gilt

$$\hat{b} |u_n\rangle = C |u_{n-1}\rangle \quad . \quad (4.320)$$

Aus der Normierungsbedingung

$$\begin{aligned} 1 &\stackrel{!}{=} \langle u_{n-1} | u_{n-1} \rangle = \frac{1}{|C|^2} \langle \hat{b} u_n | \hat{b} u_n \rangle = \frac{1}{|C|^2} \langle u_n | \hat{b}^\dagger \hat{b} u_n \rangle \\ &= \frac{1}{|C|^2} \langle u_n | \hat{n} u_n \rangle = \frac{1}{|C|^2} \langle u_n | n u_n \rangle = \frac{n}{|C|^2} \end{aligned} \quad (4.321)$$

folgt

$$|C|^2 = n \quad (4.322)$$

und damit weiter

$$\hat{b} |u_n\rangle = \sqrt{n} |u_{n-1}\rangle \quad . \quad (4.323)$$

Der Operator \hat{b}^\dagger ist der Erzeugungsoperator eines Schwingungsquants. Es ist

$$\hat{b}^\dagger |u_n\rangle = C' |u_{n+1}\rangle \quad . \quad (4.324)$$

Mit der Normierungsbedingung

$$\begin{aligned} 1 &\stackrel{!}{=} \langle u_{n+1} | u_{n+1} \rangle = \frac{1}{|C'|^2} \langle \hat{b}^\dagger u_n | \hat{b}^\dagger u_n \rangle = \frac{1}{|C'|^2} \langle u_n | \hat{b} \hat{b}^\dagger u_n \rangle \\ &= \frac{1}{|C'|^2} \langle u_n | (\hat{b}^\dagger \hat{b} + 1) u_n \rangle = \frac{1}{|C'|^2} \langle u_n | (\hat{n} + 1) u_n \rangle = \frac{n+1}{|C'|^2} \end{aligned} \quad (4.325)$$

folgt

$$|C'|^2 = n + 1 \quad (4.326)$$

und somit

$$\hat{b}^\dagger |u_n\rangle = \sqrt{n+1} |u_{n+1}\rangle \quad . \quad (4.327)$$

Der tiefste Eigenzustand ist definiert durch

$$\hat{b} |u_0\rangle = 0 \quad . \quad (4.328)$$

Durch n -malige Anwendung von \hat{b}^\dagger auf $|u_0\rangle$ läßt sich jeder Eigenvektor $|u_n\rangle$ generieren. Der tiefste Zustand $|u_0\rangle$ sei normiert, $\|u_0\| = 1$. Aus der n -maligen Anwendung von (4.327) folgt bezüglich des normierten Eigenzustandes $|u_n\rangle$ zunächst

$$|u_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{0+1}} \hat{b}^\dagger |u_0\rangle, \quad (4.329)$$

$$|u_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+1}} \hat{b}^\dagger |u_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1}} |(\hat{b}^\dagger)^2 u_0\rangle \quad (4.330)$$

und generell

$$|u_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} |(\hat{b}^\dagger)^n u_0\rangle \quad . \quad (4.331)$$

Die Wirkung des Orts- und Impulsoperators auf die Eigenzustände erhalten wir, indem wir \hat{x} und \hat{p} durch \hat{b} und \hat{b}^\dagger ausdrücken. Es resultiert

$$\hat{x} |u_n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} |u_{n-1}\rangle + \sqrt{n+1} |u_{n+1}\rangle) \quad , \quad (4.332)$$

$$\hat{p} |u_n\rangle = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar m \omega}{2}} (\sqrt{n} |u_{n-1}\rangle - \sqrt{n+1} |u_{n+1}\rangle) \quad . \quad (4.333)$$

Die Eigenvektoren $|u_n\rangle$ des hermiteschen Hamilton–Operators $\hat{\mathcal{H}}$ bilden einen vollständigen Satz orthonormierter Basisvektoren des Hilbert–Raums

$$\langle u_n | u_m \rangle = \delta_{nm} \quad \rightarrow \quad \text{Orthonormalität} \quad , \quad (4.334)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} |u_n\rangle \langle u_n| = 1 \quad \rightarrow \quad \text{Vollständigkeit} \quad . \quad (4.335)$$

Damit können wir jeden beliebigen Vektor $|\Psi\rangle$ des Hilbert–Raums nach Eigenvektoren $|u_n\rangle$ des harmonischen Oszillators entwickeln. Es ist

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |u_n\rangle \Psi_n \quad (4.336)$$

mit

$$\Psi_n = \langle u_n | \Psi \rangle \quad . \quad (4.337)$$

4.12 Die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators

Der Operator \hat{b} bewirkt in der Ortsdarstellung, daß einer Funktion

$$\langle u_x | \varphi \rangle = \varphi(x) \quad (4.338)$$

die Funktion

$$\hat{b} \varphi(x) = \langle u_x | \hat{b} \varphi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{m\omega} x + \frac{\hbar}{\sqrt{m\omega}} \frac{d}{dx} \right) \varphi(x) \quad (4.339)$$

zugeordnet wird. Wieder definieren wir die dimensionslose Größe

$$z = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x. \quad (4.340)$$

Damit bekommen wir

$$\hat{b} \varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(z + \frac{d}{dz} \right) \varphi(z) \quad (4.341)$$

und

$$\hat{b}^+ \varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(z - \frac{d}{dz} \right) \varphi(z). \quad (4.342)$$

Aus $\hat{b}|u_0(x)\rangle = 0$ folgt in der Ortsdarstellung $\langle u_x | u_0 \rangle = u_0(x)$ die Differentialgleichung

$$\left(z + \frac{d}{dz} \right) u_0(z) = 0. \quad (4.343)$$

Durch Trennung der Variablen erhalten wir

$$\frac{du_0}{u_0} = -z dz \quad (4.344)$$

und weiter durch Integration

$$\ln u_0 = -\frac{1}{2} z^2 + \text{const.} \quad (4.345)$$

Damit haben wir

$$u_0(z) = c_0 e^{-z^2/2}. \quad (4.346)$$

Die Normierungsbedingung

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} |u_0(x)|^2 dx = |C_0|^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} dz \\ &= |C_0|^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \sqrt{\pi} = |C_0|^2 \sqrt{\frac{\hbar\pi}{m\omega}} \end{aligned} \quad (4.347)$$

führt schließlich auf

$$C_0 = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/4}. \quad (4.348)$$

Aus

$$|u_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\hat{b}^{+n} u_0\rangle \quad (4.349)$$

erhalten wir die angeregten Energiezustände $u_n(z)$. Somit gilt

$$u_n(z) = \frac{C_0}{\sqrt{2^n n!}} \left(z - \frac{d}{dz}\right)^n e^{-z^2/2}. \quad (4.350)$$

Dies wollen wir etwas umformen. Dazu bemerken wir die folgenden Identitäten für eine beliebige Funktion $\varphi(z)$

$$\begin{aligned} \left(z - \frac{d}{dz}\right) \varphi(z) &= -e^{+z^2/2} \frac{d}{dz} \left[e^{-z^2/2} \varphi(z)\right], \\ \left(z - \frac{d}{dz}\right)^2 \varphi(z) &= +e^{+z^2/2} \frac{d^2}{dz^2} \left[e^{-z^2/2} \varphi(z)\right]. \end{aligned} \quad (4.351)$$

Zunächst gilt

$$\frac{d}{dz} \left[e^{-z^2/2} \varphi(z)\right] = -ze^{-z^2/2} \varphi(z) + e^{-z^2/2} \frac{d}{dz} \varphi(z) \quad (4.352)$$

Also ist in der Tat

$$-e^{+z^2/2} \frac{d}{dz} \left[e^{-z^2/2} \varphi(z)\right] = z \varphi(z) - \frac{d}{dz} \varphi(z) \quad (4.353)$$

Es ist

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dz^2} \left(e^{-z^2/2} \varphi(z)\right) &= \frac{d}{dz} \left(-ze^{-z^2/2} \varphi(z) + e^{-z^2/2} \frac{d}{dz} \varphi(z)\right) \\ &= -e^{-z^2/2} \varphi(z) - z(-z)e^{-z^2/2} \varphi(z) - ze^{-z^2/2} \frac{d}{dz} \varphi(z) \\ &\quad -ze^{-z^2/2} \frac{d}{dz} \varphi(z) + e^{-z^2/2} \frac{d^2}{dz^2} \varphi(z) \\ &= -e^{-z^2/2} \varphi(z) + z^2 e^{-z^2/2} \varphi(z) - 2ze^{-z^2/2} \frac{d}{dz} \varphi(z) \\ &\quad + e^{-z^2/2} \frac{d^2}{dz^2} \varphi(z) \end{aligned} \quad (4.354)$$

Andererseits ist

$$\begin{aligned} \left(z - \frac{d}{dz}\right)^2 \varphi(z) &= \left(z - \frac{d}{dz}\right) \left(z - \frac{d}{dz}\right) \varphi(z) \\ &= z^2 \varphi(z) - z \frac{d}{dz} \varphi(z) - \frac{d}{dz} (z \varphi(z)) + \frac{d^2}{dz^2} \varphi(z) \\ &= z^2 \varphi(z) - 2z \frac{d}{dz} \varphi(z) - \varphi(z) + \frac{d^2}{dz^2} \varphi(z). \end{aligned} \quad (4.355)$$

Damit ist (4.351) nachgewiesen. Allgemeiner gilt nun

$$\left(z - \frac{d}{dz}\right)^n \varphi(z) = (-1)^n e^{+z^2/2} \frac{d^n}{dz^n} \left[e^{-z^2/2} \varphi(z) \right]. \quad (4.356)$$

Mit

$$\varphi(z) = e^{-z^2/2} \quad (4.357)$$

nimmt (4.350) die Form an

$$u_n(z) = \frac{C_0}{\sqrt{2^n n!}} (-1)^n e^{+z^2/2} \frac{d^n}{dz^n} e^{-z^2}. \quad (4.358)$$

Jetzt nennen wir

$$H_n(z) = (-1)^n e^{+z^2} \frac{d^n}{dz^n} e^{-z^2}. \quad (4.359)$$

Damit lauten die normierten Oszillatoreigenfunktionen in der Ortsdarstellung

$$u_n(z) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(z) e^{-z^2/2}. \quad (4.360)$$

Die Funktionen $H_n(z)$ sind Polynome n -ten Grades. Es sind die Hermiteschen Polynome. Die ersten Polynome lauten explizit

$$\begin{aligned} H_0 &= 1, \\ H_1 &= 2z, \\ H_2 &= (2z)^2 - 2, \\ H_3 &= (2z)^3 - 6(2z), \\ H_4 &= (2z)^4 - 12(2z)^2 + 12, \\ H_5 &= (2z)^5 - 20(2z)^3 + 60(2z). \end{aligned} \quad (4.361)$$

Die Orthonormierungsbedingung der $u_n(x)$ überträgt sich auf die Hermiteschen Polynome in der Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} H_n(z) H_{n'}(z) dz = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{nn'}. \quad (4.362)$$

Die Eigenfunktionen $u_n(x)$ für die niedrigsten Zustände sind in der nachfolgenden Figur aufgetragen.

Für $z \rightarrow \pm\infty$ klingen die Eigenfunktionen wie $z^n e^{-z^2/2}$ ab. Das Quadrat $u_n^2(x)$ gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte an, das Teilchen an einem Ort x anzutreffen, wenn unmittelbar vorher der Energiewert E_n festgestellt wurde.

Wir wollen abschließend noch eine Rekursionsformel für die Hermite-Polynome ableiten, die es in einfacher Weise ermöglichen wird, aus der Kenntnis der niedrigsten Hermite-Polynome für beliebige n die Hermite-Polynome zu berechnen. Dabei gehen wir aus von

$$\hat{b}|u_n\rangle = \sqrt{n}|u_{n-1}\rangle, \quad \hat{b}^+|u_n\rangle = \sqrt{n+1}|u_{n+1}\rangle. \quad (4.363)$$

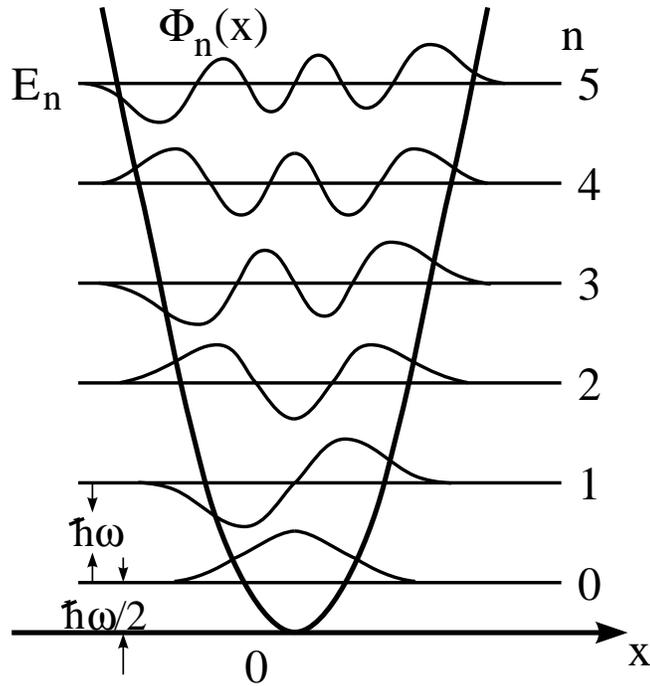


Abbildung 1: Die Eigenwerte E_n und Eigenfunktionen $u_n(x) = \phi_n(x)$ für das Oszillatorpotential.

Dies übertragen auf die Ortsdarstellung führte auf

$$\begin{aligned}\hat{b} u_n(z) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(z + \frac{d}{dz} \right) u_n(z) = \sqrt{n} u_{n-1}, \\ \hat{b}^+ u_n(z) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(z - \frac{d}{dz} \right) u_n(z) = \sqrt{n+1} u_{n+1}.\end{aligned}\quad (4.364)$$

Wir addieren beide Gleichungen. Dies ergibt

$$\sqrt{2}z u_n(z) = \sqrt{n+1} u_{n+1}(z) + \sqrt{n} u_{n-1}(z).\quad (4.365)$$

Wir setzen hierin (4.360) ein und dividieren durch $(m\omega/(\hbar\pi))^{1/4} e^{-z^2/2}$. Damit erhalten wir

$$\sqrt{2}z \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(z) = \sqrt{n+1} \frac{1}{\sqrt{2^{n+1} (n+1)!}} H_{n+1}(z) + \sqrt{n} \frac{1}{\sqrt{2^{n-1} (n-1)!}} H_{n-1}(z).\quad (4.366)$$

Wir multiplizieren mit $\sqrt{2^{n+1} n!}$ und bekommen so

$$2z H_n(z) = H_{n+1}(z) + 2n H_{n-1}(z).\quad (4.367)$$

Schließlich haben wir die gesuchte Rekursionsformel

$$H_{n+1}(z) = 2z H_n(z) - 2n H_{n-1}(z). \quad (4.368)$$

4.13 Bose-Einstein-Kondensation

Ein nichtrelativistisches ideales Bose-Gas in einem Würfel mit dem Volumen L^3 sei durch das großkanonische Ensemble mit der Zustands-Summe

$$\mathcal{Z}_{\text{GK}} = \prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}=1}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)} \quad (4.369)$$

beschrieben, wobei die Energien bei periodischen Randbedingungen durch

$$\varepsilon_{\alpha} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (4.370)$$

mit $\alpha = (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3$ gegeben sind. Damit die großkanonische Zustandssumme konvergiert, darf das chemische Potential μ nicht größer als die kleinste Energie ε_{α} , d.h. die Grundzustandsenergie $\varepsilon_0 = 0$, sein. Bei niedrigen Temperaturen tritt bei einem solchen System ein interessanter Effekt auf — die Bose-Einstein-Kondensation (BEK). Dabei bezeichnet die BEK die makroskopische Besetzung des Grundzustandes, d.h. der Erwartungswert $\langle N_0 \rangle$ ist von derselben Größenordnung wie die Gesamtteilchenzahl N : $\langle N_0 \rangle = \mathcal{O}(N)$. Da sich bei verschwindender Temperatur $T = 0$ sowieso alle Teilchen im Grundzustand befinden $\langle N_0(T=0) \rangle = N$, ist ein solches Verhalten auch von der klassischen Maxwell-Boltzmann-Statistik zu erwarten. Die Temperatur T_0 , bei der dies eintritt, kann abgeschätzt werden, indem man fordert, daß der Boltzmann-Faktor der Grundzustandsenergie bedeutend größer ist als alle anderen, d.h.

$$e^{-\beta(\varepsilon_0-\mu)} \gg e^{-\beta(\varepsilon_1-\mu)} \quad , \quad (4.371)$$

$$1 \gg e^{-\beta\varepsilon_1} \quad , \quad (4.372)$$

$$\beta\varepsilon_1 > 1 \quad . \quad (4.373)$$

Über $\beta\varepsilon_1 = 1$ ergibt sich die Temperatur zu

$$k_{\text{B}}T_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{L^2} \quad (4.374)$$

Üblicherweise ist die Temperatur T_0 — bei der aus rein klassischer Sicht eine makroskopische Besetzung der Grundzustandsenergie zu erwarten wäre — in der Größenordnung $T_0 = \mathcal{O}(10^{-20}\text{K})$. Es wird jedoch eine makroskopische Besetzung des Grundzustandes bei viel höheren Temperaturen vorausgesagt. Um diesen rein quantentheoretischen Effekt zu studieren, betrachten wir die Bose-Einstein-Verteilung

$$\langle N_{\alpha} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha}-\mu)} - 1} \quad . \quad (4.375)$$

Aufgrund von $\varepsilon_0 = 0$ kann der Grundzustand nur dann stark besetzt sein: $\langle N_0 \rangle = \mathcal{O}(N) \gg 1$, wenn $|\beta\mu| \ll 1$ gilt. In diesem Fall kann der Erwartungswert wie folgt entwickelt werden:

$$\langle N_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \approx -\frac{1}{\beta\mu} \quad . \quad (4.376)$$

Da $\mu \leq 0$ gilt, können alle weiteren Erwartungswerte durch

$$\langle N_{\alpha>0} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} - 1} \leq \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_\alpha} - 1} \quad (4.377)$$

abgeschätzt werden. Damit gilt

$$\sum_{\alpha>0} \langle N_\alpha \rangle \leq \sum_{\alpha>0} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_\alpha} - 1} = N_C(V, T) \quad . \quad (4.378)$$

Die im letzten Schritt eingeführte kritische Teilchenzahl N_C hängt durch β von der Temperatur T und über die Einteilchenenergien ε_α vom Volumen V — jedoch nicht mehr vom chemischen Potential μ — ab. Wenn nun die Gesamtteilchenzahl N diese kritische Teilchenzahl $N_C(V, T)$ übersteigt, so kann die Differenz $\Delta N = N - N_C(V, T) = \mathcal{O}(N)$ nicht in den Zuständen mit $\alpha > 0$ stecken, sondern muß den Grundzustand besetzen: $\langle N_0 \rangle \geq \Delta N = \mathcal{O}(N)$. In der Realität tritt die Bose-Einstein-Kondensation jedoch im allgemeinen nicht durch Zuführung von Teilchen, d.h. Erhöhung von N , sondern durch Abkühlung des Gases, d.h. Erniedrigung von $N_C(V, T)$, auf. Über $N_C(V, T_C) = N$ kann die kritische Temperatur bestimmt werden, bei der die Bose-Einstein-Kondensation einsetzt.

