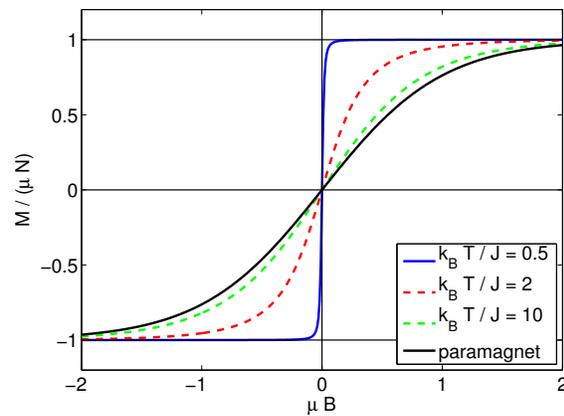
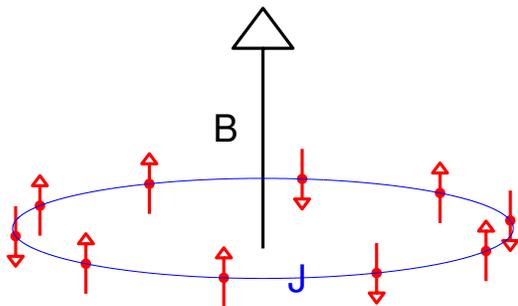


Statistische Mechanik

Univ. Prof. Dr. Wolfgang von der Linden

(Stand 16.12.2012)



$$M(T, N, B) = N\mu \frac{\sinh(\mu\beta B)}{\sqrt{\sinh^2(\mu\beta B) + e^{-4J\beta}}}$$

15. Januar 2013

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Einleitung	5
1.1.1	Ehrenfest-Modell (Dog Fleas)	6
1.2	Modellbasierte Einführung	14
1.2.1	Isolierte Kammern	15
1.2.2	Teilchenaustausch zwischen den beiden Teilen	17
1.2.3	Thermisches Gleichgewicht (Energieaustausch)	19
1.2.4	Entropie	27
1.3	Verschiedene Mittelungen	28
1.3.1	Hamiltonsche Bewegungsgleichung	28
1.3.2	Zeitmittel	30
1.3.3	Scharmittelung	31
1.3.4	Wahrscheinlichkeitstheoretische Herleitung	32
1.3.5	Informationstheoretischer Zugang	32
1.3.6	Ergodenhypothese/-theorem	34
1.3.7	Stationarität	35
2	Klassische Statistische Physik	37
2.1	Einführung	37
2.1.1	Was ist ein thermodynamisches System	37
2.1.2	Einige Begriffe und Definitionen	37
2.2	Mikrokanonisches Gleichgewicht	40
2.2.1	Gekoppelte Teilsysteme	43
2.2.2	Ist die statistische Entropie dieselbe wie die thermodynamische?	48
2.2.3	Zweiter Hauptsatz	49
2.2.4	Der Erste Hauptsatz und die Grundrelation der Thermodynamik	51
2.2.5	Attraktivität des Gleichgewichts und Irreversibilität	54
2.3	Kanonische Gesamtheit	55
2.3.1	Wahrscheinlichkeitsdichte	55
2.3.2	Verbindung zur Thermodynamik	59

2.3.3	Virialsatz und Äquipartitionstheorem	67
2.4	Großkanonische Gesamtheit	69
2.4.1	Verbindung zur Thermodynamik	71
3	Wahrscheinlichkeitstheoretischer Zugang	78
3.1	Gibbs/Shannon Entropie	78
3.2	Mikrokanonische Gesamtheit	79
3.2.1	Extremalbedingung	80
3.3	Kanonische Gesamtheit	80
3.3.1	Extremalbedingung	81
3.4	Großkanonische Gesamtheit	82
3.4.1	Extremalbedingung	83
3.5	Grundrelation	83
3.6	Boltzmann H -Funktion	84
3.7	Gibbs Gesamtheit	85
4	Anwendungen	88
4.1	Das ideale Gas klassischer Teilchen	88
4.1.1	Mikrokanonische Gesamtheit	88
4.1.2	Temperatur	90
4.1.3	Gibbs Paradoxon	90
4.1.4	Kanonische Gesamtheit	95
4.1.5	Großkanonische Gesamtheit	100
4.1.6	Geschwindigkeitsverteilung	103
4.1.7	Effusion	106
4.2	Bohr Van-Leuwwen Theorem	111
4.3	Harte Kugeln	111
4.4	Das Ising-Modell	116
5	Quantenstatistik	121
5.1	Einführung	121
5.2	Gesamtheiten	124
5.3	Dritter Hauptsatz	125
5.4	Beispiel: Der Einstein-Festkörper	126
5.4.1	Modell	126
5.4.2	Mikrokanonischen Gesamtheit	126
5.4.3	Kanonische Gesamtheit	130
5.4.4	Innere Energie	131
6	WW-freie identische Quantenteilchen	133
6.1	Unterscheidbare Teilchen	133
6.2	Ununterscheidbare Teilchen	135

6.2.1	Besetzungszahldarstellung	135
6.2.2	Zustandssumme in der großkanonischen Gesamtheit . .	136
6.2.3	Großkanonisches Potential	136
6.2.4	Innere Energie	137
6.2.5	Mittlere Teilchenzahl	139
6.3	Zustandsdichte	140
6.4	Mittlere Besetzungszahl der Einteilchenzustände	141
6.4.1	Fermi-Dirac Verteilung	142
6.4.2	Bose-Einstein Verteilung	143
7	Anwendungen	144
7.1	Das ideale Quantengas	144
7.1.1	Zustandsdichte	144
7.1.2	Großkanonisches Potential	145
7.1.3	Druck	146
7.1.4	Mittlere Teilchenzahl	147
7.1.5	Klassischer Grenzfall	148
7.2	Das ideale Bosegas	149
7.2.1	Bose-Einstein Kondensation (BEC)	149
7.2.2	Großkanonisches Potential	159
7.2.3	Druck	159
7.2.4	Landau-Kriterium	162
7.2.5	Thermodynamische Potentiale	165
7.2.6	Entropie und latente Wärme	169
7.2.7	Ist ^4He ein ideales Bosegas?	175
7.2.8	BEC in lasergekühlten Atomen in einer Magnetfalle . .	177
7.2.9	Warum gibt es BEC nur in Quantensystemen?	181
7.3	Black-Body Radiation	183
7.3.1	Modellsystem	184
7.3.2	Großkanonisches Potential	185
7.3.3	Strahlungsdruck	186
7.3.4	Entropie	186
7.3.5	Spektrales Emissionsvermögen (Planck'sche Strahlungsformel)	187
7.3.6	Innere Energie und mittlere Teilchenzahl	188
A	Ehrenfestmodell	190
A.1	Stationäre Verteilung	190
A.2	Mittlere Zeit bis zum Gleichgewicht	192
B	Sattelpunktsnäherung für $\Gamma(x)$	198

C	Volumen einer d-dimensionalen Kugel	199
D	Konsequenz nicht kommutierender Operatoren bei Ableitungen von Zustandssummen	201
E	Umwandlung von Summen in Integrale	203
F	Zustandsdichten	207
	F.1 Quadratische Dispersion	207
	F.2 Lineare Dispersion	208
G	Quantenmechanische Gammafunktion	209
	G.1 Rekursionsformel für die quantenmechanische Gammafunktion	209
	G.2 Reihenentwicklung für die quantenmechanische Gammafunktion	210
	G.3 Bosonischen Gammafunktion	210
H	Bosonischer Korrekturterm	212
	H.1 Beitrag der höheren Zustände zum Kondensat	212
I	Kompodium	214
	I.1 Thermodynamische Potentiale	214
	I.2 Nützliche Naturkonstanten	215
J	Literaturverzeichnis	216

Kapitel 1

Einleitung

Wenn man das Verhalten **makroskopisch** vieler Teilchen untersucht, stellt man fest, dass es nicht mehr auf die Details und Anfangsbedingungen ankommt. Es stellt sich i.d.R. nach sehr kurzer Zeit ein **thermodynamisches** Gleichgewicht ein, das nur von wenigen makroskopischen Größen, den **Zustandsgrößen/ Zustandsvariablen** abhängt. Die Gesetze und Phänomene der Thermodynamik für makroskopisch viele Teilchen sind andere, als die auf atomarer Ebene. Auf allen Ebenen der Materie gibt es organisierende Prinzipien, die von den mikroskopischen Eigenschaft größtenteils unabhängig sind. Zum Beispiel gilt die Zeitumkehrinvarianz nicht mehr. Die Gesetze der Thermodynamik lassen sich ausgehend von den mikroskopischen Bewegungsgleichungen (klassisch bzw. quantenmechanisch) begründen, unter anderem auch die Irreversibilität. Es ist allerdings nicht nur unmöglich, sondern auch unsinnig, zur Beschreibung thermodynamischer Systeme die Bewegungsgleichungen von 10^{24} Teilchen zu lösen. Am Ende kommt es nur auf gemittelte Größen an, bei denen die Details der einzelnen Teilchen irrelevant sind. Phänomene von komplexen Systemen benötigen zum Teil nur sehr wenig Details der mikroskopischen Ebene. Es wäre ähnlich abwegig, wenn ein Arzt zur Behandlung einer Grippe mit Supercomputern die Schrödingergleichung für den Patienten lösen würde.

Wir werden sehen, dass in klassischen thermodynamischen Systemen von den Newton'schen Bewegungsgleichungen nicht viel übrig bleibt und das makroskopische Verhalten sähe sehr ähnlich aus, wenn die mikroskopischen Gesetze andere wären.

1.1 Einfache Modelle

Um zu sehen, wie thermodynamisches Verhalten, wie Gleichgewichte und Irreversibilität, aus den Newtonschen Bewegungsgleichungen unter Beteiligung makroskopisch vieler Teilchen entsteht, untersuchen wir einfache Modelle.

1.1.1 Ehrenfest-Modell (Dog Fleas)

Wir betrachten zunächst ein (freies) Gas von N Atomen, die untereinander über hard-core Abstoßung wechselwirken. Das Gas befindet sich in einem quaderförmigen Volumen V , das wir gedanklich durch eine senkrechte Wand in zwei Teilquader mit V_1 und V_2 teilen. Die Grenzfläche zwischen den gedachten Teilvolumina nennen wir A . Demnach ist die Ausdehnung senkrecht zur Wand L_1 bzw. L_2 . Diese Richtung definieren wir zur x -Achse.

Wir betrachten ein Atom in V_1 dessen Geschwindigkeit in x -Richtung v_x betragen möge. Um in V_1 einmal von der Wand A zur gegenüberliegenden Quaderwand und zurück zu A zu fliegen benötigt es die Zeit $T_1 = 2L_1/v_x$. Da wir nicht wissen wo es sich gerade auf der x -Achse befindet, ist die Wahrscheinlichkeit, dass es im Zeitfenster dt die gedachte Wand A überquert, gegeben durch

$$dP'_1 = \frac{dt}{T_1} = dt \frac{v_x}{2L_1} = dt \frac{Av_x}{2V_1}$$

Nun befinden sich im Volumen V_1 zur Zeit t insgesamt N_1 Atome mit einer mittleren Geschwindigkeitskomponente v_x in x -Richtung. Gemäß der Summenregel ist somit die Wahrscheinlichkeit, dass in dt irgendein Atom die Wand A überquert

$$dP_1 = N_1 dP'_1 = dt \frac{Av_x N_1}{2V_1} = dt \frac{A\rho_1 v_x}{2}$$

Sie ist also proportional zur momentanen Dichte ρ_1 in V_1 . Für die folgenden Überlegungen schreiben wir diese Wahrscheinlichkeit als

$$dP_1 = N_1 \lambda_1 dt .$$

Entsprechendes gilt natürlich für V_2 . Wenn dt infinitesimal ist, wird es in dt nicht gleichzeitig zwei Atome geben die A überqueren.

Es gibt also in dt nur drei Möglichkeiten:

Prozess	Wahrscheinlichkeit
1) Es fliegt ein Teilchen von V_1 nach V_2 :	$P_1 = dt\lambda_1 N_1$
2) Es fliegt ein Teilchen von V_2 nach V_1 :	$P_2 = dt\lambda_2 N_2$
3) Kein Teilchen überquert die Trennwand:	$P = 1 - dt(\lambda_1 N_1 + \lambda_2 N_2)$

Wir wollen nun die Wahrscheinlichkeiten $P(\mathcal{N}_1^{(t)} = n)$ berechnen, dass sich zur Zeit t , N_1 Teilchen im Volumen V_1 befinden.