Wenn man annimmt, daß $T_C \gg T_0$ gilt, so kann für die Berechnung von $N_C(V, T)$ die Integral-Näherung

$$\sum_{\alpha>0} \approx (2s + 1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \quad (4.379)$$

benutzt werden. Dabei bezeichnet $(2s + 1)$ den Spin-Faktor, der für Bosonen (s ganzzahlig) die Werte 1, 3, ... annehmen kann.

Es ist anzumerken, daß die Integralnäherung aufgrund von $T_C \gg T_0$, d.h. $\beta_C \varepsilon_1 \ll 1$, für alle Zustände mit $\alpha > 0$ — aber *nicht* für den Grundzustand $\alpha = 0$ — gültig ist.

Die kritische Teilchenzahl ergibt sich damit zu

$$N_C(V, T) = (2s + 1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp \frac{4\pi p^2}{\exp\left(\beta \frac{p^2}{2m}\right) - 1} \quad , \quad (4.380)$$

da die Energien ε_α weder vom Spin s noch von der Richtung des Impulses \vec{p} abhängen. Mit der Substitution $x = \beta p^2 / (2m)$ erhält man

$$N_C(V, T) = (2s + 1) V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad . \quad (4.381)$$

Hierbei bezeichnet $\zeta(z)$ die Riemannsche ζ -Funktion

$$\zeta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z} \quad . \quad (4.382)$$

Mit Hilfe dieser Funktion kann das Resultat des verbleibenden Integrals dargestellt werden

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \sqrt{\frac{4}{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} \approx 2.6 \quad . \quad (4.383)$$

Die kritische Temperatur ergibt sich somit zu

$$k_B T_C = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{N/V}{(2s+1)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \right)^{\frac{2}{3}} \quad . \quad (4.384)$$

Es ist anzumerken, daß dieses Ergebnis stark von der Energie-Impuls-Beziehung des Bose-Gases und dessen Dimension abhängt, da für höher- oder niederdimensionale Systeme andere Potenzen des Impulses im Zähler des Integranden in Gleichung (4.380) auftreten und abweichende Dispersionsrelationen den Nenner verändern würden.

Für Temperaturen oberhalb des kritischen Wertes $T > T_C$ gilt $N < N_C = \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{3}{2}}$, und somit muß das chemische Potential μ einen endlichen negativen Wert annehmen, was $\langle N_0 \rangle \ll N$ impliziert. Für $T < T_C$ jedoch gilt $N > N_C = \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{3}{2}}$ und die Differenz $\Delta N = N - N_C = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$ bevölkert den Grundzustand: $\langle N_0 \rangle \geq \Delta N$, was $\beta\mu = \mathcal{O}(1/N)$ bedeutet. Insgesamt ergibt sich also folgendes Bild (Abb. 2):

$$\langle N_0 \rangle = \begin{cases} \ll N & T > T_C \\ N \left[1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{3}{2}}\right] & T < T_C \end{cases} \quad (4.385)$$

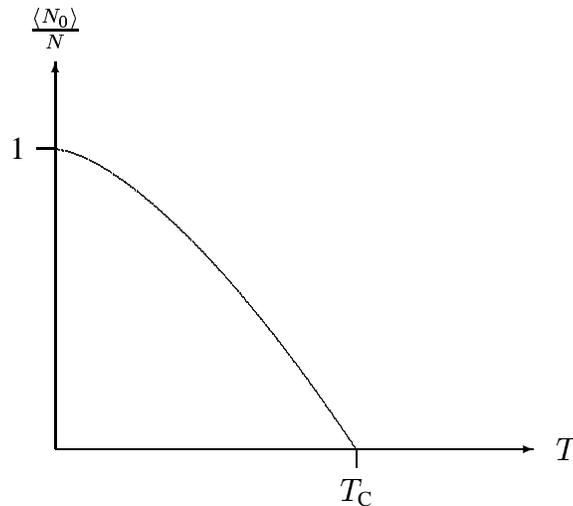


Abbildung 2: Besetzung des Grundzustandes bei der BEK

Wenn man die makroskopische Besetzung des Grundzustandes als neue Phase auffaßt, welche durch den Ordnungsparameter $\frac{\langle N_0 \rangle}{N}$ beschrieben wird, so stellt man fest, daß es sich bei der Bose-Einstein-Kondensation um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt, da $\frac{\langle N_0 \rangle}{N}$ als Funktion der Temperatur stetig bei T_C ist — aber nicht differenzierbar.

Nun kann die Gültigkeit der Integralnäherung, d.h. der Annahme $T_C \gg T_0$, untersucht werden. Diese beiden Temperaturen vergleichend (siehe Gleichung (4.374)) stellt man fest, daß

$$k_B T_0 = \mathcal{O} \left(\frac{\hbar^2}{m} \left[\frac{1}{V} \right]^{\frac{2}{3}} \right) , \quad (4.386)$$

$$k_B T_C = \mathcal{O} \left(\frac{\hbar^2}{m} \left[\frac{N}{V} \right]^{\frac{2}{3}} \right) \quad (4.387)$$

gilt. Somit gilt für größere Teilchenzahl $N \gg 1$ tatsächlich $T_C \gg T_0$, d.h. die makroskopische Besetzung des Grundzustandes tritt bei bedeutend höheren Temperaturen ein, als es aus klassischer Sicht zu erwarten wäre (BEK).

4.14 Weiße Zwerge

Es ist üblich, die Sterne in einem Hertzsprung-Russel-Diagramm einzuordnen, in dem die absolute Helligkeit M_V über der invers zur Temperatur dargestellten Spektralklasse aufgetragen wird (Abb. 3).

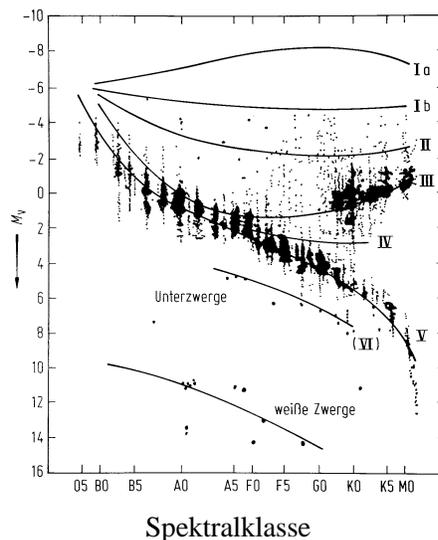


Abbildung 3: Hertzsprung-Russel-Diagramm (nach Scheffler, Elsässer)

Die meisten Sterne lassen sich in der sogenannten Hauptreihe V einordnen, in der sich auch unsere Sonne befindet. Bei diesen Sternen wird der Gravitationsdruck, der den Stern zusam-

mendrückt, von dem Druck des Gases aufgrund der hohen Temperatur kompensiert. Es werden jedoch auch weitere Objekte beobachtet — die sogenannten weißen Zwerge — die nicht in dieser klassischen Weise stabil sein können, da deren Gravitationsdruck im Vergleich zur Temperatur zu groß ist. Die Stabilität dieser Objekte war ein Rätsel, das von der klassischen Thermodynamik nicht gelöst werden konnte, sondern erst von der Quantenstatistik. Es stellte sich heraus, daß der Nullpunkts-Druck des Elektronengases — ein reiner Quanteneffekt (Pauli-Prinzip) — für die Stabilität der weißen Zwerge verantwortlich ist.

Um die Stabilitätsbedingung aufzustellen, muß der Gravitationsdruck berechnet werden. Abhängig von der konkreten Dichteverteilung innerhalb des Sterns ist dessen Gravitationsenergie gegeben durch

$$E_{\text{Grav}} = -\mathcal{O}\left(G\frac{M^2}{R}\right) \quad , \quad (4.388)$$

wobei G die Newtonsche Gravitationskonstante, M die Masse und R den Radius des Sterns bezeichnet.

Mit dem ersten Hauptsatz

$$dE_{\text{Grav}} = -p_{\text{Grav}}dV_{\text{Stern}} \quad (4.389)$$

erhält man über

$$dE_{\text{Grav}} = \mathcal{O}\left(G\frac{M^2}{R^2}dR\right) \quad (4.390)$$

und $dV_{\text{Stern}} = \mathcal{O}(R^2dR)$ den Gravitationsdruck des Sterns zu

$$p_{\text{Grav}} = -\mathcal{O}\left(G\frac{M^2}{R^4}\right) \quad . \quad (4.391)$$

Dieser Druck soll nun durch den Druck des Elektronengases innerhalb des weißen Zwerges kompensiert werden. Da Elektronen als Fermionen dem Pauli-Prinzip gehorchen, können sich — selbst bei verschwindender Temperatur — nicht alle Elektronen im Grundzustand befinden, was einen endlichen Nullpunktsdruck zur Folge hat.

Um den Wert dieses Druckes abzuschätzen, betrachten wir ein ideales Fermi-Gas, welches durch die großkanonische Zustandssumme

$$\mathcal{Z}_{\text{GK}} = \prod_{\alpha} \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)}\right) \quad (4.392)$$

beschrieben wird. Der Druck dieses Gases ergibt sich zu

$$p(T, V, \mu) = k_{\text{B}}T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_{\text{GK}}}{\partial V}\right)_{T\mu} \quad . \quad (4.393)$$

Für Fermionen in einem hinreichend großen Volumen ist die Integralnäherung gerechtfertigt:

$$\ln \mathcal{Z}_{\text{GK}} = \sum_{\alpha} \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)}\right) \quad (4.394)$$

$$= 2\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)}\right) \quad , \quad (4.395)$$

wobei der Faktor 2 von dem Spin $s = \frac{1}{2}$ der Elektronen herrührt. Wir nehmen an, daß die Energie nur vom Betrag des Impulses \vec{p} und nicht von dessen Richtung oder dem Spin abhängt:

$$\ln \mathcal{Z}_{\text{GK}} = \frac{8\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)} \right) p^2 \quad (4.396)$$

Nun führen wir eine partielle Integration durch, bei der der vordere Faktor abgeleitet und der hintere Faktor integriert wird. Da der Integrand an den Grenzen $p = 0$ sowie $p = \infty$ aufgrund von p^2 sowie $e^{-\beta\varepsilon_p}$ verschwindet, gelangen wir zu

$$\ln \mathcal{Z}_{\text{GK}} = \frac{\beta V}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dp \frac{p^3}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} + 1} \frac{d\varepsilon_p}{dp} \quad (4.397)$$

Da $\ln \mathcal{Z}_{\text{GK}}$ nur im Vorfaktor vom Volumen V abhängt, wenn T und μ konstant gehalten werden, ergibt sich der Druck zu

$$p(T, V, \mu) = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dp n_{\text{F}}^\beta(p) p^3 \frac{d\varepsilon_p}{dp} \quad (4.398)$$

wobei die Fermi-Dirac-Verteilung $n_{\text{F}}^\beta(p)$ mit dem vorderen Faktor identifiziert werden konnte. Für tiefe Temperaturen nähert sich diese Verteilung einer Stufenfunktion an

$$n_{\text{F}}^{\beta \rightarrow \infty}(p) = \Theta(p_{\text{F}} - p) \quad (4.399)$$

wobei p_{F} den Fermi-Impuls darstellt, für den gilt $\varepsilon(p_{\text{F}}) = \varepsilon_{\text{F}} = \mu$ ($T = 0$). Somit erhält man den Nullpunktsdruck

$$p(T = 0) = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^{p_{\text{F}}} dp \frac{d\varepsilon_p}{dp} p^3 \quad (4.400)$$

Wie wir später sehen werden, erweist es sich als notwendig, die relativistische Energie-Impuls-Beziehung

$$\varepsilon_p = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \quad (4.401)$$

zu verwenden. Mit der Substitution $x = p/(mc)$ erhält man

$$p(T = 0) = \frac{m^4 c^5}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{x_{\text{F}}} dx \frac{x^4}{\sqrt{1 + x^2}} \quad (4.402)$$

$$= \frac{m^4 c^5}{3\pi^2 \hbar^3} f(x_{\text{F}}) \quad (4.403)$$

Die Funktion $f(x_{\text{F}})$ kann geschlossen angegeben werden, nimmt aber einen etwas komplizierten Ausdruck an. Der Fermi-Impuls p_{F} — und damit x_{F} — kann über die Gesamtteilchenzahl bestimmt werden:

$$N(T, V, \mu) = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p n_{\text{F}}^\beta(p) \quad (4.404)$$

Für $T = 0$ ergibt sich

$$N = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3} p_F^3 \quad , \quad (4.405)$$

d.h.

$$p_F = \left(3\pi^2 \hbar^3 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad . \quad (4.406)$$

Aufgrund von $V \sim R^3$ ist x_F invers proportional zum Radius R

$$x_F \sim \frac{1}{R} \quad . \quad (4.407)$$

Daher geht der Gravitationsdruck mit der 4. Potenz in x_F

$$p_{\text{Grav}} \sim -x_F^4 \quad . \quad (4.408)$$

Um die Stabilität des weißen Zwergs zu gewährleisten, muß dieser Druck durch den Druck des Fermi-Gases $p \sim f(x_F)$ kompensiert werden.

Im nichtrelativistischen Limes $x_F \ll 1$ kann im Nenner der Integraldarstellung der Funktion $f(x_F)$ in Gleichung (4.402) der Term x^2 gegenüber der 1 vernachlässigt werden — wodurch man

$$f(x_F \ll 1) \sim x_F^5 \quad (4.409)$$

erhält. Im ultrarelativistischen Fall hingegen dominiert der Term x^2 und das Integral für $f(x_F)$ ergibt näherungsweise

$$F(x_F \gg 1) \sim x_F^4 \quad . \quad (4.410)$$

Weiterhin ist $f(x_F)$ monoton steigend, da der Integrand positiv ist. Somit erhält man Abb. 4. Um das Diagramm übersichtlicher zu gestalten, wurde $f(x_F)/x_F^4$ aufgetragen. Man erkennt,

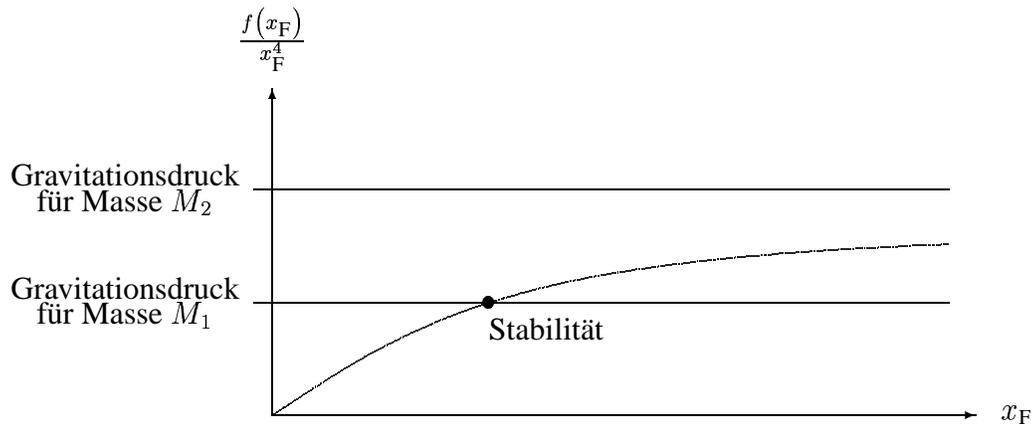


Abbildung 4: Stabilität der weißen Zwerge

daß der Gravitationsdruck eines weißen Zwerges der Masse M_1 für ein bestimmtes x_F von dem

Quantendruck des Fermi-Gases der Elektronen (Pauli-Prinzip) kompensiert werden kann, was die Existenz dieser Objekte erklärt.

Für die größere Masse M_2 jedoch existiert kein Wert von x_F , d.h. kein Radius R , bei dem der Gravitationsdruck von dem Druck des Fermi-Gases kompensiert werden kann. Die Grenze zwischen diesen beiden Regionen wird *Chandrasekhar-Grenze* genannt. Oberhalb dieser Grenzmasse kann kein weißer Zwerg aufgrund des Nullpunkts-Drucks des Fermigases stabil sein. Objekte mit solch hohen Massen können Neutronensterne oder schwarze Löcher bilden.

5 Systeme wechselwirkender Teilchen

5.1 Realistische Teilchensysteme

Bislang haben wir uns zumeist mit dem idealen Gas beschäftigt, bei dem die Wechselwirkung zwischen den Teilchen vernachlässigt wurde. Bei realen Systemen wie z. B. Festkörpern oder Flüssigkeiten müssen wir die interatomare Wechselwirkung in Rechnung stellen. Oftmals können wir realistische Vielteilchensysteme näherungsweise beschreiben. Zuweilen führt man kollektive Beschreibungsweisen ein, oder wir betrachten den Spezialfall sehr niedriger Temperaturen mit wenigen Anregungszuständen des Systems. Auch die Einführung von Quasiteilchen-Zuständen vereinfacht häufig die Beschreibungsweise. Das exakte Vielteilchenproblem ist nicht gelöst.