Wir ermitteln die gesuchte Wahrscheinlichkeit, indem wir eine Dgl in der Zeit herleiten.

$$P(\mathcal{N}_1^{(t+dt)} = m) = \sum_{n=0}^N P(\mathcal{N}_1^{(t+dt)} = m | \mathcal{N}_1^{(t)} = n) P(\mathcal{N}_1^{(t)} = n). \quad (1.1)$$

In dt gibt es die folgenden Möglichkeiten

$$\begin{aligned} P(\mathcal{N}_1^{(t+dt)} = m | \mathcal{N}_1^{(t)} = n) &= \delta_{m,n-1} \lambda_1 n dt + \delta_{m,n+1} \lambda_2 (N - n) dt \\ &\quad + \delta_{m,n} [1 - \lambda_1 n dt - \lambda_2 (N - n) dt] \\ &= \delta_{n,m+1} \lambda_1 (m + 1) dt \\ &\quad + \delta_{n,m-1} \lambda_2 [N - (m - 1)] dt \\ &\quad + \delta_{m,n} [1 - \lambda_1 m dt - \lambda_2 (N - m) dt]. \end{aligned}$$

Einsetzen in Gleichung (1.8) [\[Seite 16\]](#) liefert

$$\begin{aligned} P(\mathcal{N}_1^{(t+dt)} = m) &= P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m) [1 - \lambda_1 m dt - \lambda_2 (N - m) dt] \\ &\quad + P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m + 1) \lambda_1 (m + 1) dt + P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m - 1) \lambda_2 (N - (m - 1)) dt \\ \frac{d}{dt} P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m) &= P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m) ((\lambda_2 - \lambda_1) m - \lambda_2 N) \\ &\quad + P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m + 1) \lambda_1 (m + 1) + P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m - 1) \lambda_2 [N - (m - 1)]. \end{aligned}$$

Uns interessiert hier nur die stationäre Verteilung $P(\mathcal{N}_1^{(t \rightarrow \infty)} = m)$, deren Herleitung im [Anhang \(A.1\) \[Seite 190\]](#) zu finden ist. Die gesuchte stationäre Verteilung lautet

STATIONÄRE VERTEILUNG DES EHRENFEST-MODELLS

$$P(\mathcal{N}_1^{(t \rightarrow \infty)} = n) = \binom{N}{n} q_1^n q_2^{N-n}$$

$$q_\alpha = \frac{V_\alpha}{V} .$$

Das ist ein sehr interessantes Ergebnis. Es stellt sich eine Binomialverteilung ein, als wenn die N Atome zufällig, mit apriori Wahrscheinlichkeiten entsprechend der Teilvolumina, aufteilen würden.

Aus der bekannten Formel für die mittlere Zahl der Teilchen im Volumen V_1 erhalten wir

MITTELWERTE UND DICHTEN IM GLEICHGEWICHT
--

$$\langle N_1 \rangle = N q_1 = \frac{N V_1}{V} = V_1 \rho$$

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho$$

$$\rho_\alpha := \frac{N_\alpha}{V_\alpha} ; \quad \rho := \frac{N}{V} .$$

Somit stellt sich im Gleichgewicht eine homogene Dichteverteilung ein. Im stationären Zustand, ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen V_1 in dt verlässt $P_- = dt A \rho_1 v_x / 2 = dt A \rho v_x / 2 = P_+$, genauso groß wie die Wahrscheinlichkeit, dass eines hinzu kommt (Gleichgewicht!). Diese Situation nennt man **Detailed Balance**. Im Gleichgewicht ist die Wahrscheinlichkeit, dass in dt ein Teilchen die Seite wechselt (egal von wo nach wo) gegeben durch

FLUKTUATIONSWAHRSCHEINLICHKEIT
$dP = dt A \rho v_x = dt \frac{N v_x}{L_x} . \quad (1.2)$

Ein weiteres wichtiges Ergebnis betrifft die relative Ungenauigkeit des Mittelwertes bei makroskopischen Systemen

RELATIVE UNGENAUIGKEIT DES MITTELWERTES
$\frac{\Delta N_1}{\langle N_1 \rangle} = \sqrt{\frac{q_2}{q_1 N}} = O(10^{-12}) ; \quad \text{für } 10^{24} \text{ Atome .}$

Das bedeutet, das makroskopische System strebt eine stationärer Verteilung an, bei der die Zustandsvariablen **scharfe Werte annehmen**. Der dritte und wichtigste Punkt den wir anhand dieses Modells kennengelernt haben, ist die Tatsache, dass im Gleichgewicht derjenige Zustand vorliegt, der die größte Wahrscheinlichkeit hat oder bei gleichen a-priori Wahrscheinlichkeiten ist es der Zustand mit maximaler Zahl an Mikrozuständen.

Bei insgesamt N Teilchen ist die Zahl der Mikrozustände durch den Binomialfaktor gegeben. Das Maximum liegt bei $N_1 = N/2$. Das wäre die mittlere Teilchenzahl bei gleichen a-priori Wahrscheinlichkeiten $q_\alpha = 1/2$.

GLEICHGEWICHT
maximale Wahrscheinlichkeit der Mikrozustände

Zeit bis zu signifikanten Abweichungen

Wir wollen uns nun überlegen, wie lange es dauert bis das System, das sich bereits im Gleichgewicht befindet, wieder signifikant ($\Delta N_1 = r$) hiervon abweicht. Die mittlere kinetische Energie beträgt $k_B T$, und damit ist die typische Geschwindigkeit $\vec{v}^2 = 2k_B T/m$.

Bei Zimmertemperatur haben wir $k_B T = 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 J = 4.14 \cdot 10^{-21} J$. Die Masse eines Protons ist $m_p = 1.67 \cdot 10^{-27} kg$ und die mittlere thermische Geschwindigkeit für Atome mit der Massenzahl A ist dann

THERMISCHE GESCHWINDIGKEIT
$v_x = \sqrt{\frac{2 \cdot 4.14 \cdot 10^{-21} m}{A \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} sec}} = \frac{2.23 \cdot 10^3 m}{\sqrt{A} sec} .$

Das ist für Luftmoleküle mit $A \approx 29$ nahe der Schallgeschwindigkeit. Da wir nur an der Größenordnung interessiert sind, betrachten wir den Spezialfall $V_1 = V_2$ und behandeln nur Abweichungen, die noch immer so klein sind, dass während des gesamten Zeitverlaufs, die Teilchen mit gleicher Wahrscheinlichkeit, zwischen den Teilsystem hin und her wechseln.

Wir haben es also mit einem Random-Walk zu tun, bei dem mit der Wahrscheinlichkeit dP aus Gleichung (1.2) [Seite 9] ein Teilchen die Seite wechselt. Das geschieht mit gleicher Wahrscheinlichkeit ($P = 1/2$) von links nach recht oder umgekehrt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte, das kein Ereignis stattfindet, ist demnach $q = 1 - dP$.

Wir wollen nun berechnen, wie viele Schritte nötig sind, bis der Walker, der bei $\Delta N = 0$ startet, das erste mal entweder $\Delta N = r$ oder $\Delta N = -r$ erreicht hat. Das ist äquivalent zu einem Random Walk, der auf den ganzen Zahlen $0, 2, \dots, 2r$ stattfindet. Er beginnt bei r und endet, sobald er das erste Mal die Position 0 oder $2r$ erreicht hat. Eine sehr ausführliche Behandlung solcher Random Walks findet man im Buch von Wolfgang Wöss, **Denumerable Markov Chains**. Wir wollen uns hier mit der einfachsten Variante begnügen und uns überlegen, wie lange es im Mittel dauert bis der Walker das erste Mal eine der beiden Enden erreicht. In der Literatur heißt das Problem: **random walk /markov chain with absorbing walls**.

Wir definieren hierzu die mittlere Laufzeit E_n , die besagt, wie lange es im Mittel dauert, bis der Walker eine der beiden Grenzen das erste Mal erreicht.

Es gibt zwei Randbedingungen

$$E_0 = E_{2r} = 0, \quad (1.3)$$

die gelten, da in beiden Fällen das Ziel bereits erreicht ist, und keine weiteren Schritte nötig sind.

Wir betrachten den ersten Schritt:

- Mit Wahrscheinlichkeit $q = 1 - dP$ ändert sich nichts, dann ist nach dem ersten Schritt die mittlere Laufzeit immer noch E_n .
- Mit Wahrscheinlichkeit $dP' = \frac{dP}{2}$ hüpft der Walker nach links und die verbleibende mittlere Laufzeit ist E_{n-1} .
- Mit Wahrscheinlichkeit $dP' = \frac{dP}{2}$ hüpft der Walker nach rechts und die verbleibende mittlere Laufzeit ist E_{n+1} .

Als gilt

$$E_n = \left[(1 - dP)E_n + \frac{dP}{2}E_{n-1} + \frac{dP}{2}E_{n+1} \right] + 1.$$

Die Terme in der eckigen Klammer geben an, wie lange die mittlere Laufzeit nach dem ersten Schritt dauert. Hinzu kommt das Zeitinkrement für den ersten Schritt. Diese Gleichung kann vereinfacht werden zu

$$\begin{aligned} \underbrace{(dP \cdot E_n)}_{:=D_n} &= \frac{1}{2}(dP \cdot E_{n-1}) + \frac{1}{2}(dP \cdot E_{n+1}) + 1 \\ \Rightarrow -2 &= D_{n+1} + D_{n-1} - 2D_n. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Das ist die Gleichung, bei der die **Wartezeiten** eliminiert wurden, und in jedem Zeitschritt ein Hüpfprozess stattfindet. Diese Differenzgleichung entspricht der diskretisierten Form der Dgl

$$D''(x) = -2.$$

Die Lösung hiervon lautet $a + b x - x^2$. Wir zeigen, dass der Ansatz

$$D_n = a + b n - n^2$$

auch die Gleichung (1.4) [\[Seite 11\]](#) erfüllt

$$\begin{aligned} a + b(n+1) - (n+1)^2 + a + b(n-1) - (n-1)^2 - 2(a + bn - n^2) \\ &= -(n+1)^2 - (n-1)^2 + 2n^2 \\ &= -(n^2 + 2n + 1 + n^2 - 2n + 1 - 2n^2) \\ &= -2. \end{aligned}$$

Zur Erfüllung der Randbedingungen Gleichung (1.3) [Seite 11] benötigen wir noch

$$\begin{aligned} a + b \cdot 0 - 0^2 &= 0 ; & \Rightarrow & a = 0 \\ b \cdot 2r - (2r)^2 &= 0 ; & \Rightarrow & b = 2r . \end{aligned}$$

Damit ist die gesuchte Anzahl der Schritte

$$D_{n=r} = br - r^2 = 2r^2 - r^2 = r^2 .$$

Ein Random Walk benötigt als im Mittel r^2 Schritte, um eine Distanz r zurückzulegen.

Wenn wir noch die Wartezeiten berücksichtigen, erhalten wir

$$E_r = \frac{D_r}{dP} = \frac{r^2 L_x}{dt N v_x} .$$

Wir sehen, dass die Zahl der Schritte mit dt divergiert. Aber die mittlere Zeit $\langle t \rangle := E_r dt$ ist endlich

MITTLERE ZEIT FÜR EINE FLUKTUATION $\Delta N = \varepsilon N$

$$\langle t \rangle = \frac{\varepsilon^2 N^2 L_x}{N v_x} = \frac{\varepsilon^2 N L_x \sqrt{A} \text{ sec}}{2.23 \cdot 10^3 \text{ m}}$$

Wir betrachten einen Liter Wasser ($A = 18$, $L_x = 10 \text{ cm}$, $N = 10^{27}$) und eine relative Teilchenzahlfuktuation von $= 10^{-6}$. Dann erhalten wir

$$\langle t \rangle = \frac{10^{-12} \cdot 10^{27} \cdot 10 \cdot \sqrt{18}}{2.23 \cdot 10^5} \text{ sec} = 1.9 \cdot 10^{10} \text{ sec} .$$

Ein Jahr hat $a = 366 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ sec} = 3.2 \cdot 10^7 \text{ sec}$, bzw $1 \text{ sec} = 3.16 \cdot 10^{-8} a$, und somit dauert es

$$\langle t \rangle = 1.9 \cdot 3.2 \cdot 10^2 a = 610 a ,$$

bis eine Fluktuation auftritt. Wir wollen noch einmal betonen, dass wir die dichte-abhängige treibende Kraft in Richtung Gleichgewicht vernachlässigt haben¹. Mit diesen Termen würde es noch länger dauern! Das heißt, wir werden solche Fluktuationen nie beobachten. Das ist einer der Gründe für die Stabilität und Universalität der thermischen Gleichgewichts.

¹Änderungen $\Delta N_1 = \pm 1$ waren gleichwahrscheinlich.

Mittlere Zeit bis zur stationären Verteilung

Wir haben also gezeigt, dass ein makroskopisches System nicht mehr aus dem Gleichgewicht herauskommt und dass Fluktuationen vernachlässigbar klein sind.

Wir wollen nun noch überlegen, wie lange es dauert, bis der Gleichgewichtszustand, ausgehend von einem beliebigen Anfangszustand erreicht wird. Wenn das auch so exorbitant lange dauert, gäbe es eigentlich keine Gleichgewichtsthermodynamik. Als Ausgangskonfiguration wählen wir diejenige, die am weitesten vom Gleichgewicht entfernt ist, nämlich alle Atome befinden sich im Teilvolumen 1.

Ähnlich wie zuvor bei den Fluktuationen, bestimmen wir die mittlere Anzahl der Schritte, die nötig ist, um ausgehend vom Zustand $N_1 = 0$ das erste Mal den Zustand $N_1 = N/2$ zu erreichen. Wir gehen davon aus, dass wir insgesamt N Teilchen im System haben.