5.2 Gitter- und Normalschwingungen

Wir betrachten einen Festkörper aus N Atomen. Der Ortsvektor des i -ten Atoms mit der Masse m_i sei \mathbf{r}_i , die Gleichgewichtslage dieses Atoms sei $\mathbf{r}_i^{(0)}$. Jedes Atom kann frei um seine Gleichgewichtslage mit relativ kleinen Amplituden schwingen. Zur Beschreibung dieser Verschiebung führen wir die Variablen

$$\xi_{i\alpha} = x_{i\alpha} - x_{i\alpha}^{(0)} \quad (5.1)$$

mit $\alpha = 1, 2, 3$ ein. Die kinetische Energie der Schwingung des Festkörpers ist dann

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 m_i \dot{x}_{i\alpha}^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 m_i \dot{\xi}_{i\alpha}^2. \quad (5.2)$$

Die potentielle Energie $V = V(x_{11}, x_{12}, \dots, x_{N3})$ kann in eine Taylorreihe entwickelt werden. Wir erhalten

$$V = V_0 + \sum_{i,\alpha} \left[\frac{\partial V}{\partial x_{i\alpha}} \right]_0 \xi_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,j,\gamma} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{j\gamma}} \right]_0 \xi_{i\alpha} \xi_{j\gamma} + \dots \quad (5.3)$$

Die Summen über i und j gehen von 1 bis N , α und γ laufen von 1 bis 3. V_0 ist einfach die potentielle Energie der Atome in der Gleichgewichtskonfiguration. Da V dort ein Minimum aufweist, gilt $[\partial V / \partial x_{i\alpha}]_0 = 0$. Als Abkürzung führen wir ein

$$A_{i\alpha,j\gamma} = \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{j\gamma}} \right]_0. \quad (5.4)$$

Dann erhalten wir

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha,j\gamma} A_{i\alpha,j\gamma} \xi_{i\alpha} \xi_{j\gamma}. \quad (5.5)$$

Für die Hamilton-Funktion gilt dann

$$\mathcal{H} = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} m_i \dot{\xi}_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha, j\gamma} A_{i\alpha, j\gamma} \xi_{i\alpha} \xi_{j\gamma} . \quad (5.6)$$

Aufgrund der Mischterme enthält die potentielle Energie eine relativ komplizierte Gestalt. Man kann jedoch eine geeignete Koordinatentransformation auf Normalkoordinaten q_r durchführen, die zu einer Eliminierung der Mischterme führt. Das Verfahren ist analog dem einer Hauptachsentransformation eines Ellipsoids. Wir transformieren von $3N$ alten Koordinaten $\xi_{i\alpha}$ durch eine lineare Transformation auf $3N$ neue generalisierte Koordinaten q_r

$$\xi_{i\alpha} = \sum_{r=1}^{3N} B_{i\alpha, r} q_r . \quad (5.7)$$

Dann nimmt \mathcal{H} die einfache Form an

$$\mathcal{H} = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} (\dot{q}_r^2 + \omega_r^2 q_r^2) . \quad (5.8)$$

Es gibt keine gemischten Terme mehr. Für den eindimensionalen harmonischen Oszillator haben wir

$$\mathcal{H}_r = \frac{1}{2} (\dot{q}_r^2 + \omega_r^2 q_r^2) \quad (5.9)$$

und

$$\varepsilon_r = \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r \quad (5.10)$$

mit $n_r = 0, 1, 2, \dots$. Für den vollständigen Hamilton-Operator des Festkörpers gibt es $3N$ Quantenzahlen $(n_1, n_2, \dots, n_{3N})$. Die entsprechende Gesamtenergie entspricht der Summe der Energien der eindimensionalen Oszillatoren

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_{3N}} = V_0 + \sum_{r=1}^{3N} \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r . \quad (5.11)$$

Dies können wir schreiben als

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_{3N}} = -N\eta + \sum_{r=1}^{3N} n_r \hbar \omega_r \quad (5.12)$$

mit

$$-N\eta = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} \hbar \omega_r . \quad (5.13)$$

η stellt die Bindungsenergie eines Atoms im Festkörper am absoluten Nullpunkt dar. Wir können die Berechnung der Zustandssumme durchführen

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta[-N\eta + n_1 \hbar \omega_1 + \dots + n_{3N} \hbar \omega_{3N}]} \\ &= e^{\beta N \eta} \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_1 n_1} \right) \dots \left(\sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_{3N} n_{3N}} \right) , \end{aligned} \quad (5.14)$$

also

$$Z = e^{\beta N \eta} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_1}} \cdots \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{3N}}} . \quad (5.15)$$

Damit gilt

$$\ln Z = \beta N \eta - \sum_{r=1}^{3N} \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_r}) . \quad (5.16)$$

Die möglichen Normalschwingungsfrequenzen liegen sehr dicht, und es ist zweckmäßig die Anzahl $\sigma(\omega) d\omega$ der Normalschwingungen mit einer Frequenz zwischen ω und $\omega + d\omega$ einzuführen. Als Näherung können wir dann in (5.16) die Summe durch ein Integral substituieren

$$\ln Z = \beta N \eta - \int_0^{\infty} \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \sigma(\omega) d\omega . \quad (5.17)$$

Damit erhält man für die mittlere Energie des Festkörpers

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \eta + \int_0^{\infty} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \sigma(\omega) d\omega . \quad (5.18)$$

Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist dann

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = -k \beta^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \quad (5.19)$$

oder

$$C_V = k \int_0^{\infty} \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} (\beta \hbar \omega)^2 \sigma(\omega) d\omega . \quad (5.20)$$

Das statistische Problem ist also relativ einfach. Bezüglich der Transformation des Hamilton-Operators muß man als Problem der Mechanik die Normalschwingungsfrequenzen des Festkörpers finden und damit $\sigma(\omega)$ für den untersuchten Festkörper bestimmen. Der wichtige dimensionslose Parameter ist

$$\beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{kT} . \quad (5.21)$$

Es sei ω_{\max} die maximale Frequenz der Normalschwingungen. Dann ist

$$\sigma(\omega) = 0 \quad \text{für} \quad \omega > \omega_{\max} . \quad (5.22)$$

Für sehr große Temperaturen ist $\beta \hbar \omega_{\max} \ll 1$ und daher auch $\beta \hbar \omega \ll 1$. Daher können wir die Exponentialfunktion entwickeln

$$e^{\beta \hbar \omega} = 1 + \beta \hbar \omega + \dots . \quad (5.23)$$

Für $kT \gg \hbar \omega_{\max}$ wird aus (5.20)

$$C_V = k \int_0^{\infty} \sigma(\omega) d\omega = 3Nk , \quad (5.24)$$

da das Integral gleich der Gesamtzahl der Normalschwingungen ist, d. h.

$$\int_0^{\infty} \sigma(\omega) d\omega = 3N . \quad (5.25)$$

(5.24) ist erneut das Dulong-Petitsche Gesetz, das wir schon im Zusammenhang mit dem Gleichverteilungssatz abgeleitet haben.

5.3 Die Debyesche Näherung

Die Berechnung der Normalfrequenzdichte $\sigma(\omega)$ ist ein relativ kompliziertes Problem. Wir wollen nun einfache Näherungsverfahren anwenden. Wir betrachten einen Festkörper, der aus N Atomen mit nicht allzu unterschiedlichen Massen besteht. Bei der Methode von Debye vernachlässigt man den diskreten Aufbau des Festkörpers aus Einzelatomen und behandelt ihn als kontinuierliches, elastisches Medium. Dies ist gerechtfertigt, wenn die Wellenlänge λ der Normalschwingung groß gegenüber dem Abstand a der Atome im Festkörper ist. Das Medium mit dem Volumen V wird als isotrop angenommen. Es sei $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ die Auslenkung eines Punktes in diesem Medium aus seiner Gleichgewichtslage. Der Verschiebungsvektor \mathbf{u} muß dann einer Wellengleichung genügen, die die Ausbreitung von Schallwellen durch das Medium beschreibt. Einer Schallwelle mit dem Wellenvektor $\boldsymbol{\kappa}$ entspricht die Frequenz

$$\omega = c_S \kappa . \quad (5.26)$$

Die Anzahl der möglichen Frequenzen zwischen ω und $\omega + d\omega$ ist dann analog zu früheren Betrachtungen

$$\sigma_C(\omega) d\omega = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} (4\pi \kappa^2 d\kappa) = 3 \frac{V}{2\pi^2 c_S^3} \omega^2 d\omega . \quad (5.27)$$

Der zusätzliche Faktor 3 resultiert aus den beiden möglichen transversalen Polarisationsrichtungen und aus der longitudinalen Polarisationsrichtung von \mathbf{u} für jeden Wellenvektor $\boldsymbol{\kappa}$. Bei der Methode von Debye wird $\sigma(\omega)$ durch $\sigma_C(\omega)$ bis zu den ersten $3N$ Schwingungen des elastischen Kontinuums approximiert. Es ist

$$\sigma_D(\omega) = \begin{cases} \sigma_C(\omega) & \text{für } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (5.28)$$

Die Debye-Frequenz ω_D wird so gewählt, daß $\sigma_D(\omega)$ die richtige Gesamtzahl von $3N$ Normalschwingungen ergibt

$$\int_0^{\infty} \sigma_D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \sigma_C(\omega) d\omega = 3N . \quad (5.29)$$

Es ist also nach (5.27) $\sigma_D(\omega) \sim \omega^2$. Wir wollen jetzt ω_D bestimmen. Aus (5.27) und (5.29) folgt

$$\frac{3V}{2\pi^2 c_S^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2 c_S^3} \omega_D^3 = 3N \quad (5.30)$$

und weiter

$$\omega_D = c_S \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} . \quad (5.31)$$

Also hängt die Debye-Frequenz nur von der Schallgeschwindigkeit im Festkörper und von der Anzahl der Atome pro Volumeneinheit ab. Mit der Debye-Näherung wird die Wärmekapazität

$$C_V = k \int_0^{\omega_D} \frac{e^{\beta\hbar\omega} (\beta\hbar\omega)^2}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \frac{3V}{2\pi^2 c_S^3} \omega^2 d\omega . \quad (5.32)$$

Mit der dimensionslosen Variablen $x = \beta\hbar\omega$ wird daraus

$$C_V = k \frac{3V}{2\pi^2 (c_S \beta\hbar)^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx . \quad (5.33)$$

Um den Vergleich mit dem klassischen Resultat $C_V = 3Nk$ zu erleichtern, kann man das Volumen nach (5.30) durch N ausdrücken. Es folgt

$$V = 6\pi^2 N \left(\frac{c_S}{\omega_D} \right)^3 . \quad (5.34)$$

Es folgt weiter

$$\begin{aligned} C_V &= k \frac{3}{2\pi^2 (c_S \beta\hbar)^3} 6\pi^2 N \left(\frac{c_S}{\omega_D} \right)^3 \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx \\ &= 3Nk \frac{3}{(\beta\hbar\omega_D)^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx \\ &= 3Nk \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx \end{aligned} \quad (5.35)$$

mit $y = \beta\hbar\omega_D$. Damit bekommen wir

$$C_V = 3Nk f_D(\beta\hbar\omega_D) = 3Nk f_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \quad (5.36)$$

mit der Debye-Funktion $f_D(y)$

$$f_D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx \quad (5.37)$$

und der Debye-Temperatur Θ_D definiert durch

$$k\Theta_D = \hbar\omega_D . \quad (5.38)$$

Bei hohen Temperaturen mit $T \gg \Theta_D$ geht $f_D(\Theta_D/T) \rightarrow 1$. Für kleine y kann man approximieren $e^x \approx 1 + x$, so daß folgt

$$f_D(y) \rightarrow \frac{3}{y^3} \int_0^y x^2 dx = 1 \quad \text{für} \quad y \rightarrow 0. \quad (5.39)$$

Bei niedrigen Temperaturen ist $\beta\hbar\omega \gg 1$ für relativ niedrige Frequenzen mit $\omega \ll \omega_D$. Nur Oszillatoren mit niedrigen Frequenzen werden thermisch angeregt. Im Tieftemperaturbereich kann die obere Grenze $\beta\hbar\omega = \Theta_D/T$ des Integrals durch ∞ ersetzt werden. Wir erhalten dann

$$I = \int_0^\infty \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx = 4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (5.40)$$

Hierbei haben wir partiell integriert nach

$$\int_0^\infty uv' dx = uv|_0^\infty - \int_0^\infty vu' dx \quad (5.41)$$

und setzen

$$u = x^4 \quad ; \quad u' = 4x^3 \quad ; \quad (5.42)$$

$$v' = \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \quad ; \quad v = -\frac{1}{(e^x - 1)}. \quad (5.43)$$

Es folgt

$$I = -\left. \frac{x^4}{e^x - 1} \right|_0^\infty + 4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (5.44)$$

Das entstandene Integral haben wir bereits im Zusammenhang mit der Strahlung des schwarzen Körpers ausgewertet. Es folgt

$$I = \frac{4\pi^4}{15}. \quad (5.45)$$

Damit bekommen wir

$$C_V = \frac{2\pi^2}{5} V k \left(\frac{kT}{c_S \hbar} \right)^3 \quad (5.46)$$

oder umgeschrieben

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N k \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3. \quad (5.47)$$

Diese T^3 -Abhängigkeit bei niedrigen Temperaturen ist experimentell gut bestätigt.

5.4 Die Van der Waals-Gleichung

Ziel unserer Betrachtungen ist es, als Beispiel für ein nichtideales klassisches Gas die Van der Waals-Gleichung abzuleiten. Wir untersuchen ein einatomiges Gas aus N identischen Teilchen der Masse m in einem Behälter des Volumens V bei einer Temperatur T . Wir nehmen an, daß T genügend groß und die Dichte $n = N/V$ genügend klein ist, so daß das Gas mit der klassischen statistischen Mechanik behandelt werden kann. Die Hamilton-Funktion des Systems lautet dann

$$\mathcal{H} = K + U \quad (5.48)$$

mit

$$K = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j^2. \quad (5.49)$$

U ist die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen den Molekülen. U sei durch die Summe aller Paarwechselwirkungen gegeben

$$U = u_{12} + u_{13} + \dots + u_{23} + u_{24} + \dots + u_{N-1,N} \quad (5.50)$$

oder

$$U = \sum_{\substack{j=1 \\ j < k}}^N \sum_{k=1}^N u_{jk} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \sum_{k=1}^N u_{jk}. \quad (5.51)$$

Die potentielle Wechselwirkungsenergie zwischen Molekülen hat die allgemeine Gestalt, daß sie stark abstoßend ist für nahe Abstände und schwach anziehend ist für größere Abstände. Ein nützliches semiempirisches Potential ist das Lennard-Jones-Potential

$$u(R) = u_0 \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right]. \quad (5.52)$$

Es verhält sich in der Asymptotik wie $u \sim R^{-6}$ für große R . Bei kleinen Abständen verhalten sich die Moleküle wie harte Kugeln und stoßen sich ab. Um die Gleichgewichtseigenschaften des Gases zu bestimmen, ist es nötig, die klassische Zustandssumme zu berechnen

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \int \dots \int e^{-\beta(K+U)} \frac{1}{h^{3N}} d^3 \mathbf{p}_1 \dots d^3 \mathbf{p}_N d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int e^{-\beta K(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)} d^3 \mathbf{p}_1 \dots d^3 \mathbf{p}_N \\ &\quad \int \dots \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N. \end{aligned} \quad (5.53)$$

Der Faktor $N!$ berücksichtigt die Ununterscheidbarkeit der Teilchen. Das erste Integral über die Impulse ist sehr einfach und trat bereits bei der Diskussion des idealen Gases auf. Für das zweite Integral schreiben wir abkürzend

$$Z_U = \int \dots \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N. \quad (5.54)$$

Somit ist insgesamt

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} Z_U . \quad (5.55)$$

Die Berechnung von Z_U gestaltet sich im allgemeinen relativ schwierig, da U in den Koordinaten nicht separiert. Im Grenzfall des idealen Gases $U \rightarrow 0$ oder im Hochtemperaturlimes $\beta \rightarrow 0$ geht $e^{-\beta U} \rightarrow 1$, und wir haben $Z_U \rightarrow V^N$. Im Grenzfall niederer Dichten können wir Näherungsverfahren anwenden. Die mittlere potentielle Energie des Gases lautet

$$\bar{U} = \frac{\int e^{-\beta U} U d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N}{\int e^{-\beta U} d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_U . \quad (5.56)$$

Also gilt nach Integration

$$\ln Z_U(\beta) = N \ln V - \int_0^\beta \bar{U}(\beta') d\beta' , \quad (5.57)$$

da $Z_U(0) = V^N$ für $\beta = 0$ ist. Die mittlere potentielle Energie von $N(N-1)/2$ Molekülpaaren ist einfach

$$\bar{U} = \frac{1}{2} N(N-1) \bar{u} \approx \frac{1}{2} N^2 \bar{u} . \quad (5.58)$$

Die mittlere potentielle Energie zwischen einem Molekülpaar, sofern es von den anderen Molekülpaaren abkoppelt, kann angenähert werden durch

$$\bar{u} = \frac{\int e^{-\beta u} u d^3 \mathbf{R}}{\int e^{-\beta u} d^3 \mathbf{R}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int e^{-\beta u} d^3 \mathbf{R} . \quad (5.59)$$

u ist nur für kleine R von Null verschieden. Die Integration erstreckt sich über das Volumen V des Behälters. Wir schreiben daher

$$\begin{aligned} \int e^{-\beta u} d^3 \mathbf{R} &= \int [1 + (e^{-\beta u} - 1)] d^3 \mathbf{R} \\ &= V + I = V \left(1 + \frac{I}{V} \right) \end{aligned} \quad (5.60)$$

mit

$$I(\beta) = \int (e^{-\beta u} - 1) d^3 \mathbf{R} = \int_0^\infty (e^{-\beta u} - 1) 4\pi R^2 dR . \quad (5.61)$$

Es ist $I \ll V$. Somit bekommen wir weiter

$$\bar{u} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln V + \ln \left(1 + \frac{I}{V} \right) \right] \approx 0 - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{I}{V} + \dots \right) \quad (5.62)$$

oder

$$\bar{u} = -\frac{1}{V} \frac{\partial I}{\partial \beta} . \quad (5.63)$$

Damit erhalten wir schließlich

$$\bar{U} = -\frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \frac{\partial I}{\partial \beta} \quad (5.64)$$

und weiter

$$\ln Z_U(\beta) = N \ln V + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I(\beta) . \quad (5.65)$$

Hierbei ist $I = 0$ für $\beta = 0$. Wir wenden uns nun der Zustandsgleichung des nichtidealen Gases zu. Es gilt

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_U}{\partial V} , \quad (5.66)$$

da nur in Z_U das Volumen V vorkommt. Dies ergibt weiter

$$\beta \bar{p} = \frac{\bar{p}}{kT} = \frac{N}{V} - \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} I . \quad (5.67)$$

Dies ist von der allgemeinen Form

$$\frac{\bar{p}}{kT} = n + B_2(T) n^2 + B_3(T) n^3 + \dots \quad (5.68)$$

mit $n = N/V$ der Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit. (5.68) repräsentiert eine Entwicklung nach Potenzen von n und stellt die sogenannte Virialentwicklung dar. Die Koeffizienten B_2, B_3, \dots heißen Virialkoeffizienten. Für das ideale Gas ist $B_2 = B_3 = \dots = 0$. Wir haben den zweiten Virialkoeffizienten B_2 ermittelt, es ist

$$B_2 = -\frac{1}{2} I = -2\pi \int_0^\infty (e^{-\beta u} - 1) R^2 dR . \quad (5.69)$$

Die Kenntnis des zwischenmolekularen Potentials u erlaubt daher unmittelbar die Berechnung des ersten Korrekturterms für die Zustandsgleichung des idealen Gases. Wir wollen nun die Berechnung von B_2 für einen speziellen Fall durchführen. Wir modellieren das intermolekulare Potential durch

$$u(R) = \begin{cases} \infty & \text{für } R < R_0 \\ -u_0 \left(\frac{R_0}{R}\right)^s & \text{für } R > R_0 \end{cases} \quad (5.70)$$

mit $s = 6$. Damit bekommen wir

$$B_2 = 2\pi \int_0^{R_0} R^2 dR - 2\pi \int_{R_0}^\infty (e^{-\beta u} - 1) R^2 dR . \quad (5.71)$$

Wir nehmen ferner an, die Temperatur sei so hoch, daß gilt

$$\beta u_0 \ll 1 . \quad (5.72)$$

Dann ist $e^{-\beta u} \approx 1 - \beta u$. Somit erhalten wir

$$B_2 = \frac{2\pi}{3} R_0^3 - 2\pi \beta u_0 \int_{R_0}^\infty \left(\frac{R_0}{R}\right)^s R^2 dR \quad (5.73)$$

oder

$$\begin{aligned}
 B_2 &= \frac{2\pi}{3} R_0^3 - \frac{2\pi}{kT} u_0 \int_{R_0}^{\infty} R_0^s R^{2-s} dR \\
 &= \frac{2\pi}{3} R_0^3 - \frac{2\pi}{kT} u_0 R_0^s \frac{1}{s-3} R^{2-s} R^{3-s} \Big|_{R_0}^{\infty} \\
 &= \frac{2\pi}{3} R_0^3 - \frac{2\pi}{kT} u_0 \frac{1}{s-3} R_0^s R_0^{3-s} \\
 &= \frac{2\pi}{3} R_0^3 \left(1 - \frac{3}{s-3} \frac{u_0}{kT} \right) .
 \end{aligned} \tag{5.74}$$

Damit nimmt B_2 die Form an

$$B_2 = b' - \frac{a'}{kT} \tag{5.75}$$

mit

$$b' = \frac{2\pi}{3} R_0^3 , \tag{5.76}$$

$$a' = \left(\frac{3}{s-3} \right) b' u_0 . \tag{5.77}$$

Aus der Zustandsgleichung (5.68) wird dann bei Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung als n^2

$$\frac{\bar{p}}{kT} = n + \left(b' - \frac{a'}{kT} \right) n^2 \tag{5.78}$$

oder

$$\bar{p} = nkT + (b'kT - a') n^2 . \tag{5.79}$$

Dies schreiben wir um in

$$\bar{p} + a'n^2 = nkT (1 + b'n) \approx \frac{nkT}{1 - b'n} . \tag{5.80}$$

Im letzten Schritt haben wir angenommen, daß gilt $b'n \ll 1$. Dies impliziert, die Dichte ist klein, d. h. das mittlere pro Molekül verfügbare Volumen $n^{-1} = V/N$ ist groß im Vergleich zum Volumen b' des Moleküls. Damit bekommen wir

$$\left(\bar{p} + a'n^2 \right) \left(\frac{1}{n} - b' \right) = kT . \tag{5.81}$$

Dies ist die Van der Waals-Gleichung. Wir schreiben diese Relation um. Mit der Loschmidt'schen Zahl L , der Anzahl ν der Mole des Gases und der Gaskonstanten $R = Lk$ haben wir

$$n = \frac{N}{V} = \frac{\nu L}{V} = \frac{L}{v} \tag{5.82}$$

mit

$$v = \frac{V}{\nu} . \tag{5.83}$$

Damit erhalten wir

$$\left(\bar{p} + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (5.84)$$

mit

$$a = L^2 a' , \quad (5.85)$$

$$b = L b' . \quad (5.86)$$

Die Van der Waals-Konstanten a und b sind durch das intermolekulare Potential festgelegt.

5.5 Ferromagnetismus

Wir betrachten einen Festkörper aus N Atomen, die in einem regulären Gitter angeordnet sind. Jedes Atom weist einen resultierenden Elektronenspin \vec{S} und damit ein entsprechendes magnetisches Moment $\vec{\mu}$ auf. Es gilt der Zusammenhang

$$\vec{\mu} = g\mu_0\vec{S} . \quad (5.87)$$

μ_0 ist das Bohrsche Magneton. Der g -Faktor ist von der Größenordnung eins. Wir nehmen ein äußeres Magnetfeld \vec{H}_0 an, das in z -Richtung ausgerichtet sei. Dann folgt für den Wechselwirkungs-Hamilton-Operator

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{int}} &= -\sum_{j=1}^N \vec{\mu}_j \cdot \vec{H}_0 = -g\mu_0 \sum_{j=1}^N \vec{S}_j \cdot \vec{H}_0 \\ &= -g\mu_0 H_0 \sum_{j=1}^N S_{jz} . \end{aligned} \quad (5.88)$$

Die Wechselwirkung der Atome untereinander ist für spezielle Festkörper durch die Austauschwechselwirkung determiniert, die eine direkte Konsequenz des Paulischen Ausschließungsprinzips ist. Die Austauschwechselwirkung zwischen zwei Atomen j und k kann für spezielle Atome approximativ dargestellt werden durch

$$\mathcal{H}_{jk} = -2J\vec{S}_j \cdot \vec{S}_k . \quad (5.89)$$

Hierbei ist der Parameter J ein Maß für die Stärke der Austauschwechselwirkung. Für $J > 0$ ist die Wechselwirkungsenergie \mathcal{H}_{ik} niedriger, wenn die Spins parallel sind als für den Fall antiparalleler Spins. J hängt vom Abstand zwischen den Atomen ab und fällt mit zunehmendem Abstand zwischen den Atomen rasch ab. Wir können uns auf die Wechselwirkung der nächsten Nachbarn beschränken. Im Zustand niedrigster Energie wird die parallele Spinorientierung der Atome begünstigt, er ruft Ferromagnetismus hervor. Um das Problem der Wechselwirkung zu vereinfachen, ersetzt man (5.89) häufig durch den einfachen Ausdruck

$$\mathcal{H}_{jk} = -2JS_{jz} S_{kz} . \quad (5.90)$$

Hier vermeiden wir die Komplikation der vektoriellen Größen. Das Wechselwirkungsmodell, beschrieben durch (5.90), heißt Ising-Modell.

Der Hamilton-Operator \mathcal{H}_{int} der Wechselwirkung zwischen den Atomen kann in der folgenden Form angegeben werden

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \left(-2J \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N S_{jz} S_{kz} \right) . \quad (5.91)$$

Die Selbstwechselwirkung mit $j = k$ wird ausgeschlossen. J ist die Austauschkonstante für benachbarte Atome. Der Index k bezieht sich auf Atome in der Schale der nächsten Nachbarn, die das Atom j umgeben. Der Gesamt-Hamilton-Operator lautet dann

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}} . \quad (5.92)$$

Wir wollen nun das mittlere magnetische Moment \overline{M} als Funktion der Temperatur und des äußeren Magnetfeldes H_0 bestimmen. Wir behandeln jetzt die Molekularfeld-Theorie von Pierre Weiß. Wir greifen ein bestimmtes Atom j heraus, das wir das Zentralatom nennen. Die Wechselwirkung dieses Atoms mit einem äußeren Feld und seiner Umgebung wird beschrieben durch den Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_j = -g\mu_0 H_0 S_{jz} - 2J S_{jz} \sum_{k=1}^n S_{kz} . \quad (5.93)$$

Der letzte Term stellt die Wechselwirkung dieses Zentralatoms mit den nächsten Nachbarn dar. Wir ersetzen näherungsweise die Summe über diese Nachbarn durch einen Mittelwert

$$2J \overline{\sum_{k=1}^n S_{kz}} = g\mu_0 H_m . \quad (5.94)$$

H_m ist ein Parameter, der definitionsgemäß die Dimension einer magnetischen Feldstärke hat. H_m wird molekulares oder inneres Feld genannt. Damit bekommen wir

$$\mathcal{H}_j = -g\mu_0 (H_0 + H_m) S_{jz} . \quad (5.95)$$

Die Wirkung der Nachbaratome ist also einfach durch ein effektives Magnetfeld H_m ersetzt worden. Die Energieniveaus des j -ten Zentralatoms in einem äußeren Feld $(H_0 + H_m)$ lauten

$$E_m = -g\mu_0 (H_0 + H_m) m_S \quad (5.96)$$

mit

$$m_S = -S, (-S + 1), \dots, S . \quad (5.97)$$

Dies wurde bereits bei der Diskussion des Paramagnetismus behandelt. Die mittlere z -Komponente des Spins dieses Atoms ist

$$\overline{S_{jz}} = S B_S(\eta) \quad (5.98)$$

mit

$$\eta = \beta g \mu_0 (H_0 + H_m) \quad (5.99)$$

und

$$\beta = 1/(kT) \quad (5.100)$$

sowie der Brillouin-Funktion

$$B_S(\eta) = \frac{1}{S} \left[\left(S + \frac{1}{2} \right) \coth \left(S + \frac{1}{2} \right) \eta - \frac{1}{2} \coth \frac{1}{2} \eta \right] \quad (5.101)$$

Es muß noch H_m selbstkonsistent bestimmt werden. Das Zentralatom j ist nicht von seinen Nachbaratomen ausgezeichnet. Jedes Nachbaratom könnte selbst wieder Zentralatom sein. Ausgehend von (5.94) fordern wir Selbstkonsistenz durch

$$2JnS B_S(\eta) = g\mu_0 H_m \quad (5.102)$$

η ist durch (5.99) mit H_m verknüpft. Drücken wir H_m durch η aus, so folgt aus (5.102)

$$B_S(\eta) = \frac{kT}{2nJS} \left(\eta - \frac{g\mu_0 H_0}{kT} \right) \quad (5.103)$$

Daraus kann η und schließlich H_m ermittelt werden. Für $H_0 = 0$ bekommen wir

$$B_S(\eta) = \frac{kT}{2nJS} \eta \quad (5.104)$$

Die transzendente Gleichung (5.103) kann numerisch gelöst werden. Damit ist H_m und das gesamte magnetische Moment des Festkörpers fixiert. Bei der Diskussion des Paramagnetismus hatten wir den Zusammenhang mit der mittleren Magnetisierung abgeleitet

$$\overline{M}_z = N_0 \overline{\mu}_z = N_0 g \mu_0 J B_j(\eta) \quad (5.105)$$

wobei sich N_0 Atome in der Volumeneinheit befinden. Für $\eta \leq 1$ gilt

$$B_J(\eta) = \frac{1}{3}(J+1)\eta \quad (5.106)$$

Entsprechend haben wir jetzt

$$\overline{M} = g\mu_0 \sum_j \overline{S}_{jz} = N g \mu_0 S B_S(\eta) \quad (5.107)$$

Wir betrachten nun den Fall ohne äußeres Magnetfeld. Eine Lösung von (5.103) ist immer durch $\eta = 0$ festgelegt, damit verschwindet auch H_m . Aber es kann noch eine weitere Lösung für $\eta \neq 0$ existieren. Dies entspricht der spontanen Magnetisierung bei Abwesenheit eines äußeren Feldes. Wir vergleichen die Steigung der Brioullin-Funktion $B_S(\eta)$ mit der Steigung der Geraden

$$y = \frac{kT}{2nJS} \left(\eta - \frac{g\mu_0 H_0}{kT} \right) \quad (5.108)$$

in (5.103). Die Steigung der Brioullin-Funktion am Ursprung muß größer sein als die der Geraden – dann gibt es einen zweiten Schnittpunkt. Für große η flacht $B_S(\eta)$ ab. Also muß gelten

$$\left[\frac{dB_S}{d\eta} \right]_{\eta=0} > \frac{kT}{2nJS} \quad . \quad (5.109)$$

Für $\eta \leq 1$ gilt

$$B_S(\eta) = \frac{1}{3}(S+1)\eta \quad . \quad (5.110)$$

Damit haben wir

$$\frac{1}{3}(S+1) > \frac{kT}{2nJS} \quad (5.111)$$

für $T < T_c$. Aufgelöst nach der kritischen Temperatur T_c folgt

$$kT_c = \frac{2nJS(S+1)}{3} \quad . \quad (5.112)$$

T_c ist die Curie-Temperatur, unterhalb derer Ferromagnetismus auftreten kann. Für $T \rightarrow 0$ geht $\eta \rightarrow \infty$ und $B_S(\eta) \rightarrow 1$. Dann gilt nach (5.107)

$$\bar{M} \rightarrow Ng\mu_0 S \quad . \quad (5.113)$$

Das ist das magnetische Moment, für das alle Spins vollständig parallel orientiert sind. Schließlich untersuchen wir die magnetische Suszeptibilität eines Festkörpers in Anwesenheit eines schwachen äußeren Magnetfeldes bei Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur. In dieser Region ist η klein. Die Selbstkonsistenzbedingung kann daher geschrieben werden als

$$\frac{1}{3}(S+1)\eta = \frac{kT}{2nJS} \left(\eta - \frac{g\mu_0 H_0}{kT} \right) \quad . \quad (5.114)$$

Wir lösen nach η auf, wobei wir die Definition (5.112) verwenden

$$\eta = \frac{g\mu_0 H_0}{k(T - T_c)} \quad . \quad (5.115)$$

Für die mittlere Magnetisierung erhalten wir

$$\bar{M} = \frac{1}{3}Ng\mu_0 S(S+1)\eta \quad , \quad (5.116)$$

so daß folgt

$$\chi = \frac{\overline{M}}{H_0} = \frac{N g^2 \mu_0^2 S(S+1)}{3k(T - T_c)} \quad (5.117)$$

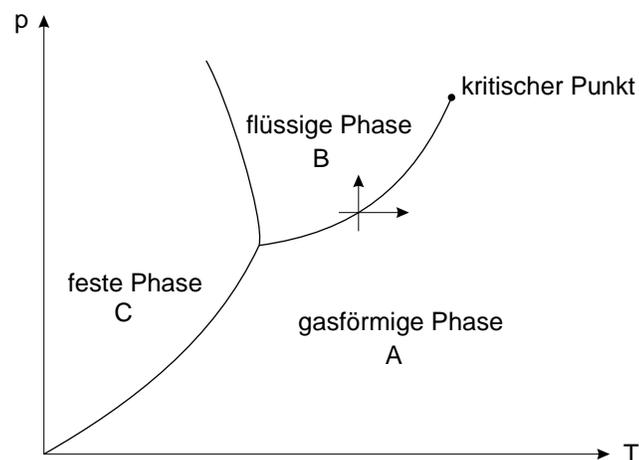
Dies ist die magnetische Suszeptibilität von N Atomen. (5.117) ist das Curie-Weißsche Gesetz. Es unterscheidet sich vom Curieschen Gesetz durch die Anwesenheit des Parameters T_c im Nenner. χ wird unendlich, wenn T gegen T_c geht.

5.6 Phasenübergänge

Augenfällige Phasen bei Zimmertemperatur sind Gas, Flüssigkeit und Festkörper. Für hohe Temperaturen wird ein Gas ionisiert, es entsteht ein Plasma aus Ionen und freien Elektronen. Weitere charakteristische Phasenübergänge sind Graphit - Diamant, Paramagnet - Ferromagnet, Flüssigkeit - Supraflüssigkeit, Normalleiter - Supraleiter.

Die drei Phasen gasförmig, flüssig und fest können durch die relative räumliche Lage der Moleküle charakterisiert werden. Im gasförmigen Zustand ist der mittlere Abstand zwischen zwei benachbarten Molekülen groß gegenüber der Ausdehnung eines Moleküls. Der Abstand ist dann auch groß gegenüber der Reichweite der Wechselwirkung. Im flüssigen Zustand ist der mittlere Abstand vergleichbar mit der Reichweite der attraktiven Wechselwirkung zwischen den Molekülen. In Festkörpern haben wir es oftmals mit räumlich periodischen Anordnungen der Moleküle zu tun.

Der Übergang zwischen zwei Phasen kann diskret oder kontinuierlich erfolgen.



Gezeigt wird ein einfaches Phasendiagramm oder Zustandsdiagramm. Die gezeigte Struktur tritt für fast alle reinen Stoffe auf. Eine maßgebliche Größe zur Charakterisierung des Phasenübergangs ist das chemische Potential μ . Wenn der Phasenübergang diskret ist, dann sind

die Phasen durch eine Linie im Phasendiagramm getrennt. Die gasförmige und flüssige Phase sind durch die Dampfdrucklinie getrennt, die für jeden Stoff in einem kritischen Punkt endet. Dies impliziert, daß es auch die Möglichkeit eines kontinuierlichen Übergangs zwischen diesen beiden Phasen gibt. Beliebige Zustände im Bereich flüssig und gasförmig können auf einem Weg, der um den kritischen Punkt herumführt, miteinander verbunden werden. Im Bereich hoher Temperaturen und hoher Drücke ($T > T_{\text{krit}}$; $p > p_{\text{krit}}$) ist die Unterscheidung zwischen gasförmig und flüssig nicht länger definiert.

Wir wollen nun das Verhalten des chemischen Potentials an der diskreten Grenzlinie zwischen zwei Phasen untersuchen.

Für ein homogenes System aus einer bestimmten Stoffsorte gibt es zwei äußere Parameter, V und N . Die Gleichgewichtszustände können durch E , V und N oder durch drei andere makroskopische Größen festgelegt werden. Wir wählen im folgenden die Zustandsvariablen T , p und N . Die Variablen T und p legen bereits das thermodynamische Potential G pro Teilchenzahl fest

$$\frac{G(T, p, N)}{N} = \mu(T, p) . \quad (5.118)$$

$G(T, p, N)$ ist die freie Enthalpie oder das Gibbs - Potential,

$$G = E - TS + pV . \quad (5.119)$$

Auf (5.118) kommen wir folgendermaßen. Es war

$$dE = TdS - p dV + \mu dN , \quad (5.120)$$

und es gilt demnach

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} . \quad (5.121)$$

Aus (5.119) und (5.120) folgt

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN . \quad (5.122)$$

Hieraus erhalten wir

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p} . \quad (5.123)$$

Da G eine extensive Größe ist, gilt

$$G(T, p, N) = Ng(T, p) . \quad (5.124)$$

Daher bekommen wir aus (5.123)

$$\mu = g(T, p) = \frac{G}{N} , \quad (5.125)$$

was genau (5.118) entspricht und somit auch

$$\mu = \mu(T, p) . \quad (5.126)$$

Wir betrachten nun ein System, in dem zwei verschiedene Phasen A und B eines Stoffes auftreten. Bei gegebenem T und p sind die beiden Phasen im Gleichgewicht, wenn

$$\mu_A(T, p) = \mu_B(T, p) \quad (5.127)$$

gilt. Dies entspricht dem Phasengleichgewicht. Betrachten wir einen Stoff mit drei Phasen, so gilt am Tripelpunkt

$$\mu_A(T, p) = \mu_B(T, p) = \mu_C(T, p) . \quad (5.128)$$

Im Phasendiagramm oder Zustandsdiagramm hat der Tripelpunkt eine bestimmte Temperatur T_t und einen bestimmten Druck p_t .