Wir definieren die mittlere Laufzeit E_n , die besagt, wie lange es im Mittel dauert, bis die Verteilung von $N_1 = n$ zur Verteilung mit $N_1 = N/2$ gelangt. Wir haben hier allerdings andere Randbedingungen

$$E_{n=N/2} = 0 .$$

Wir betrachten wieder den ersten Schritt:

- Mit Wahrscheinlichkeit $r = 1 - dP$ ändert sich nichts, dann ist nach dem ersten Schritt die mittlere Laufzeit immer noch E_n .
- Mit Wahrscheinlichkeit $\frac{n}{N} dP$ hüpft ein Teilchen von V_1 nach V_2 , d.h. es befinden sich nun nur noch $n - 1$ Teilchen in V_1 und die mittlere Laufzeit ist somit E_{n-1} .
- Mit Wahrscheinlichkeit $(1 - \frac{n}{N}) dP$ ein Teilchen zu N_1 hinzu und die mittlere Laufzeit ist danach E_{n+1} .

Wir erhalten die Bilanz nach dem ersten Schritt

$$E_n = \left[(1 - dP) E_n + dP \frac{n}{N} E_{n-1} + dP \left(1 - \frac{n}{N}\right) E_{n+1} \right] + 1$$

$$(dP E_n) = \frac{n}{N} (dP E_{n-1}) + \left(1 - \frac{n}{N}\right) (dP E_{n+1}) + 1 .$$

Wir führen wieder $D_n := dP E_n$ ein und erhalten nun hierfür

$$D_n = \frac{n}{N} D_{n-1} + \left(1 - \frac{n}{N}\right) D_{n+1} + 1 . \quad (1.5)$$

D_n ist wieder die mittlere Laufzeit wenn $dP = 1$ (bzw. $r = 0$), jeder Schritt also mit einem Hüpfprozess verbunden ist. Das Ergebnis wird im [Anhang \(A.2\)](#) [\[Seite 192\]](#) hergeleitet. Die Lösung hierzu lautet

$$\begin{aligned} D_0 &= \frac{N}{4} \ln(N) \\ \langle t \rangle &= dt E_0 \stackrel{(1.2)}{=} \frac{L_x D_0}{N v_x} \\ &= \frac{L_x N \ln(N)}{4 N v_x} = \frac{L_x \ln(N)}{4 v_x}. \end{aligned}$$

MITTLERE ZEIT BIS ZUM GLEICHGEWICHT
$\langle t \rangle = \frac{t_x \ln(N)}{4}$ $t_x := \frac{L_x}{v_x}.$

Die Größe t_x ist die Zeit, die ein Atom bei der mittleren thermischen Geschwindigkeit v_x benötigt, die Länge L_x des Volumen zurückzulegen. Nehmen wir wieder Wassermoleküle in einem Würfel mit der Kantenlänge $L_x = 10\text{cm}$, dann ist diese Zeit

$$t_x = \frac{10 \cdot \sqrt{18}}{2.23 \cdot 10^5} \text{ sec} = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ sec}.$$

1.2 Modellbasierte Einführung in die Statistische Physik

Wir wollen nun weitere Merkmale der Gleichgewichtsthermodynamik kennenlernen. Dazu betrachten wir ein weiteres einfaches Modell, das hierzu besonders geeignet ist. In einem Volumen der Größe V befinden sich N freie klassische nicht wechselwirkende Teilchen. Das Volumen sei, so wie in [Abbildung 1.1](#) dargestellt, gedanklich durch eine Trennwand A in zwei Kammern V_o und V_u aufgeteilt. Ein Mikrozustand besteht in der genauen Orts- und Geschwindigkeitsangabe der einzelnen Teilchen. Zu Beginn seien die Ge-

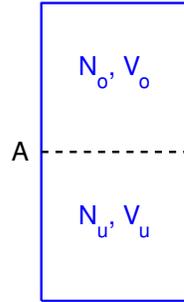


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Modellsystems.

schwindigkeiten zufällig verteilt.² Hinzu kommt die Unkenntnis der exakten Werte der Anfangsbedingungen. Obwohl die Bewegung der Teilchen den Gesetzen der Newton'schen Mechanik gehorcht, ist somit die Verteilung der Teilchen auf die Elementarvolumina zufällig: kleine, für uns nicht wahrnehmbare Änderungen in den Anfangsbedingungen, führen zu signifikanten Änderungen in den resultierenden Mikrozuständen.

Wir wollen nun den Ortsraum in kleine Teilvolumina (Voxel) unterteilen. Volumen V_o hat M_o solcher Voxel und V_u hat M_u . In Summe gibt es $M = M_o + M_u$ Voxel. Wir wollen nun das Modell weiter vereinfachen. Die Dynamik soll dazu führen, dass die Teilchen zu verschiedenen Zeiten stochastisch auf die M Voxel verteilt werden und in jedem kann sich nur ein Teilchen befinden (Also doch noch eine Art Hard-Core-Wechselwirkung). Wenn ein Teilchen zufällig mit konstanter Geschwindigkeit durch das Volumen V fliegt ist die a priori Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in einem Elementarvolumen anzutreffen, proportional zu seiner Größe. Der Einfachheit halber seien alle Volumina gleich groß. Ein Mikrozustand besteht nun in der Angabe, in welchen Voxeln sich die Teilchen befinden. Wir nehmen nun für unser Modell an, dass wir an einer makroskopischen Messgröße interessiert sind, die nur unterscheidet, wie viele Teilchen sich in den beiden Kammern V_o und V_u befinden, weil dort z.B. unterschiedliche elektrische / magnetische Felder vorliegen. Damit ist unser Modell definiert.

1.2.1 Isolierte Kammern

Wir betrachten zunächst die beiden Kammern V_u und V_o von einander isoliert, d.h. die Trennwand ist undurchdringlich. Wenn sich N_ν Teilchen im Volumen V_ν mit M_ν Voxeln befinden ($\nu \in \{o, u\}$), dann ist die Zahl der

²Bei wechselwirkenden Teilchen ergibt sich das durch die Stöße untereinander und mit den Wänden.

damit kompatiblen Mikrozustände

$$L_{N_\nu|M_\nu} := \binom{M_\nu}{N_\nu} = \frac{M_\nu!}{(M_\nu - N_\nu)!N_\nu!} .$$

Da sowohl M_ν als auch N_ν in thermodynamischen System makroskopisch (Ordnung 10^{24} oder größer) sind, können wir getrost String Näherung $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$ verwenden. Für die Binomialfaktoren heißt dass

$$\ln(L_{N_\nu|M_\nu}) \approx M_\nu \ln(M_\nu) - M_\nu - N_\nu \ln(N_\nu) + N_\nu \quad (1.6)$$

$$\begin{aligned} & - (M_\nu - N_\nu) \ln(M_\nu - N_\nu) + M_\nu - N_\nu \\ & = M_\nu \ln(M_\nu) - N_\nu \ln(N_\nu) - (M_\nu - N_\nu) \ln(M_\nu - N_\nu) . \end{aligned} \quad (1.7)$$