Die Gleichheit der chemischen Potentiale in (5.127) definiert eine Dampfdruckkurve

$$p = p_d(T) \quad (5.129)$$

mit

$$\mu_A(T, p_d(T)) = \mu_B(T, p_d(T)) . \quad (5.130)$$

Wir leiten diese Beziehung total nach T ab

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_T \frac{dp_d(T)}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T \frac{dp_d(T)}{dT} . \quad (5.131)$$

Es gilt (5.122), und aus $G = N\mu$ folgt

$$dG = Nd\mu + \mu dN . \quad (5.132)$$

Beides zusammengefaßt führt auf

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (5.133)$$

mit $s = S/N$ und $v = V/N$.

Mittels (5.133) können wir die partiellen Ableitungen in (5.131) finden und erhalten

$$(v_A - v_B) \frac{dp_d(T)}{dT} = s_A - s_B . \quad (5.134)$$

Die Phase B kann durch Zuführung einer bestimmten Wärmemenge $q = Q/N$ in die Phase A umgewandelt werden. Dabei wird q als latente Umwandlungswärme bezeichnet. An den Phasengrenzen sind die Phasen für sich und gegenseitig im Gleichgewicht. Der Umwandlungsprozeß kann quasistatisch ablaufen. Daher gilt

$$ds = \frac{dq}{T} \quad (5.135)$$

und

$$s_A - s_B = \frac{q}{T} . \quad (5.136)$$

Aus (5.136) und (5.134) erhalten wir die Clausius - Clapeyron - Gleichung

$$\frac{dp_d(T)}{dT} = \frac{q}{T (v_A - v_B)} . \quad (5.137)$$

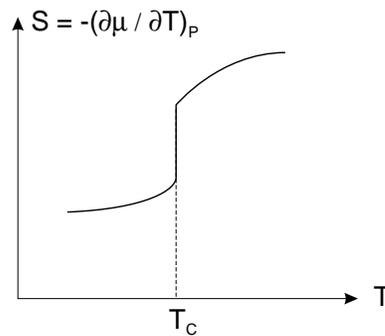
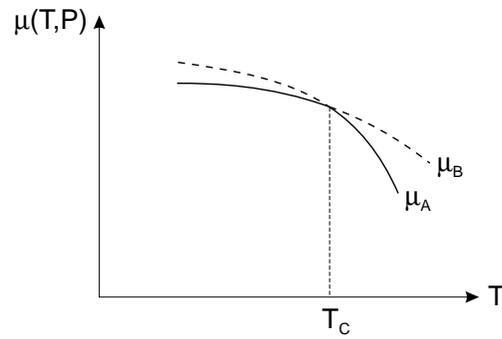
Diese Gleichung stellt einen Zusammenhang her zwischen der Steigung der Übergangskurve im p - T -Diagramm und der zugehörigen Entropie- und Volumenänderung.

Auf beiden Seiten einer Übergangslinie zwischen zwei Phasen liegt der Stoff in verschiedener Struktur vor. Dies impliziert, daß die thermodynamischen Potentiale verschiedene Funktionen ihrer inhärenten Variablen sind. Wir betrachten speziell die freie Enthalpie $G(T, p, N) = N\mu(T, P)$ und bezeichnen die chemischen Potentiale der beiden Phasen mit $\mu_A(T, p)$ und $\mu_B(T, p)$.

Wenn der Druck und die Temperatur gegeben sind, so ist entsprechend der Gleichgewichtsbedingung $G(T, p, N)$ minimal oder $\mu(T, P)$ minimal. Wir betrachten die Umgebung der Übergangslinie $A \leftrightarrow B$. Auf der Seite der Phase A gilt $\mu_A < \mu_B$, auf der anderen Seite dagegen $\mu_B < \mu_A$. Die Übergangslinie mit $p = p(T)$ ergibt sich dann aus $\mu_A(T, p) = \mu_B(T, p)$.

Auf der Übergangslinie können beide Phasen im Gleichgewicht koexistieren.

Die Pfeile in dem gezeigten Phasendiagramm zeigen zwei einfache Möglichkeiten auf, wie man die Grenzlinie zwischen den Phasen überqueren kann. Man ändert die Temperatur bei konstantem Druck oder den Druck bei konstanter Temperatur. An der Übergangslinie sind die chemischen Potentiale definitionsgemäß gleich, dies gilt aber nicht für deren Ableitungen.



Aufgrund der Relation

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (5.138)$$

mit $s = S/N$ und $v = V/N$ haben wir

$$s = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \quad (5.139)$$

Wir haben einen Sprung in der Ableitung des chemischen Potentials an der Grenzlinie vorliegen,

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_p \quad (5.140)$$

oder

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_{T_C^+} - \frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_{T_C^-} \neq 0 \quad (5.141)$$

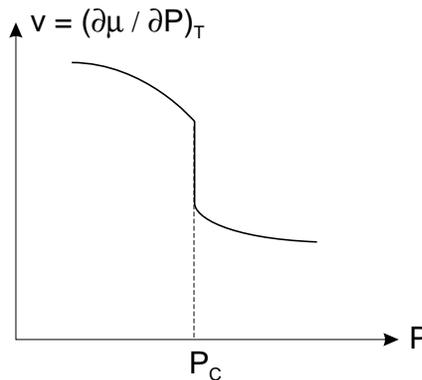
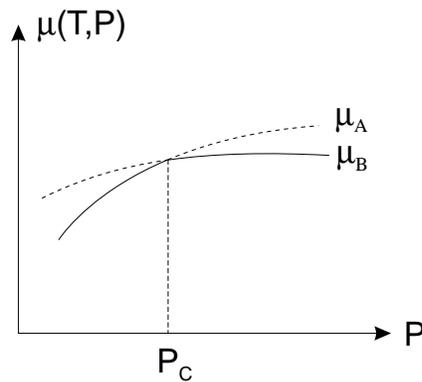
Dabei bezeichnet T_C^\pm eine Temperatur unmittelbar über oder unter der Übergangstemperatur T_C . Der Sprung in $\partial\mu/\partial T$ impliziert einen Sprung

$$\Delta S = S(T_C^+, p) - S(T_C^-, p) \quad (5.142)$$

in der Entropie. Dies ist eine latente Wärme.

Bei einem Phasenübergang durch Druckerhöhung, beschrieben durch den senkrechten Pfeil,

ergibt sich analog ein Sprung im Volumen.



Ein Übergang mit einem Sprung in der ersten partiellen Ableitung von μ wird als Phasenübergang 1. Ordnung bezeichnet. Das diskutierte qualitative Verhalten gilt auch für Übergänge fest - flüssig und fest - gasförmig.

Wenn wir den Übergangspunkt zum kritischen Punkt hin verschieben, gehen die Sprünge in der Entropie und in dem Volumen gegen Null. Unmittelbar hinter dem kritischen Punkt ist der Übergang kontinuierlich, also ohne Sprung. Am kritischen Punkt gilt dann

$$\begin{aligned} \mu_A - \mu_B &= 0, \\ \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_p (\mu_A - \mu_B) &= 0. \end{aligned} \quad (5.143)$$

Gilt $\left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} \right)_p (\mu_A - \mu_B) \neq 0$, so bezeichnet man dies als einen Phasenübergang 2. Ordnung. Die partiellen Ableitungen nach dem Druck verhalten sich entsprechend. Wenn die n -te Ableitung von $\mu(T, p)$ einen Sprung hat, handelt es sich um einen Phasenübergang n -ter Ordnung,

$$\left(\frac{\partial^m}{\partial T^m} \right)_p (\mu_A - \mu_B) = \begin{cases} = 0 & \text{für } m < n \\ \neq 0 & \text{für } m = n \end{cases}. \quad (5.144)$$

Am Phasenübergang ändert sich eine der makroskopischen Größen in charakteristischer Weise. Dies kann etwa das Volumen für den Übergang flüssig - gasförmig sein oder die Magnetisierung für den ferromagnetischen Übergang. Diese Größe ist der Ordnungsparameter. Heute teilt man Phasenübergänge üblicherweise nach dem Verhalten dieses Ordnungsparameters ψ beim Übergang ein

$$\psi = \begin{cases} \text{unstetig} & \text{Übergang 1. Ordnung} \\ \text{stetig} & \text{Übergang 2. Ordnung} \end{cases} \quad (5.145)$$

Wir diskutieren nun die Möglichkeit, die Phasen eines Stoffes mikroskopisch zu berechnen. Folgendes prinzipielle Vorgehen bietet sich an: Ausgehend vom Hamilton-Operator $H(V, N)$ des Systems bestimmt man die Energieeigenwerte $E_r(V, N)$ der Mikrozustände r . Daraus berechnet man die Zustandssumme

$$Z(T, V, N) = \sum_r \exp\left(-\frac{E_r(V, N)}{kT}\right) \quad (5.146)$$

Damit liegen die freie Energie

$$F = -kT \ln Z \quad (5.147)$$

und alle anderen thermodynamischen Größen fest. Aus $F(T, V, N)$ folgen insbesondere auch die freie Enthalpie $G = N\mu(T, p)$ und das chemische Potential μ . Die Übergangslinien der Phasen sind dann dadurch determiniert, daß das ermittelte μ unstetige erste oder höhere Ableitungen hat. Damit haben wir die Lage der Phasen im p - T -Diagramm bestimmt.

Wenn eine Ableitung von μ unstetig ist, gilt dies auch für die entsprechende Ableitung von F . Speziell wird auch für einen Phasenübergang 1. Ordnung

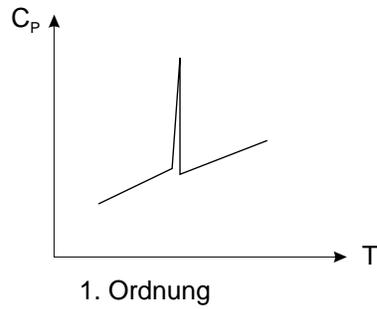
$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (5.148)$$

einen Sprung haben. Also muß am Übergangspunkt die erste (oder eine höhere) Ableitung von $Z(T, V, N)$ unstetig sein. Die nächsthöhere Ableitung ist dann singulär.

Da gilt

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (5.149)$$

impliziert ein Sprung der Entropie am Phasenübergang ein δ -funktionsartiges Verhalten der spezifischen Wärme.



Wir wollen jetzt noch einige Eigenschaften des Van der Waals Gases behandeln. Wir hatten die thermische Zustandsgleichung

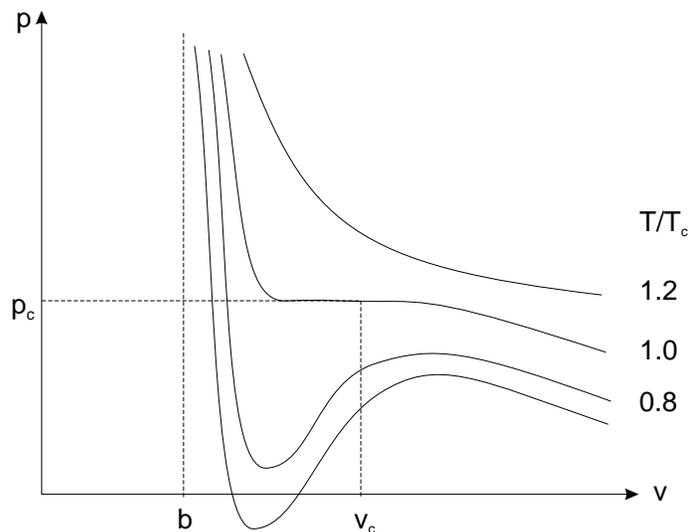
$$\left(\bar{p} + a'n^2\right) \left(\frac{1}{n} - b'\right) = kT . \quad (5.150)$$

mit den Van der Waals Konstanten a' und b' abgeleitet. Hier ist $n = N/V$. Wir schreiben nun $v = V/N = 1/n$ und definieren um $a' = a$ und $b' = b$. Es resultiert mit $\bar{p} = p(T, V)$

$$p(T, V) = \frac{kT}{v - b} - \frac{a}{v^2} . \quad (5.151)$$

Die Zustandsgleichung des Van der Waals-Gases war unter der Voraussetzung einer hinreichenden Verdünnung abgeleitet worden, d. .h. $v \gg b$. Wir sehen jetzt von der Voraussetzung ab und betrachten (5.151) als phänomenologische Gleichung und diskutieren sie für alle möglichen Werte von T und v .

Wir betrachten jetzt Isotherme des Van der Waals-Gases für einige Werte von T/T_c . Wir studieren den Phasenübergang gasförmig - flüssig.



Wir tragen verschiedene Isotherme im p - v Diagramm auf. Gegenüber dem idealen Gas mit $p = kT/v$ sind die Isothermen um b nach rechts verschoben, denn es gilt $kT/v \rightarrow kT/(v - b)$. Weiterhin führt der Term $-a/v^2$ zu einer Absenkung des Drucks. Für hohe Temperaturen ist dieser Term klein gegenüber $kT/(v - b)$, und es kommt zu einer geringen Verformung der monoton abfallenden Isotherme. Für niedrige Temperaturen führt der Term $-a/v^2$ dagegen zu einem Umbiegen der Isotherme bei sinkendem v , und die Isotherme hat ein Maximum. Wegen $p \rightarrow \infty$ für $v \rightarrow b$ muß die Isotherme schließlich wieder nach oben gehen. Zwischen dem Maximum und $v = b$ hat sie daher ein Minimum.

Da die Isothermen stetig ineinander übergehen, gibt es genau eine Isotherme, für die das Minimum und Maximum zusammenfallen, bevor sich für höhere Temperaturen der monoton abfallende Verlauf ergibt. Diese Isotherme hat dann einen waagerechten Wendepunkt. Die Temperatur dieser Isotherme wird mit T_c bezeichnet, die Koordinaten des Wendepunkts mit p_c und v_c .

Üblicherweise sind experimentell der Druck p und die Temperatur T vorgegeben. Das Volumen $v(T, p)$ des Van der Waals-Gases ergibt sich dann aus (5.151) oder in der Abbildung als Schnittpunkt der Horizontalen $p = \text{const.}$ mit der Isothermen T . Für eine Isotherme mit Minimum und Maximum kann es drei Schnittpunkte geben, also drei Lösungen für v . Damit stellt sich die Frage, was diese Lösungen bedeuten, und welche Lösung im Gleichgewichtszustand tatsächlich vorliegt. Wir behandeln jetzt die Maxwell - Konstruktion.

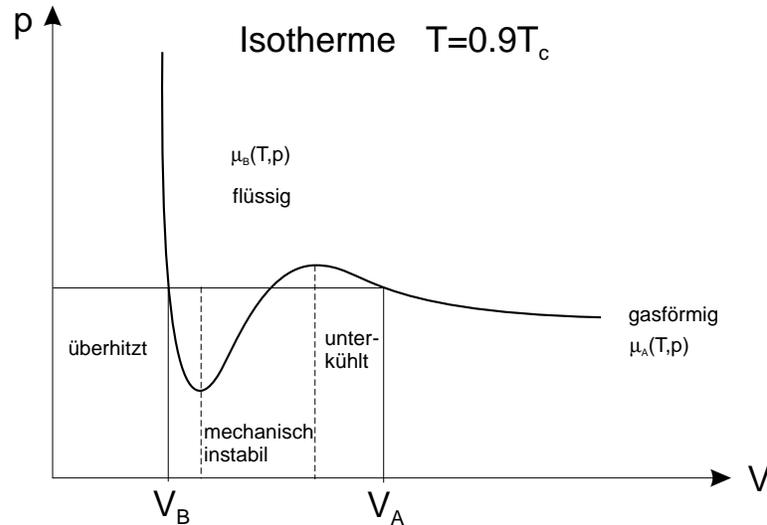
Für physikalisch sinnvolle Lösungen muß $p > 0$ und für die isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0 \quad (5.152)$$

also

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (5.153)$$

gelten.



Wäre nämlich $\kappa_T < 0$, so gäbe es für eine kleine Volumenschwankung keine rücktreibende Kraft. Jede solche Schwankung würde sofort zu einer Explosion oder Implosion führen, ein solches System ist mechanisch instabil. Daher schließen wir alle Isothermenabschnitte mit positiver Steigung als unphysikalisch aus. In der Abbildung ist eine einzelne Isotherme im p - V -Diagramm gezeigt. Wenn wir den Bereich mit positiver Steigung ausschließen, hat eine Horizontale zwischen Minimum und Maximum immer noch zwei Schnittpunkte. Die linke Lösung bezeichnen wir mit $V_B = Nv_B(T, p)$ und die rechte mit $V_A = Nv_A(T, p)$. Aus v und T folgen die thermodynamischen Größen und insbesondere das chemische Potential $\mu = \mu(T, v)$. Auf den beiden Teilen der Isotherme bezeichnen wir das chemische Potential gemäß

$$\begin{aligned}\mu_A(T, p) &= \mu(v_A(T, p), T) , \\ \mu_B(T, p) &= \mu(v_B(T, p), T) .\end{aligned}\tag{5.154}$$

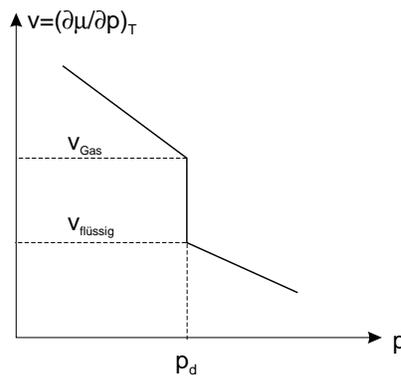
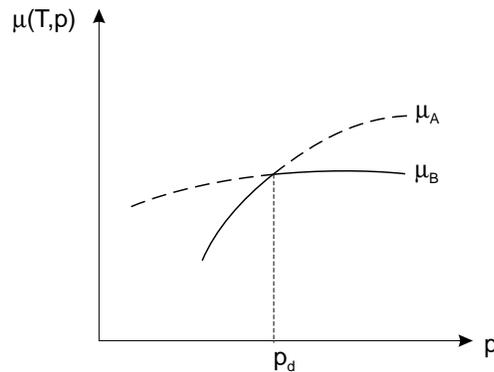
Bei vorgegebenem T und p gilt: μ ist minimal im Gleichgewicht. Diese Bedingung legt fest, welche der beiden Lösungen (5.154) die tatsächliche Gleichgewichtslösung ist. Bei sehr kleinem Druck gibt es nur eine Lösung, nämlich die mit μ_A . Hier unterscheidet sich die Isotherme nur wenig von der des idealen Gases. Dieser Teil der Lösung beschreibt die gasförmige Phase. Bei sehr großem Druck gibt es ebenfalls nur eine Lösung, und zwar die mit μ_B . In diesem Bereich ist v vergleichbar mit b . Dies kennzeichnet die flüssige Phase, in der das verfügbare Volumen pro Teilchen von der Größenordnung des Eigenvolumens ist. Diese beiden Zweige der Isotherme können den Phasen gasförmig und flüssig zugeordnet werden.

Wenn wir bei fester Temperatur von sehr niedrigem Druck aus der Phase A starten, dann gelangen wir durch Druckerhöhung schließlich zur Phase B. Im Bereich der zwei koexistenten Lösungen muß es daher zu einem Übergang zwischen den beiden Teilen der Isothermen kom-

men. Der Übergang erfolgt bei dem Druck, für den gilt

$$\mu_A(T, p) = \mu_B(T, p) . \quad (5.155)$$

Dies determiniert $p = p_d(T)$. Beim Druck $p_d(T)$ ist also die Phase mit μ_A im Gleichgewicht mit der Phase mit μ_B . Es wird sich zeigen, daß es im Bereich der zweifachen Lösung genau einen Druck $p = p_d(T)$ gibt, bei dem diese Bedingung erfüllt ist.



Das Verhalten von μ_A und μ_B in der Umgebung der Stelle mit $\mu_A = \mu_B$ folgt aus

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_A(T, p)}{\partial p} &= v_A = v_{\text{gas}} , \\ \frac{\partial \mu_B(T, p)}{\partial p} &= v_B = v_{\text{flüssig}} . \end{aligned} \quad (5.156)$$

$\partial \mu / \partial p$ hat bei $p = p_d(T)$ einen Sprung.

Wir betrachten nun den quasistatischen Übergang. Wir starten in der Gasphase A und erhöhen bei konstanter Temperatur langsam den Druck. Dabei bewegt sich das System entlang der Isothermen A mit $\mu = \mu_A$ im Minimum. Bei $p = p_d(T)$ sind die Phasen A und B im Gleichgewicht. Eine infinitesimale Druckänderung führt zur Umwandlung des Gases in die Flüssigkeit. Die

Umwandlung selbst nimmt einige Zeit in Anspruch, da dabei die latente Wärme an das Wärmebad abgegeben werden muß. Bei diesem Umwandlungsprozeß schrumpft das Volumen von v_A auf v_B . Die Gleichgewichtszustände, die das System durchläuft, ergibt im p - V -Diagramm eine Horizontale. Bei weiterer Druckerhöhung bewegt sich das System dann entlang der Isotherme B. Jetzt ist $\mu_B < \mu_A$. Durch Auflösen von $p = p_d(T)$ nach $T = T_s(p)$ erhält man die Siedetemperatur oder Siedepunktskurve. Auch hier weist das chemische Potential in Abhängigkeit von T einen Knick auf. Es handelt sich hierbei um einen Phasenübergang 1. Ordnung. Wir wollen jetzt die Lage der Horizontalen also die Dampfdruckkurve $p_d(T)$ bestimmen. Wir verwenden die freie Enthalpie $G = N\mu$. Aus der Gleichheit der chemischen Potentiale folgt

$$G_A = G_B \quad (5.157)$$

oder

$$F_A + p_d V_A = F_B + p_d V_B . \quad (5.158)$$

Die Differenz der freien Energien $F_B - F_A$ kann durch Integration entlang der Isotherme bestimmt werden

$$F_B - F_A = F(T, V_B, N) - F(T, V_A, N) = \int_{V_A}^{V_B} dV \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} . \quad (5.159)$$

Jetzt gilt aber

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p . \quad (5.160)$$

Also haben wir

$$F_B - F_A = \int_{V_B}^{V_A} dV p(T, V, N) . \quad (5.161)$$

Hierbei ist $p(T, V, N)$ für das Van der Waals-Gas einzusetzen. Aus (5.161) und (5.158) folgt

$$p_d(T) (V_A - V_B) = \int_{V_B}^{V_A} dV p(T, V, N) . \quad (5.162)$$

Im p - V -Diagramm ist $p_d(T) (V_A - V_B)$ die Rechteckfläche unter der Horizontalen $p = p_d(T)$. Das Integral auf der rechten Seite ist hingegen die Fläche unter der Isotherme $p(T, V, N)$. Gefordert wird, daß beide Flächenstücke gleich groß sind. Dies ist die Vorschrift zur Bestimmung des Drucks, bei dem Phasenübergang stattfindet. Diese Vorschrift heißt Maxwell-Konstruktion.

Wenn wir eine Isotherme mit einem Minimum und einem Maximum vorliegen haben, dann ist die Horizontale zu suchen, die mit den zu den Extrema gehörenden Kurvenbögen zwei gleich große Flächen einschließt. Es gibt genau eine Horizontale, die diese Bedingung erfüllt.

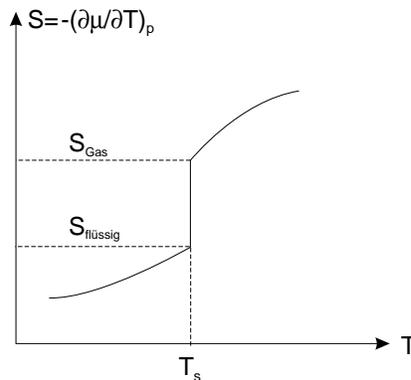
Im Bereich der doppelten Lösung gibt es genau einen Druck, für den $\mu_A = \mu_B$ gilt.

Im Bereich der mehrfachen Lösung ist die theoretische Isotherme durch die Horizontale $p = p_d(T)$ zu substituieren. Den Bereich mit positiver Steigung hatten wir bereits aufgrund mechanischer Instabilitäten verworfen. Die anderen Teilstücke mit negativer Steigung in diesem Bereich fallen weg, da sie jeweils das höhere chemische Potential aufweisen. Solche Nichtgleichgewichtszustände können aber vorübergehend erreicht werden. Diese metastabilen Zustände werden als überhitzte Flüssigkeit (Siedeverzug) oder unterkühltes Gas bezeichnet.

Der Phasenübergang flüssig - fest kann durch eine minimale Temperaturänderung von $T_s - \varepsilon$ nach $T_s + \varepsilon$ bewirkt werden. Dabei nimmt das System die Wärme

$$Q = \int_{T_s - \varepsilon}^{T_s + \varepsilon} T dS = T_s \int_{T_s - \varepsilon}^{T_s + \varepsilon} dS = T_s [S_A(T_s, p) - S_B(T_s, p)] \quad (5.163)$$

auf. Das System muß diese latente Wärme aufnehmen, um von einem Zustand auf der einen Seite der Dampfdruckkurve zu einem Zustand auf der anderen Seite zu gelangen.



Bei infinitesimalen Temperaturänderungen sind die betrachteten Punkte im p - T -Diagramm unmittelbar benachbart. Es treten daher in S_A und S_B dieselben Argumente T_s und p auf. Das Van der Waals - Modell liefert also eine latente Übergangswärme, also einen Sprung in der Entropie.

Für Isotherme mit s-förmigem Verlauf ergibt die Maxwell-Konstruktion den Punkt des Phasenübergangs. Minimum und Maximum der Isotherme rücken bei steigender Temperatur näher zusammen. Es gibt dann genau eine Isotherme $T = T_c$, bei der sie zusammenfallen. Für $T = T_c$ ist der Übergang zwischen dem Gas (rechter Teil der Isotherme) und der Flüssigkeit (linker Teil) stetig. Für $T > T_c$ gibt es keinen Übergangspunkt mehr. Die Dampfdruckkurve endet bei $T = T_c$. Dieser Endpunkt heißt kritischer Punkt. Das Van der Waals - Modell erklärt die Existenz eines kritischen Punktes. An dieser Stelle hat die Isotherme einen waagerechten Wendepunkt. Dies wird definiert durch

$$p = p(T, v), \quad (5.164)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \quad (5.165)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0. \quad (5.166)$$

In (5.164) wird die Van der Waals - Zustandsgleichung aufgeführt. Diese drei Gleichungen legen $T = T_c$, $p = p_c$ und $v = v_c$ fest.

Wir bezeichnen nun generell die Temperatur, bei der ein Phasenübergang auftritt mit T_c . Für $T \rightarrow T_c$ zeigen thermodynamische Größen oft ein Potenzverhalten, das durch kritische Exponenten bestimmt ist. Zwischen diesen kritischen Exponenten gelten allgemein gültige Beziehungen, die man als Skalengesetze bezeichnet.

Am Phasenübergang geht die relative Temperatur

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (5.167)$$

gegen null. Für $|t| \rightarrow 0$ zeigen thermodynamische Größen oft ein Potenzverhalten, das durch den kritischen Exponenten festgelegt ist.

Beispielsweise gilt für die spezifische Wärme $c \sim |t|^{-\alpha}$, für den Ordnungsparameter für $t < 0$ ergibt sich $\psi \sim |t|^\beta$. Für die Suszeptibilität haben wir $\chi \sim |t|^\gamma$. Im Fall des Ferromagnetismus ist ψ mit der Magnetisierung \mathcal{M} zu identifizieren.

Wir betrachten beispielsweise die Dichte n eines Stoffes am Beispiel von CO_2 am kritischen Punkt (T_c, p_c) . Für $p = p_c$ werden die Dichten $n(t > 0) = n_{\text{gas}}$ und $n(t < 0) = n_{\text{flüssig}}$ als Funktion von t gemessen. Für die relative Dichte n_{rel} gilt

$$n_{\text{rel}} = \frac{n_{\text{gas}} - n_{\text{flüssig}}}{2n_c} = t^\beta \quad (5.168)$$

mit $\beta = 1/3$ und $n_c = n(T_c, p_c)$. Der Ordnungsparameter beim Phasenübergang flüssig - gasförmig ist

$$\psi = \frac{n - n_c}{n_c}. \quad (5.169)$$

Wenn man das Verhalten für $t > 0$ und $t < 0$ getrennt betrachten möchte, so bezeichnen wir den Exponenten für $t < 0$ mit einem Strich. So ist $c \sim |t|^{-\alpha}$, $\psi \sim |t|^\beta$, $\chi \sim |t|^\gamma$ für $t > 0$ und $c \sim |t|^{-\alpha'}$, $\psi \sim |t|^{\beta'}$, $\chi \sim |t|^{\gamma'}$ für $t < 0$. Im allgemeinen sind die kritischen Exponenten auf beiden Seiten des Übergangs gleich groß.

6 Transportgleichungen

Wir betrachten nun dynamische Prozesse der statistischen Physik. Transportprozesse sind Vorgänge in Nichtgleichgewichtssystemen. Sie werden durch Transportgleichungen beschrieben, wie etwa durch die Wärmeleitungsgleichung oder die Diffusionsgleichung. Wir führen hier zunächst die Mastergleichung zur Beschreibung eines abgeschlossenen quantenmechanischen Systems ein. Anschließend diskutieren wir die Boltzmann-Gleichung für ein verdünntes klassisches Gas.

6.1 Die Mastergleichung

Wir betrachten ein abgeschlossenes quantenmechanisches System mit den Mikrozuständen r . Die Mikrozustände seien Eigenzustände eines Hamilton-Operators H_0 zur Energie E_r . Der Hamilton-Operator $H = H_0 + V$ des Systems unterscheide sich von H_0 durch eine kleine Störung V . Für das abgeschlossene System ist V zeitunabhängig. Eine solche Störung führt zu den Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit

$$W_{rr'} = \frac{\text{Wahrscheinlichkeit für } r \rightarrow r'}{\text{Zeit}} \sim |\langle r|V|r'\rangle|^2 \delta(E_r - E_{r'}) \quad . \quad (6.1)$$

Diese Übergangswahrscheinlichkeiten sind symmetrisch

$$W_{rr'} = W_{r'r} \quad . \quad (6.2)$$

Der Makrozustand eines Systems ist durch ein statistisches Ensemble gegeben, also durch die Angabe der Wahrscheinlichkeiten $\{P_r\}$. Dabei gibt P_r an, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich ein System des Ensembles oder ein physikalisches System zu einem bestimmten Zeitpunkt im Zustand r befindet. Für die zeitliche Änderung dieser Wahrscheinlichkeiten $P_r(t)$ folgt die Bilanzgleichung

$$\frac{dP_r(t)}{dt} = - \sum_{r'} W_{rr'} P_{r'} + \sum_{r'} W_{r'r} P_{r'} = \sum_{r'} W_{r'r} (P_{r'} - P_r) \quad . \quad (6.3)$$

Dies ist eine Mastergleichung. Auf der rechten Seite sind die Wahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit dafür aufsummiert, daß ein System des Ensembles den Zustand r verläßt oder diesen Zustand besetzt. Wir wollen nun diskutieren, wie aus der Mastergleichung die Einstellung des Gleichgewichts folgt. Wir definieren zunächst die Größe

$$H(t) = \sum_r P_r \ln P_r \quad . \quad (6.4)$$

Die Wahrscheinlichkeiten P_r sind normiert

$$\sum_r P_r(t) = 1 \quad . \quad (6.5)$$

H ist der Mittelwert von $\ln P_r$ über alle zugänglichen Zustände

$$H = \overline{\ln P_r} \quad . \quad (6.6)$$

H verändert sich mit der Zeit, da sich die Wahrscheinlichkeiten P_r zeitlich verändern. Wir differenzieren (6.5). Dies ergibt

$$\frac{dH}{dt} = \sum_r \left(\frac{dP_r}{dt} \ln P_r + \frac{dP_r}{dt} \right) = \sum_r \frac{dP_r}{dt} (\ln P_r + 1) \quad (6.7)$$

oder

$$\frac{dH}{dt} = \sum_r \sum_s W_{rs} (P_s - P_r) (\ln P_r + 1) \quad . \quad (6.8)$$

Durch Vertauschen der Summationsindizes r und s können wir ebenso schreiben

$$\frac{dH}{dt} = \sum_r \sum_s W_{sr} (P_r - P_s) (\ln P_s + 1) \quad . \quad (6.9)$$

Durch Addition von (6.8) und (6.9) sowie unter Verwendung von (6.2) bekommen wir

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_s W_{rs} (P_r - P_s) (\ln P_r - \ln P_s) \quad . \quad (6.10)$$

Dies können wir umschreiben in

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{r,s} W_{rs} P_r \left(1 - \frac{P_s}{P_r} \right) \ln \left(\frac{P_s}{P_r} \right) \quad . \quad (6.11)$$

Jetzt ist $W_{rs} P_r \geq 0$ sowie $(1 - x) \ln x \leq 0$. Damit haben wir das H -Theorem abgeleitet,

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \quad . \quad (6.12)$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur dann, wenn gilt $P_r = P_s$ für alle Zustände r und s . Die Größe H nimmt also mit der Zeit stets ab.

Wir wollen nun einen Zusammenhang zwischen der Größe H und der Entropie herstellen. Im kanonischen Ensemble gilt

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (6.13)$$

mit $E_r = E_r(x)$. Somit haben wir $Z = Z(\beta, x)$ und

$$d \ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta \quad (6.14)$$

Jetzt war

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (6.15)$$

und

$$\dot{d}W = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx \quad (6.16)$$

Damit folgt aus (6.14)

$$d \ln Z = \beta \dot{d}W - \bar{E} d\beta \quad (6.17)$$

Den letzten Term schreiben wir um von $d\beta$ auf $d\bar{E}$ durch

$$d \ln Z = \beta \dot{d}W - d(\bar{E}\beta) + \beta d\bar{E} \quad (6.18)$$

Es ist dann

$$d(\ln Z + \beta\bar{E}) = \beta(\dot{d}W + d\bar{E}) = \beta \dot{d}Q \quad (6.19)$$

Aufgrund des zweiten Hauptsatzes der Thermostatik haben wir

$$dS = \frac{\dot{d}Q}{T} \quad (6.20)$$

Dies führt auf

$$S = k(\ln Z + \beta\bar{E}) \quad (6.21)$$

Wir werden jetzt die Entropie darstellen durch P_r mit

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \quad (6.22)$$

Die mittlere Energie des Systems ist gegeben durch

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r \quad (6.23)$$

In einem allgemeinen quasistatischen Prozeß ändert sich diese Energie, da sich sowohl E_r als auch P_r ändert. Somit gilt

$$d\bar{E} = \sum_r (E_r dP_r + P_r dE_r) \quad (6.24)$$

Jetzt ist

$$\dot{d}W = \sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_{\alpha} dx_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^n \left(-\frac{\partial \bar{E}}{\partial x_{\alpha}} \right) dx_{\alpha} \quad (6.25)$$

sowie

$$dE_r = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha} dx_\alpha \quad (6.26)$$

und

$$\overline{\frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha}} = \sum_r P_r \frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha} \quad (6.27)$$

Damit resultiert

$$\dot{d}W = \sum_r P_r (-dE_r) = - \sum_r P_r dE_r \quad (6.28)$$

Definitionsgemäß gilt

$$\begin{aligned} \dot{d}Q &= d\bar{E} + \dot{d}W \\ &= \sum_r (E_r dP_r + P_r dE_r) - \sum_r P_r dE_r = \sum_r E_r dP_r \quad (6.29) \end{aligned}$$

Durch den Wärmeaustausch bleibt die Energie eines jeden Zustands unberührt, aber seine Wahrscheinlichkeit ändert sich. Damit können wir die Entropie aus (6.21) schreiben als

$$S = k \left[\ln Z + \beta \sum_r P_r E_r \right] \quad (6.30)$$

Mit (6.22) wird daraus

$$\begin{aligned} S &= k \left[\ln Z - \sum_r P_r \ln(Z P_r) \right] \\ &= k \left[\ln Z - \ln Z (\sum_r P_r) - \sum_r P_r \ln P_r \right] \quad (6.31) \end{aligned}$$

oder

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r \quad (6.32)$$

da gilt

$$\sum_r P_r = 1 \quad (6.33)$$

Vergleichen wir dies mit (6.4), so stellen wir fest, daß gilt

$$S = -kH \quad (6.34)$$

Das H -Theorem drückt also die Tatsache aus, daß die Entropie mit der Zeit zunimmt.

Ein isoliertes System ist nicht im Gleichgewicht, wenn sich irgendeine Größe – speziell auch H – im Laufe der Zeit ändert. Welchen Anfangswert die Wahrscheinlichkeiten P_r auch haben, H ändert sich solange bis alle Wahrscheinlichkeiten gleich sind. H wird solange abnehmen, bis H sein mögliches Minimum erreicht hat und $dH/dt = 0$ ist. Der Endzustand ist dadurch gekennzeichnet, daß das System mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem zugänglichen Zustand zu finden ist. Dieser Endzustand des Gleichgewichts steht im Einklang mit dem grundlegenden Postulat.

6.2 Die Boltzmann-Gleichung

Der Mikrozustand eines klassischen idealen Gases aus N Teilchen ist durch

$$r = (\vec{r}_1, \vec{v}_1, \vec{r}_2, \vec{v}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_N) \quad (6.35)$$

gegeben. Dabei sind keine inneren Freiheitsgrade der Gasteilchen, wie elektronische Anregungen, Rotationen oder Vibrationen, berücksichtigt. Die Klassifikation (6.35) gilt für verdünnte Gase.