Nun gilt zusätzlich $M_\nu \gg N_\nu$. Im klassischen Fall ist die Unterteilung sowieso künstlich und die Voxelgröße ist infinitesimal klein. Aber auch in quantenmechanischen Systemen ist die Voxelgröße im Phasenraum sehr klein (sie ist durch h^3 gegeben), so dass wir von $M_\nu \gg N_\nu$ ausgehen können. Damit vereinfacht sich das Ergebnis weiter

$$\begin{aligned} \ln(L_{N_\nu|M_\nu}) &= M_\nu \ln(M_\nu) - M_\nu - N_\nu \ln(N_\nu) - (M_\nu - N_\nu) \left[\ln(M_\nu) - \frac{N_\nu}{M_\nu} \right] \\ &= M_\nu \ln(M_\nu) - N_\nu \ln(N_\nu) - M_\nu \ln(M_\nu) + N_\nu \ln(M_\nu) + N_\nu - N_\nu \frac{N_\nu}{M_\nu} \\ &= -N_\nu \left[\ln\left(\frac{N_\nu}{M_\nu}\right) - 1 + \frac{N_\nu}{M_\nu} \right] \end{aligned}$$

Der letzte Term ist proportional zu N/M und somit vernachlässigbar im Vergleich zu den anderen Termen. Die apriori Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen im Volumen V_ν landet ist

$$q_\nu^0 := \frac{M_\nu}{M}$$

Wir definieren zusätzlich die aposteriori Einzelwahrscheinlichkeit für das Volumen ν als

$$q_\nu := \frac{N_\nu}{N} .$$

Daraus folgt

$$\mathcal{S}_\nu(N_\nu) := \ln(L_{N_\nu|M_\nu}) = -N q_\nu \left[\ln\left(\frac{q_\nu}{q_\nu^0}\right) - 1 \right] \quad (1.8)$$

$$= -N_\nu \left[\ln\left(\frac{N_\nu}{N_\nu^0}\right) - 1 \right] \quad (1.9)$$

$$N_\nu^0 := q_\nu^0 N . \quad (1.10)$$

Die rechte Seite von Gleichung (1.8) [\[Seite 16\]](#) bzw. Gleichung (1.9) [\[Seite 16\]](#) entspricht der relativen Entropie, die wir auch wieder in den Teilchenzahlen ausgedrückt haben.

1.2.2 Teilchenaustausch zwischen den beiden Teilen

Wir wollen nun die Trennwand A zwischen den Kammern herausnehmen, so dass die Teilchen ungehindert die Kammern wechseln können. Das ist ein embryonales Modell für eine großkanonische Gesamtheit. Die Gesamtzahl der Teilchen ist dabei nach wie vor erhalten $N = N_o + N_u$. Die Zahl der Mikrozustände zu festem N_o und N_u lautet

$$\Gamma(N_o, N_u) := L_{N_o, N_u | M_o, M_u} = L_{N_o | M_o} L_{N_u | M_u} ,$$

da jeder Mikrozustand von Teilsystem V_o mit jedem von V_u gepaart werden kann. Wir können nun die Gesamtzahl der Teilchen aber beliebig auf N_ν verteilen, solange $N = N_o + N_u$ erfüllt ist. Die Zahl der Mikrozustände des Gesamtsystems $\Gamma(N)$ ist demnach

$$\Gamma(N) = \sum_{N_o=0}^N L_{N_o | M_o} L_{N_u(N_o) | M_u}$$

$$N_u(N_o) := N - N_o .$$

Wir betrachten zunächst einen der Summanden und definieren

$$\mathcal{S}_{12}(N_o, N_u) := \ln(L_{N_o | M_1} L_{N_u | M_2}) = \sum_{\nu \in \{u, o\}} \ln(L_{N_\nu | M_\nu}) = \sum_{\nu \in \{u, o\}} \mathcal{S}_\nu(N_\nu)$$
(1.11)

Da die beteiligten Zahlen alle makroskopisch groß sind, können wir die sogenannte Sattelpunktsnäherung verwenden, die in [Anhang \(B\) \[Seite 198\]](#) erläutert ist. Dazu entwickeln wir $\mathcal{S}_{12}(N_o, N_u(N_o))$ um sein Maximum in N_o bis zu quadratischer Ordnung in der Abweichung vom Maximum. Zunächst suchen wir das Maximum als Funktion von N_o . Das Maximum bestimmen wir wie üblich aus der Nullstelle der Ableitung. Unter Berücksichtigung von $\frac{dN_u(N_o)}{dN_o} = -1$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{S}(N_o, N_u(N_o))}{dN_o} &= \frac{\partial \mathcal{S}(N_o, N_u(N_o))}{\partial N_o} - \frac{\partial \mathcal{S}(N_o, N_u(N_o))}{\partial N_u} \\ &= -\ln\left(\frac{N_o}{N_o^0}\right) + \ln\left(\frac{N_u}{N_u^0}\right) \stackrel{!}{=} 0 \\ \frac{N_o}{N_o^0} &= \frac{N_u}{N_u^0} = c . \end{aligned}$$
(1.12)

Daraus folgt zusammen mit der Bedingung $N_o + N_u = N$

$$\begin{aligned} N_\nu &= c \cdot N_\nu^0 \\ N &= \sum N_\nu = c \sum N_\nu^0 = c \cdot N \\ \Rightarrow \quad c &= 1 \end{aligned}$$

bzw.

$$N_\nu = N_\nu^0 = N \frac{M_\nu}{M}; \quad \Rightarrow \quad \frac{N_\nu}{M_\nu} = \frac{N}{M}$$

Das heißt, die Gleichgewichtskonfiguration entspricht dem Fall gleicher Dichten in beiden Kammern. Gleichzeitig erkennen wir, dass

$$\frac{\partial S_o(N_o, N_u)}{\partial N_o} = \frac{\partial S_u(N_o, N_u)}{\partial N_u}.$$

Der Ausdruck $\tilde{\mu} := \frac{\partial S(N_o, N_u)}{\partial N_\nu}$ ist offenbar eine Gleichgewichtsgröße. Sie besagt, dass sich, bei Änderung der Teilchenzahl um dN , die Entropie um $\tilde{\mu}dN$ ändert und dies ist identisch auf beiden Seiten. Die Größe $\tilde{\mu}$ ist proportional zum chemischen Potential. Als Resultat erhalten wir, dass sich gleiche Dichten in beiden Kammern einstellen, wenn sich das System im Makrozustand mit den meisten Mikrozuständen befindet.