Für eine statistische Behandlung von N gleichartigen Teilchen genügt es nun, die Wahrscheinlichkeitsverteilung $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ für ein herausgegriffenes Teilchen anzugeben. Die Funktion f sei auf die Teilchenzahl N normiert. $f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v$ gibt die Anzahl der Teilchen im Phasenraumvolumen $d^3r d^3v$ bei \vec{r}, \vec{v} an. Die Dichte $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ legt den makroskopischen Zustand des klassischen verdünnten Gases fest. Diese Größe tritt an die Stelle der Wahrscheinlichkeiten $P_r(t)$ in der Mastergleichung. Die zur Mastergleichung analoge Bilanzgleichung für $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ ist die Boltzmann-Gleichung

$$\left(\vec{v} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{v}} + \frac{\partial}{\partial t} \right) f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \int d^3v_1 \int d\Omega V \frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} [f(\vec{r}, \vec{v}', t) f(\vec{r}, \vec{v}_1', t) - f(\vec{r}, \vec{v}, t) f(\vec{r}, \vec{v}_1, t)] \quad (6.36)$$

Die linke Seite berücksichtigt die Veränderung aufgrund der Bewegung der Teilchen und aufgrund äußerer Kraftfelder $\vec{F}(\vec{r}, t)$. Die rechte Seite berücksichtigt die Veränderung aufgrund von Stößen zwischen jeweils zwei Teilchen. Die rechte Seite ist der Stoßterm. Dabei ist Ω der Streuwinkel, $V = |\vec{v} - \vec{v}_1|$ ist die Relativgeschwindigkeit und $d\sigma/d\Omega$ ist der differentielle Wirkungsquerschnitt. Die beiden Seiten der Boltzmann-Gleichung entsprechen der Mastergleichung. Die Boltzmann-Gleichung ist eine Bilanzgleichung für die Dichte $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ der klassischen Zustände (\vec{r}, \vec{v}) eines einzelnen Teilchens. Im Rahmen der Boltzmann-Gleichung klassifizieren wir den Zustand des Gases zwar wie für ein ideales Gas, berücksichtigen aber explizit die Stöße zwischen jeweils zwei Teilchen. Es werden nur elastische Stöße betrachtet.

Die linke Seite der Boltzmann-Gleichung beschreibt die Änderung der Phasenraumverteilung f ohne Stöße. Zum Zeitpunkt t befinden sich die Teilchen im Bereich d^3r um \vec{r} und haben die Geschwindigkeiten innerhalb von d^3v um \vec{v} . Zur Zeit $t' = t + dt$ werden sich die Teilchen infolge ihrer Bewegung unter dem Einfluß der Kraft \vec{F} in der Umgebung d^3r' am Orte r' befinden, und ihre Geschwindigkeiten werden im Bereich d^3v' um \vec{v}' liegen. Dabei ist

$$\vec{r}' = \vec{r} + \dot{\vec{r}} dt = \vec{r} + \vec{v} dt \quad , \quad (6.37)$$

$$\vec{v}' = \vec{v} + \dot{\vec{v}} dt = \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m} dt \quad . \quad (6.38)$$

Die Zahl der Teilchen ändert sich aber dadurch nicht, so daß gilt

$$f(\vec{r}', \vec{v}', t') d^3r' d^3v' = f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v \quad . \quad (6.39)$$

Die Änderung des Volumenelements ist vernachlässigbar, da gilt $d^3r' d^3v' = d^3r d^3v [1 + \mathcal{O}((dt)^2)]$, so daß wir näherungsweise setzen

$$d^3r' d^3v' = d^3r d^3v \quad . \quad (6.40)$$

Damit erhalten wir bezüglich der Verteilungsfunktion

$$f(\vec{r}', \vec{v}', t') = f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (6.41)$$

oder

$$f(\vec{r} + \dot{\vec{r}} dt, \vec{v} + \dot{\vec{v}} dt, t + dt) - f(\vec{r}, \vec{v}, t) = 0 \quad . \quad (6.42)$$

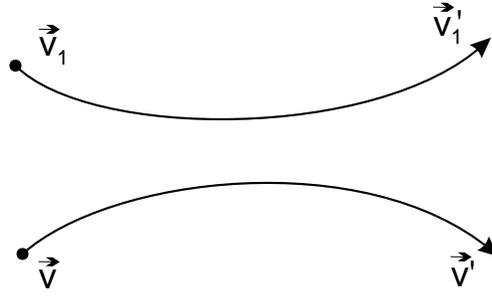
Werden also keine Stöße berücksichtigt, so verändert sich die Verteilungsfunktion in erster Ordnung von dt nicht. Wir entwickeln $f(\vec{r}', \vec{v}', t')$ um (\vec{r}, \vec{v}) und t in eine Taylor-Reihe. Dies führt auf die stoßfreie Boltzmann-Gleichung

$$Df = 0 \quad (6.43)$$

mit der totalen Zeitableitung von f

$$Df = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{v}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \quad . \quad (6.44)$$

$\partial f / \partial \vec{r}$ bezeichnet den Gradienten von f bezüglich \vec{r} . Die rechte Seite der Boltzmann-Gleichung beinhaltet den Stoßterm. Der Stoßterm berücksichtigt, daß durch Stöße Teilchen in das Phasenraumvolumen $d^3r d^3v$ bei \vec{r}, \vec{v} hinein- oder herausgestreut werden können.



In der Abbildung wird die Streuung eines Teilchens mit der Geschwindigkeit \vec{v} an einem anderen Teilchen dargestellt. Danach ist das Teilchen im allgemeinen nicht mehr im betrachteten Volumen d^3v bei \vec{v} . Die Anzahl der gestreuten Teilchen pro Zeit ist gleich dem Wirkungsquerschnitt mal der Stromdichte der einlaufenden Teilchen. Diese Größe an der Stelle \vec{r} ergibt sich aus der Teilchendichte $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ $f(\vec{r}, \vec{v}_1, t)$ multipliziert mit dem Betrag der Relativgeschwindigkeit $V = |\vec{v} - \vec{v}_1|$. Diese Stromdichte wird mit dem differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ multipliziert. Dann wird über alle möglichen Streuprozesse summiert. Dies impliziert eine Integration über \vec{v}_1 und Ω . Dabei ist $\Omega = (\theta, \phi)$ der Winkel zwischen den Relativgeschwindigkeiten $\vec{V}' = \vec{v}_1' - \vec{v}'$ und $\vec{V} = \vec{v}_1 - \vec{v}$. Wenn wir in der Abbildung die Pfeile umdrehen, erhalten wir eine Streuung in den betrachteten Bereich d^3v bei \vec{v} hinein. Der resultierende Gewinnterm ergibt sich analog zum Verlustterm. Der Betrag der Relativgeschwindigkeit ist wegen $|\vec{v} - \vec{v}_1| = |\vec{v}' - \vec{v}_1'|$ wieder V . Die Argumente \vec{v}' und \vec{v}_1' im Gewinnterm sind durch \vec{v} und die Integrationsvariablen \vec{v}_1 und Ω festgelegt. Sie hängen mit diesen Größen über den Impuls- und Energieerhaltungssatz zusammen. Aus den Gesetzen für den elastischen Stoß folgt für $m_1 = m_2$

$$\vec{v}' = \frac{1}{2}(\vec{v} + \vec{v}_1) + \frac{1}{2}V \vec{n}_r \quad , \quad (6.45)$$

$$\vec{v}_1' = \frac{1}{2}(\vec{v} + \vec{v}_1) - \frac{1}{2}V \vec{n}_r \quad (6.46)$$

Dabei ist \vec{n}_r der Einheitsvektor in Radialrichtung, wenn der Ursprung des Koordinatensystems mit einem der beiden Stoßparameter zusammenfällt.

Wir wollen nun zeigen, daß die Boltzmann-Gleichung im kräftefreien Fall ($\vec{F} = 0$) zur Maxwell-Verteilung führt. Wir nehmen an, daß die Verteilung nicht vom Ort abhängt, d.h. $f = f(\vec{v}, t)$. Dies gilt aufgrund der Homogenität des Raumes im kräftefreien Fall für die Gleichgewichtsverteilung. Für die Anfangsverteilung ist dies jedoch eine zusätzliche Annahme.

Gibt man irgendeine Anfangsverteilung $f(\vec{v}, t = 0)$ vor, so folgt die zeitliche Entwicklung aus der Boltzmann-Gleichung. Das Gleichgewicht ist der Makrozustand, für den sich die makroskopische Größen nicht mehr ändern. Dies ist der Fall, wenn die Zeitabhängigkeit von $f(\vec{v}, t)$ verschwindet, also

$$\frac{\partial f(\vec{v}, t)}{\partial t} = 0 \quad . \quad (6.47)$$

Ferner ist $\partial/\partial \vec{r} f(\vec{v}, t) = 0$ und $\vec{F} = 0$. Damit haben wir

$$f(\vec{v}) f(\vec{v}_1) - f(\vec{v}') f(\vec{v}_1') = 0 \quad . \quad (6.48)$$

$d\sigma/d\Omega \neq 0$ sofern die Argumente $\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{v}'$ und \vec{v}_1' einem möglichen Streuprozess entsprechen. Die resultierende Gleichgewichtsverteilung bezeichnen wir mit $f_0(\vec{v})$. Damit haben wir weiter

$$\ln f_0(\vec{v}) + \ln f_0(\vec{v}_1) = \ln f_0(\vec{v}') + \ln f_0(\vec{v}_1') \quad . \quad (6.49)$$

Für Energie und Impuls gelten beim elastischen Stoß die Erhaltungssätze

$$m(\vec{v} + \vec{v}_1) = m(\vec{v}' + \vec{v}_1') \quad , \quad (6.50)$$

$$\frac{m}{2}(\vec{v}^2 + \vec{v}_1^2) = \frac{m}{2}(\vec{v}'^2 + \vec{v}_1'^2) \quad . \quad (6.51)$$

Es gilt (6.49), wenn $\ln f_0(\vec{v})$ linear vom Impuls und von der Energie abhängt, also für

$$\ln f_0(\vec{v}) = a + \vec{b} \cdot \vec{v} + c\vec{v}^2 \quad . \quad (6.52)$$

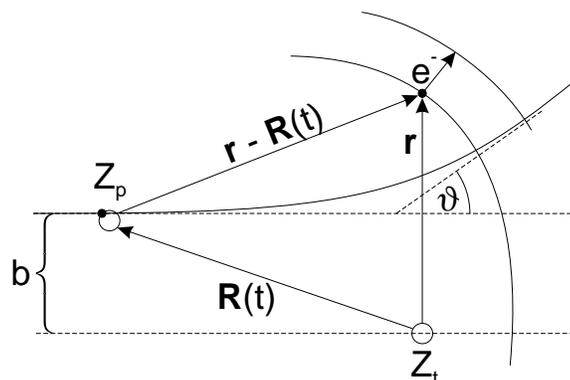
Durch eine Galilei-Transformation können wir die drei Konstanten $\vec{b} = (b_x, b_y, b_z)$ zu null machen. Dies bedeutet, daß die Galilei-Transformation in das Inertialsystem führt, in dem der Mittelwert \vec{v} verschwindet. Dann folgt aus (6.52) die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

$$f_0(\vec{v}) = f_0(v) = A \exp(-\beta m v^2 / 2) \quad . \quad (6.53)$$

Hierbei haben wir die Konstante c durch $(-\beta m/2)$ substituiert.

6.3 Elementare Betrachtungen zum Wirkungsquerschnitt

Als einen konkreten physikalischen Prozeß, bei dem im Rahmen einer semiklassischen Beschreibung der Wirkungsquerschnitt eingeführt wurde, betrachten wir die Ion-Atom-Streuung.



In diesem Fall ist

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (6.54)$$

mit

$$V(\vec{r}) = -\frac{Z_t e^2}{r} \quad (6.55)$$

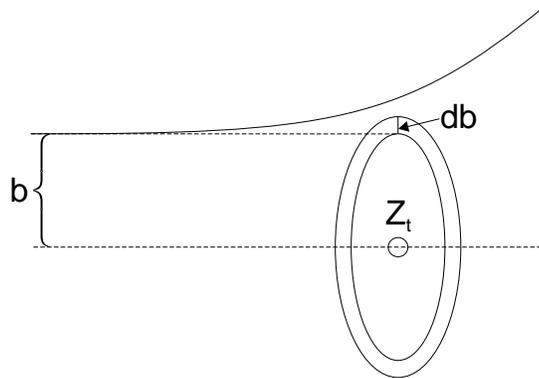
sowie

$$\mathcal{H}_1(t) = -\frac{Z_p e^2}{|\vec{r} - \vec{R}(t)|} \quad (6.56)$$

Die zeitabhängige Störung $\mathcal{H}_1(t)$, gegeben durch das Potential des Projektils mit der nuklearen Ladung $Z_p e$, bewirkt Anregungen des im Atom mit der nuklearen Ladung $Z_t e$ gebundenen Elektrons in höher liegende gebundene Zustände bzw. direkt in das Kontinuum. Im letzteren Fall sprechen wir von Ionisation. Der Stoßprozeß wird semiklassisch betrachtet, d.h. die Kernbewegung wird aufgrund der hohen Kernmasse klassisch behandelt, während die Elektronendynamik quantenmechanischer Natur ist. Die klassische Kernbahn ist durch $\vec{R}(t)$ bestimmt. Für $t \rightarrow -\infty$ bezeichnet der transversale Abstand den Stoßparameter b . Im Rahmen der klassischen Bewegung ist bei festgehaltenem Target mit der Ladung $Z_t e$ der Stoßparameter b eindeutig mit dem Streuwinkel ϑ des Ions verbunden. Die Übergangswahrscheinlichkeit P_{if} des Elektrons von einem Anfangszustand $|i\rangle$ zu einem Endzustand $|f\rangle$ hängt von dem Stoßparameter ab

$$P_{if}(b) = |a_{if}(b, t = \infty)|^2 \quad (6.57)$$

Die Größe a_{if} bezeichnet die Übergangsamplitude. Sie hängt von der Zeit t ab. Für den betrachteten Meßprozeß ist jedoch nur der asymptotische Wert für $t \rightarrow \infty$ von Relevanz.



Studieren wir aber beispielsweise die Ionisationswahrscheinlichkeit, so müssen wir über alle Kontinuumszustände integrieren. Die Ionisationswahrscheinlichkeit ist gegeben durch

$$P(b) = \int_0^{\infty} |a_{if}(b, t = \infty)|^2 dE \quad (6.58)$$

Ein Maß für die Stärke der Reaktion, d.h. zum Beispiel für die Ionisationsrate, ist der Wirkungsquerschnitt. Hierzu multiplizieren wir die Übergangswahrscheinlichkeit $P(b)$ mit der Kreisringfläche $dF = 2\pi b db$. Schließlich integrieren wir über alle Stoßparameter. Wir haben damit

$$\sigma = 2\pi \int_0^{\infty} P(b) b db \quad . \quad (6.59)$$

Der Wirkungsquerschnitt hat die Dimension einer Fläche. Die Meßgröße des Wirkungsquerschnittes ist barn. Es ist

$$\dim \sigma = \text{b} \quad (6.60)$$

mit

$$1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2 = 100 \text{ fm}^2 \quad . \quad (6.61)$$

Hierbei ist

$$1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m} \quad . \quad (6.62)$$

Der differentielle Ionisationswirkungsquerschnitt in bezug auf die Endzustandsenergie ist gegeben durch

$$\frac{d\sigma}{dE} = 2\pi \int_0^{\infty} b P_{if}(b) db \quad . \quad (6.63)$$

Hierbei fixiert f die Endzustandsenergie E . Wir können den differentiellen Wirkungsquerschnitt (6.63) auch in bezug auf den Stoßparameter b differentiell betrachten. Es ist

$$\frac{d\sigma}{dE db} = 2\pi b P_{if}(b) \quad . \quad (6.64)$$

Der totale Wirkungsquerschnitt ist eine Invariante. Differentielle Wirkungsquerschnitte hingegen hängen von der Wahl des Bezugssystems ab.

Wir wollen den Zusammenhang zwischen dem Wirkungsquerschnitt und der Streuamplitude auch im Rahmen der Quantenmechanik etwas beleuchten. Bei der Streuung interessiert uns die Zahl der gestreuten Teilchen, die pro Zeiteinheit durch das Flächenelement dS hindurchgehen. Dabei steht das Flächenelement dS senkrecht zu dem vom Streuzentrum aus gezogenen Radiusvektor. Diesen Teilchenstrom bezeichnen wir mit dN . dN ist proportional zu dS , umgekehrt proportional zum Quadrat der Entfernung r vom Streuzentrum und proportional zum Teilchenstrom \tilde{N} im Primärstrahl,

$$dN = \tilde{N} \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{dS}{r^2} \quad . \quad (6.65)$$

\tilde{N} ist die pro Zeiteinheit durch eine Einheitsfläche durchgehende Teilchenzahl. Der Proportionalitätsfaktor $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ ist der differentielle Wirkungsquerschnitt. $\frac{dS}{r^2}$ ist der Raumwinkel $d\Omega$, unter

welchem die Fläche dS vom Streuzentrum aus erscheint. Das Verhältnis $\frac{dN}{N}$ bestimmt die Wahrscheinlichkeit für die Streuung in den Raumwinkel $d\Omega$. Die Dimension der Größen ist

$$\dim [dN] = \frac{1}{s} \quad , \quad (6.66)$$

$$\dim [\tilde{N}] = \frac{1}{s \text{ m}^2} \quad , \quad (6.67)$$

$$\dim \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right] = \text{m}^2 \quad . \quad (6.68)$$

Die Größe

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (6.69)$$

nennen wir den totalen Wirkungsquerschnitt. Die Streuwelle ψ schreiben wir im allgemeinen als Summe aus zwei Anteilen,

$$\psi = \psi^0 + u \quad , \quad (6.70)$$

wobei ψ^0 den einfallenden Teilchen und u den gestreuten Teilchen entspricht. Nehmen wir an, daß die Teilchen sich in z -Richtung bewegen, so hat ψ^0 die Form

$$\psi^0 = \frac{e^{ikz}}{\sqrt{L^3}} \quad (6.71)$$

mit $L^3 = 1 \text{ m}^3$. Die Wellenfunktion ψ^0 ist so normiert, daß die Dichte der einfallenden Teilchen

$$|\psi^0|^2 = 1 \text{ m}^{-3} \quad (6.72)$$

ist. Wir haben ein Teilchen pro Volumeneinheit vorliegen. Mit dem Schrödinger-Strom

$$\vec{J} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi) \quad (6.73)$$

bekommen wir für den Strom

$$\tilde{N} = J_z = \frac{\hbar k}{m} |\psi^0|^2 = v |\psi^0|^2 \quad (6.74)$$

mit $v = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m}$. Damit hat \tilde{N} die Dimension $\frac{1}{s \text{ m}^2}$.