Wir machen nun mit der Sattelpunktsnäherung weiter. Dazu benötigen wir noch die zweite Ableitung von S an der Stelle des Maximums. Wir verwenden hierfür die erste Ableitung aus Gleichung (1.12) [\[Seite 17\]](#)

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \mathcal{S}(N_o, N_u(N_o))}{dN_o^2} &= \frac{d}{dN_o} \left(-\ln \left(\frac{N_o}{N_o^0} \right) + \ln \left(\frac{N_u}{N_u^0} \right) \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial N_o} \ln \left(\frac{N_o}{N_o^0} \right) + \frac{\partial}{\partial N_u} \ln \left(\frac{N_u}{N_u^0} \right) \left(\frac{dN_u}{dN_o} \right) \\ &= -\frac{1}{N_o} - \frac{1}{N_u} = -\frac{N_o + N_u}{N_o N_u} = -\frac{N}{N_o N_u} \end{aligned}$$

Wir benötigen diese Ableitung an der Stelle des Maximums $N_\nu = N_\nu^0$. Damit liefert die Sattelpunktsnäherung der Summanden

$$L_{N_o|M_o} L_{N_u|M_u} = L_{N_o^0|M_o} L_{N_u^0|M_u} e^{-\frac{N}{2N_u^0 N_o^0} (N_o - N_o^0)^2}.$$

Die relative Unsicherheit in der makroskopischen Größe N_o ist demnach

$$\varepsilon_{\text{rel}} := \frac{\sigma_{N_o}}{N_o^0} = \sqrt{\frac{2\pi N_o^0 N_u^0}{N(N_o^0)^2}} = \sqrt{\frac{2\pi N_u^0}{N_o^0 N}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Die relative Unsicherheit ist für makroskopische Systeme wieder kleiner als 10^{-12} . Das bedeutet von allen Summanden tragen nur sehr wenige in der Nachbarschaft des wahrscheinlichsten Wertes von N_o bei. Wir führen nun die Summe in der Sattelpunktsnäherung durch. Dazu wandeln wir die Summe in

ein Integral um, da die Inkremente von 1 bei makroskopischen N_o infinitesimal klein werden. Da der Integrand extrem scharf gepeakt ist, können wir das Integral auch über die gesamte reelle Achse erstrecken.

$$\begin{aligned}\Gamma(N) &= L_{N_o^0|M_o} L_{N_u^0|M_u} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(N_o - N_o^0)^2} dN_o \\ &= L_{N_o^0|M_o} L_{N_u^0|M_u} \sqrt{2\pi q_o^0 q_u^0 / N} .\end{aligned}$$

Damit ist die Entropie des Gesamtsystems

$$\mathcal{S}(N) := \ln(\Gamma(N)) = S_1(N_o^0) + S_2(N_u^0) + \frac{1}{2} \ln(2\pi q_o^0 q_u^0) - \frac{\ln(N)}{2} .$$

Da S_ν proportional zu N ist, sind die letzten beiden Terme von der Ordnung $\frac{\ln(N)}{N}$ und somit vernachlässigbar in makroskopischen Systemen. Es gilt also

$$\mathcal{S}(N) := S_o(N_o^0) + S_u(N_u^0) .$$

Das ist die **Extensivität** der Entropie.

Weiter gilt

$$\begin{aligned}\frac{d\mathcal{S}(N)}{dN} &= \frac{dS_o(N_o)}{dN_o} \Big|_{N_o=N_o^0} \frac{dN_o^0}{dN} + \frac{dS_u(N_u)}{dN_u} \Big|_{N_u=N_u^0} \frac{dN_u^0}{dN} \\ &= \tilde{\mu} q_o^0 + \tilde{\mu} q_u^0 = \tilde{\mu} .\end{aligned}$$

Damit sehen wir, dass die Definition konsistent ist. Das chemische Potential des Gesamtsystems ist identisch mit dem der beiden Teilsysteme. Wir berechnen nun hiermit, wie eingangs erwähnt, als makroskopische Modell-Messgröße z.B. die Energie, die im Volumen V_o den Wert E_o und in V_u den Wert Null haben soll (Energienullpunkt!). Damit ist die Energie $E = E_o N_o$. Wenn wir die Energie in Einheiten von E_o angeben. Dann ist die mittlere Energie $\langle E \rangle = \langle N_o \rangle$ und die Varianz ist die von N_o . Somit ist die makroskopische Größe mit einer relativen Genauigkeit von $1/\sqrt{N}$ festgelegt.

Ein wichtiges Ergebnis der hier durchgeführten Überlegungen ist auch, dass sich wieder mit vernachlässigbar kleinen Unsicherheiten derjenige Makrozustand einstellt (die Summe dominiert), der die größte Zahl an Mikrozuständen aufweist.

1.2.3 Thermisches Gleichgewicht (Energieaustausch)

Wir wollen nun das Modell so erweitern, dass wir damit untersuchen können, was passiert, wenn zwei zuvor isolierte Systeme $\Sigma^{(1)}$ und $\Sigma^{(2)}$ in thermischen Kontakt gebracht werden.

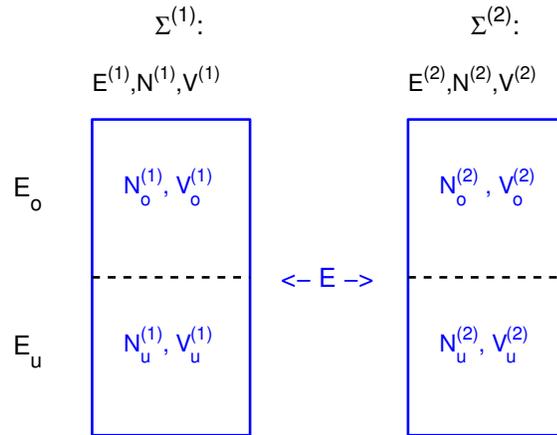


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Modellsystems.

Das System $\Sigma^{(i)}$ habe das Volumen

$$V^{(i)} = V_u^{(i)} + V_o^{(i)}$$

und die Teilchenzahl

$$N^{(i)} = N_u^{(i)} + N_o^{(i)} .$$

Diese Werte sollen beim thermischen Kontakt, den wir nun zwischen den beiden System herstellen, erhalten bleiben. Das gilt nicht für die Energien $E^{(1)}$ und $E^{(2)}$, die die beiden Systeme vor dem Kontakt besitzen. Diese Energien müssen nicht unbedingt den Werten entsprechen, die bei den isolierten Systemen jeweils den maximalen Zahlen an Mikrozuständen entsprechen, da wir die Systeme experimentell passend präparieren. Da die beiden Systeme zunächst isoliert sind, behalten sie dann auch ihre Energie bei.