Für den Streuprozess wählen wir die Richtung für die einfallende Welle als die z -Richtung. Dann müssen wir eine partikuläre Lösung finden, die die asymptotische Form

$$\psi(r \rightarrow \infty) = e^{ikz} + f(\vartheta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (6.75)$$

besitzt. Dies ist eine Überlagerung der primären ebenen Welle und der gestreuten Welle. Diese Lösung besitzt Rotationssymmetrie um die z -Achse und hängt daher nicht vom Winkel φ ab.

Die Funktion u , die den Zustand der gestreuten Teilchen darstellt, muß für große Abstände r die Form einer auslaufenden Kugelwelle haben,

$$u(r \rightarrow \infty, \vartheta) = f(\vartheta) \frac{e^{ikr}}{r} . \quad (6.76)$$

$f(\vartheta)$ ist die Streuamplitude. Wir berechnen jetzt den Strom der gestreuten Teilchen in großer Entfernung vom Streuzentrum. Es ist

$$J_r = \frac{i\hbar}{2m} \left[u \frac{\partial u^*}{\partial r} - u^* \frac{\partial u}{\partial r} \right] = \frac{\hbar k}{m} |f(\vartheta)|^2 \frac{1}{r^2} = \frac{v |f(\vartheta)|^2}{r^2} . \quad (6.77)$$

Daraus folgt für den Strom durch die Fläche dS

$$dN = J_r dS = v |f(\vartheta)|^2 d\Omega . \quad (6.78)$$

Aus (6.78), (6.72) und (6.65) bekommen wir schließlich den Zusammenhang

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \frac{dN}{\tilde{N}} = |f(\vartheta)|^2 d\Omega , \quad (6.79)$$

also

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\vartheta)|^2 . \quad (6.80)$$

6.4 Bestimmung der Übergangsamplituden in zeitabhängiger Störungstheorie

Wir werden nun Situationen betrachten, bei denen der Hamilton-Operatorexplicit von der Zeit abhängt. Dies impliziert, daß es keine stationäre Lösungen der Schrödinger-Gleichung gibt. Zunächst werden wir uns auf zeitabhängige Ein-Elektron-Probleme in unseren Studien beschränken.

Der Grundgedanke der zeitabhängigen Störungstheorie und Diracschen Störungstheorie ist es, den Hamilton-Operator aufzuspalten in zwei Anteile,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t) , \quad (6.81)$$

wobei der zeitabhängige Anteil $\mathcal{H}_1(t)$ klein ist. Für den zeitunabhängigen Anteil \mathcal{H}_0 gelte die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}_0 u_k = E_k u_k . \quad (6.82)$$

Aufgrund der Zeitabhängigkeit in $\mathcal{H}_1(t)$ werden Übergänge zwischen den Eigenzuständen u_k von \mathcal{H}_0 bewirkt.

Wir wollen die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung lösen

$$i\hbar \frac{\partial \psi_i}{\partial t} = \mathcal{H} \psi_i \quad . \quad (6.83)$$

$\psi_i(\vec{r}, t)$ beschreibt die Wellenfunktion des Elektrons i . Wir können $\psi_i(\vec{r}, t)$ entwickeln in den Eigenfunktionen $u_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$ der ungestörten zeitabhängigen Wellenfunktion. Die Entwicklungskoeffizienten $a_n(t)$ werden dabei von der Zeit abhängen. Haben wir es beispielsweise mit atomaren Streuprozessen zu tun, so beinhalten die u_n die diskreten gebundenen Zustände wie auch die Kontinuumszustände. Demzufolge lautet die Entwicklung

$$\psi_i(\vec{r}, t) = \sum_n a_{in}(t) u_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad . \quad (6.84)$$

Wir setzen diesen Ansatz in (6.83) ein. Es resultiert

$$\begin{aligned} \sum_n i\hbar \dot{a}_{in}(t) u_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} + \sum_n a_{in}(t) E_n u_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} &= \sum_n a_{in}(t) (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t)) u_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \\ &= \sum_n a_{in}(t) (E_n + \mathcal{H}_1(t)) u_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad . \end{aligned} \quad (6.85)$$

Wir multiplizieren mit u_k^* und integrieren über den Raum. Dabei nutzen wir die Orthonormalität der u_n aus. Es folgt

$$i\hbar \dot{a}_{ik} e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} + a_{ik}(t) E_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} = a_{ik}(t) E_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} + \sum_n a_{in}(t) \langle k | \mathcal{H}_1(t) | n \rangle e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad . \quad (6.86)$$

Dies ergibt schließlich für die Besetzungsamplituden $a_{ik}(t)$ des Zustandes k durch das Elektron i die Bewegungsgleichung

$$\dot{a}_{ik}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_{in}(t) \langle k | \mathcal{H}_1(t) | n \rangle e^{\frac{i(E_k - E_n)t}{\hbar}} \quad . \quad (6.87)$$

Dies ist ein unendlicher Satz linearer gekoppelter gewöhnlicher Differentialgleichungen erster Ordnung für die Besetzungsamplituden. Der Satz (6.87) ist vollkommen äquivalent zur partiellen Differentialgleichung (6.83). Die entsprechenden Besetzungswahrscheinlichkeiten sind dann determiniert durch

$$P_{ik}(t) = |a_{ik}(t)|^2 \quad . \quad (6.88)$$

Insbesondere bei Streuprozessen ist die zeitabhängige Störung zumeist nur von kurzer Dauer. Für den Meßprozeß ist dann die asymptotische Besetzungswahrscheinlichkeit für $t \rightarrow \infty$ von Relevanz

$$P_{ik} = |a_{ik}(t = \infty)|^2 \quad . \quad (6.89)$$

Wir können eine Übergangsfrequenz ω_{kn} definieren durch

$$\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar} . \quad (6.90)$$

Die Anfangsbedingung zur Lösung des Differentialgleichungssystems (6.87) lautet

$$a_{in}(t = -\infty) = \delta_{in} . \quad (6.91)$$

Dies heißt, in dem betrachteten Ein-Elektronen-Problem besetzt das Elektron anfangs den Zustand i mit der Wahrscheinlichkeit 1. Alle anderen Zustände sind unbesetzt.

In zeitabhängiger Störungstheorie nehmen wir nun an, daß in (6.87) auf der rechten Seite für die Amplituden a_{ik} stets die Bedingung (6.91) gilt. Somit haben wir also approximativ

$$\dot{a}_{ik} = \frac{1}{i\hbar} \langle k | \mathcal{H}_1(t) | i \rangle e^{\frac{i(E_k - E_i)t}{\hbar}} . \quad (6.92)$$

Diese entkoppelte gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung läßt sich formal lösen durch

$$a_{ik}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \langle k | \mathcal{H}_1(t') | i \rangle e^{\frac{i(E_k - E_i)t'}{\hbar}} dt' . \quad (6.93)$$

Wieder gilt für die asymptotische Übergangswahrscheinlichkeit (6.89). In zeitabhängiger Störungstheorie wird die Wahrscheinlichkeitserhaltung und damit die Unitarität verletzt, da (6.91) gilt zusätzlich zur Übergangsamplitude (6.93).

6.5 Die Langevin-Gleichung

Ein hinreichend kleines, makroskopisches Teilchen, das in eine Flüssigkeit eingetaucht ist, zeigt eine Zitterbewegung, die einer Zufallsbewegung entspricht. Dieser Prozeß wird die Brownsche Bewegung genannt. Sie verrät sehr deutlich die statistischen Schwankungen, die in einem System im thermischen Gleichgewicht auftreten. Diese statistischen Schwankungen sind auch sehr verwandt mit dem Rauschen, das die mögliche Genauigkeit hochempfindlicher physikalischer Messungen begrenzt.

Aus Einfachheitsgründen werden wir die Brownsche Bewegung in einer Dimension behandeln. Das Teilchen der Masse m hat zum Zeitpunkt t die Schwerpunktskoordinate $x(t)$, die zugehörige Geschwindigkeit ist $v = dx/dt$. Die Flüssigkeit, in die das Teilchen eintaucht, habe die Temperatur T . Die Flüssigkeit übt aufgrund der mannigfaltigen mikroskopischen internen Wechselwirkungen eine resultierende Kraft $F(t)$ auf das Teilchen aus, die die Zeitabhängigkeit von $x(t)$ bestimmt. Zusätzlich kann das Teilchen anderen äußeren Kräften $F_a(t)$ ausgesetzt sein, z.B. der Gravitationskraft oder einem externen elektrischen Feld. Das Newtonsche Bewegungsgesetz für x kann in der Form

$$m \frac{dv}{dt} = F_a(t) + F(t) \quad (6.94)$$

geschrieben werden. $F(t)$ ist im allgemeinen eine stochastische Kraft. Es ist eine schnell schwankende Funktion der Zeit, die sich in höchst unregelmäßiger Weise ändert. Eine direkte funktionale Abhängigkeit $F(t)$ läßt sich daraus kaum angeben. Vielmehr ist es vorteilhaft, statistisch vorzugehen. Ist die Kraft eine Zufallsfunktion der Zeit, so kann man doch über statistische Ensemble statistische Aussagen machen. Der Ensemble-Mittelwert der Kraft F zu einer Zeit t_1 ist

$$\overline{F}(t_1) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N F^{(k)}(t_1) \quad . \quad (6.95)$$

Dabei läuft die Summe über alle N Systeme des Ensembles, die durch k gekennzeichnet sind. Die Rate, mit der $F(t)$ variiert, kann durch eine Korrelationszeit τ^* charakterisiert werden, die grob die Zeit mißt, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Maxima oder Minima der schwankenden Funktion $F(t)$ liegt. Die Zeit τ^* ist klein gegenüber einer makroskopischen Skala. Sie ist ungefähr von der Größenordnung des mittleren Molekülabstandes dividiert durch die mittlere Molekülgeschwindigkeit, d.h. etwa 10^{-13} s. Ferner ist keine Richtung im Raum ausgezeichnet. Daher muß $F(t)$ ebenso oft positiv wie negativ sein. Damit verschwindet der Ensemble-Mittelwert $\overline{F}(t)$. Den Ensemble-Mittelwert der Geschwindigkeit bezeichnen wir mit \overline{v} . Er wird gegenüber der Geschwindigkeit v eines Teilchens im allgemeinen nur eine langsam veränderliche Funktion der Zeit sein.

$$v = \overline{v} + v' \quad . \quad (6.96)$$

v' bezeichnet den relativ schnell schwankenden Teil. \overline{v} dominiert das Langzeitverhalten des Teilchens. Wir integrieren über ein Zeitintervall τ mit $\tau \gg \tau^*$. τ soll aber klein gegenüber einer makroskopischen Zeitskala sein. Es folgt

$$m [v(t + \tau) - v(t)] = F_a(t) \tau + \int_t^{t+\tau} F(t') dt' \quad . \quad (6.97)$$

Hierbei wurde approximativ angenommen, daß sich die äußere Kraft $F_a(t)$ nur langsam mit der Zeit ändert. Als Erweiterung zerlegen wir die Wechselwirkungskraft F selber in einen langsam veränderlichen Anteil \overline{F} , der selbst ohne äußere Kraft F_a das Teilchen ins Gleichgewicht bringt, und in einen schnell schwankenden Anteil F' , dessen Mittelwert verschwindet. Der langsam variierende Anteil \overline{F} sollte eine homogene Funktion von \overline{v} sein mit der Randbedingung $\overline{F}(\overline{v} = 0) = 0$. Falls \overline{v} nicht allzu groß, kann $\overline{F}(\overline{v})$ durch eine Potenzreihe in \overline{v} um $\overline{v} = 0$ dargestellt werden. Brechen wir diese Potenzreihe nach dem ersten Glied ab, so folgt

$$\overline{F} = -\alpha \overline{v} \quad . \quad (6.98)$$

α ist hierbei eine positive Konstante, es ist der Reibungskoeffizient. Das Minuszeichen drückt die Richtung der Reibungskraft aus. Somit gilt für den langsam veränderlichen Teil

$$m \frac{d\overline{v}}{dt} = F_a + \overline{F} = F_a - \alpha \overline{v} \quad . \quad (6.99)$$

Allgemeiner gilt als Kraftgleichung

$$m \frac{dv}{dt} = F_a - \alpha v + F'(t) \quad . \quad (6.100)$$

Dies ist die Langevin-Gleichung. Hierbei wurde näherungsweise $\alpha \bar{v} \approx \alpha v$ gesetzt. Der Fehler wird als klein angenommen, da $\alpha v'$ im allgemeinen klein gegenüber $F'(t)$ ist. Das betrachtete Teilchen zeigt aufgrund der Reibungskräfte Energiedissipation, und seine Bewegung ist nicht reversibel. Ohne äußere Kraft erhalten wir

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F'(t) \quad . \quad (6.101)$$

Es wird das thermische Gleichgewicht betrachtet. Aus Symmetriegründen verschwindet die mittlere Verrückung \bar{x} , d.h. $\bar{x} = 0$, da keine Richtung im Raum ausgezeichnet ist. Um die Stärke der Schwankungen zu berechnen, wird die Kraftgleichung benutzt, um das Schwankungsquadrat der Verrückung $\langle x^2 \rangle = \overline{x^2}$ eines Teilchens im Zeitintervall zu ermitteln. Wir multiplizieren (6.101) mit x und erhalten

$$m x \frac{d\dot{x}}{dt} = m \left[\frac{d}{dt}(x\dot{x}) - \dot{x}^2 \right] = -\alpha x\dot{x} + xF'(t) \quad . \quad (6.102)$$

Nun wird der Ensemble-Mittelwert auf beiden Seiten gebildet. Wenn x und F' als statistisch voneinander unabhängig gelten, folgt

$$\langle xF' \rangle = \langle x \rangle \langle F' \rangle = 0 \quad . \quad (6.103)$$

Darüberhinaus gilt der Gleichverteilungssatz

$$\frac{1}{2} m \langle \dot{x}^2 \rangle = \frac{1}{2} kT \quad . \quad (6.104)$$

Wir bekommen damit

$$m \left\langle \frac{d}{dt}(x\dot{x}) \right\rangle = m \frac{d}{dt} \langle x\dot{x} \rangle = kT - \alpha \langle x\dot{x} \rangle \quad . \quad (6.105)$$

Wir haben ausgenutzt, daß die zeitliche Ableitung und die Ensemble-Mittelwertbildung miteinander vertauschbar sind. Wenn y im k -ten System des Ensembles aus N Systemen zur Zeit t den Wert $y^{(k)}(t)$ annimmt, so gilt

$$\frac{d}{dt} \langle y \rangle = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N y^{(k)}(t) \right) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{dy^{(k)}}{dt} = \left\langle \frac{dy}{dt} \right\rangle \quad , \quad (6.106)$$

da die Reihenfolge von Differentiation und Summation vertauscht werden kann. Die Differentialgleichung für die Größe $\langle x\dot{x} \rangle$ kann leicht gelöst werden. Es folgt

$$\langle x\dot{x} \rangle = C e^{-\gamma t} + \frac{kT}{\alpha} \quad . \quad (6.107)$$

Hierbei ist C eine Integrationskonstante und

$$\gamma = \frac{\alpha}{m} \quad . \quad (6.108)$$

γ^{-1} ist eine charakteristische Zeitkonstante des Systems. Aus (6.107) erhalten wir wieder

$$\frac{d}{dt} \langle x\dot{x} \rangle = -\gamma C e^{-\gamma t} = -\frac{\alpha}{m} C e^{-\gamma t} \quad . \quad (6.109)$$

Also haben wir

$$m \frac{d}{dt} \langle x\dot{x} \rangle = -\alpha C e^{-\gamma t} = -\alpha \langle x\dot{x} \rangle + kT \quad . \quad (6.110)$$

Wir bestimmen die Integrationskonstante C . Nimmt man an, daß jedes Teilchen im Ensemble zur Zeit $t = 0$ am Ort $x = 0$ startet, ergibt sich für C aus (6.107) die Beziehung

$$0 = C + \frac{kT}{\alpha} \quad . \quad (6.111)$$

Somit bekommen wir

$$C = -\frac{kT}{\alpha} \quad (6.112)$$

und aus (6.107) wird

$$\langle x\dot{x} \rangle = \frac{kT}{\alpha} (1 - e^{-\gamma t}) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle \quad . \quad (6.113)$$

Wir integrieren ein zweites Mal und bekommen

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} [t - \gamma^{-1} (1 - e^{-\gamma t})] \quad . \quad (6.114)$$

Die zusätzliche Integrationskonstante $-\gamma^{-1}$ bewirkt, daß für $t = 0$ auch $\langle x^2 \rangle = 0$ gilt. Wir betrachten einige Grenzfälle von (6.114). Für $t \ll \gamma^{-1}$ folgt

$$e^{-\gamma t} = 1 - \gamma t + \frac{1}{2} \gamma^2 t^2 - \dots \quad . \quad (6.115)$$

Damit haben wir

$$\langle x^2 \rangle = \frac{kT}{m} t^2 \quad . \quad (6.116)$$

Daher verhält sich das Teilchen für eine kurze Anfangszeit so, als wäre es frei und bewege sich mit der konstanten thermischen Geschwindigkeit

$$v = \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} \quad . \quad (6.117)$$

Für den anderen Grenzfall $t \gg \gamma^{-1}$ gilt

$$e^{-\gamma t} \rightarrow 0 \quad , \quad (6.118)$$

und wir bekommen

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} t \quad . \quad (6.119)$$

Das Teilchen benimmt sich dann wie ein diffundierendes Teilchen, das einer Zufallsbewegung unterliegt, so daß $\langle x^2 \rangle \sim t$ gilt. Die Größe

$$D = \frac{kT}{\alpha} \quad (6.120)$$

bezeichnen wir als Diffusionskoeffizient.

Für ein Teilchen mit der elektrischen Ladung e in einem homogenen elektrischen Feld \vec{E} lautet die Langevin-Gleichung

$$m \frac{dv}{dt} = eE - \alpha v + F'(t) \quad . \quad (6.121)$$

Wir bilden den Mittelwert auf beiden Seiten und betrachten den stationären Zustand, der durch $d\bar{v}/dt = 0$ gekennzeichnet ist. Aus (6.121) folgt

$$eE - \alpha\bar{v} = 0 \quad . \quad (6.122)$$

Die Beweglichkeit, definiert durch

$$\mu = \frac{\bar{v}}{E} \quad , \quad (6.123)$$

ist dann gegeben durch

$$\mu = \frac{e}{\alpha} \quad . \quad (6.124)$$

Somit sind die Beweglichkeit μ und der Diffusionskoeffizient D verknüpft durch

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT} \quad . \quad (6.125)$$

Dies ist die Einstein-Relation.