Nun bringen wir beide Systeme in Kontakt, so dass sie Energie austauschen können. Wie gesagt, bleiben die Teilchenzahlen und Volumina der beiden Systeme hierbei unverändert. Allerdings können sich die Energien $E^{(i)}$ ändern. Jedoch soll auch das neue Gesamtsystem gegenüber dem Rest der Welt isoliert sein, so dass die Gesamtenergie erhalten bleibt

$$E = E^{(1)} + E^{(2)} .$$

Dieser Energieaustausch wird dadurch erreicht, dass sich innerhalb der beiden Systeme die Aufteilung der Teilchenzahlen auf der beiden Kammern ändern ³

³Wir werden sehen, dass wieder der Makrozustand mit maximaler Anzahl von Mikrozuständen (maximale Wahrscheinlichkeit) realisiert werden wird.

Das heißt, die Teilchenzahlen in den Kammern $N_\nu^{(i)}$ sind nun variabel, jedoch unter den Nebenbedingungen:

$$N^{(i)} = N_u^{(i)} + N_o^{(i)} ; \quad \text{für } i = 1, 2 . \quad (1.13)$$

Die Volumina der Kammern sind jedoch fix. Die Teilchenzahlen der Teilvolumina von vorher N_ν gehen über in die bedingten Teilchenzahlen $N_{\nu|i}$ für die beiden System $\Sigma^{(i)}$. Die Gesamtteilchenzahl N des Einzelsystems wird nun zur Teilchenzahlen N^i des Systems i .

Uns interessiert nun die Zahl der Mikrozustände des Gesamtsystems zum Makrozustand (Zustandvariable) $N_o = N_o^{(1)} + N_o^{(2)}$. Wir bestimmen die Zahl der Mikrozustände mithilfe der Marginalisierungsregel

$$\Gamma(N_o) = \sum_{N_o^{(1)}=0}^{N_o} \Gamma(N_o^{(1)}) \Gamma(N_o^{(2)}(N_o^{(1)})) \quad (1.14)$$

$$N_o^{(2)}(N_o^{(1)}) := N_o - N_o^{(1)} .$$

Wir vereinfachen zunächst die Summanden auf ähnliche Weise mit der Sattelpunktsnäherung, wie wir es für ein einzelnes System getan haben, und verwenden hierzu Gleichung (1.11) [\[Seite 17\]](#)

$$\mathcal{S} := \ln \left(\Gamma(N_o^{(1)}) \Gamma(N_o^{(2)}(N_o^{(1)})) \right) = \sum_{i=1}^2 \ln \left(\Gamma(N_o^{(i)}) \right)$$

$$\stackrel{(1.11)}{=} \sum_i \sum_\nu \mathcal{S}_\nu^{(i)}(N_\nu^{(i)})$$

Man beachte, dass für die Teilchenzahlargumente die Zwangsbedingungen Gleichung (1.13) [\[Seite 21\]](#) zu erfüllen sind. Für die einzelnen Summanden verwenden wir nun Gleichung (1.9) [\[Seite 16\]](#) und erhalten

$$\mathcal{S} = \sum_i \underbrace{\left\{ - \sum_{\nu \in \{o,u\}} N_\nu^{(i)} \left[\ln \left(\frac{N_\nu^{(i)}}{N_\nu^{0(i)}} \right) - 1 \right] \right\}}_{\mathcal{S}_i} \quad (1.15)$$

$$= \mathcal{S}_1(N_o^{(1)}, N_u^{(1)}(N_o^{(1)})) + \mathcal{S}_2(N_o^{(2)}, N_u^{(2)}(N_o^{(2)})) \quad (1.16)$$

$$\text{mit: } N_u^{(i)}(N_o^{(i)}) = N^{(i)} - N_o^{(i)} . \quad (1.17)$$

Wir stellen zunächst fest, dass $\mathcal{S} = \mathcal{S}(N_o^{(1)}, N_u^{(1)}, N_o^{(2)}, N_u^{(2)})$ eine Funktion der Teilchenzahlen für die vier Kammern ist. Allerdings ist nur eine dieser Teilchenzahlen frei wählbar, alle anderen sind durch die Zwangsbedingungen

davon abhängig

$$\begin{aligned}
 N_o^{(1)} + N_o^{(2)} = N_o &\Rightarrow N_o^{(2)} = N_o - N_o^{(1)} \quad (\text{Energieerhaltung}) \\
 N_o^{(i)} + N_u^{(i)} = N^{(i)} &\quad (\text{Teilchenzahlerhaltung}) \Rightarrow \\
 N_u^{(i)} &= N^{(i)} - N_o^{(i)} \\
 N_u^{(2)} &= N^{(2)} - N_o^{(2)} = N^{(2)} - N_o + N_o^{(1)} \\
 N_u^{(1)} &= N^{(1)} - N_u^{(2)} = N^{(1)} - N^{(2)} + N_o - N_o^{(1)} .
 \end{aligned}$$

Somit ist $N_o^{(1)}$ die einzige unabhängige Variable. Wir fassen das Ergebnis zusammen

TEICHENZAHLN	
vorgegebene Variable :	$N_o, N^{(1)}, N^{(2)}$
unabhängige Variable :	$N_o^{(1)}$
abhängige Variable :	
	$N_o^{(2)} = N_o - N_o^{(1)}$
	$N_u^{(1)} = N^{(1)} - N^{(2)} + N_o - N_o^{(1)}$
	$N_u^{(2)} = N^{(2)} - N_o + N_o^{(1)}$
	(1.18)
	$\frac{dN_u^{(1)}}{dN_o^{(1)}} = -1$
	$\frac{dN_o^{(2)}}{dN_o^{(1)}} = -1$
	$\frac{dN_u^{(2)}}{dN_o^{(1)}} = 1 .$

Wir suchen wieder den Wert der unabhängigen Zustandsvariablen ($N_o^{(1)}$) für den die Zahl der Mikrozustände (also \mathcal{S}) maximal wird. Dazu benötigen wir

die Nullstelle der Ableitung von \mathcal{S} nach $N_o^{(1)}$

$$\frac{d\mathcal{S}}{dN_o^{(1)}} = \frac{d\mathcal{S}^{(1)}}{dN_o^{(1)}} + \frac{d\mathcal{S}^{(2)}}{dN_o^{(1)}} = \frac{d\mathcal{S}^{(1)}}{dN_o^{(1)}} + \frac{d\mathcal{S}^{(2)}}{dN_o^{(2)}} \underbrace{\frac{dN_o^{(2)}}{dN_o^{(1)}}}_{-1} \quad (1.19)$$

$$= \frac{d\mathcal{S}^{(1)}}{dN_o^{(1)}} - \frac{d\mathcal{S}^{(2)}}{dN_o^{(2)}} \stackrel{!}{=} 0 \quad (1.20)$$

Damit haben wir eine neue Gleichgewichtsgröße, die in beiden Systemen denselben Wert annimmt. Wenn wir berücksichtigen, dass die Energie im System $\Sigma^{(i)}$ durch $E^{(i)} = E_o N_o^{(i)}$ gegeben ist, wobei E_o die vorgegebene Energieeinheit ist, dann gilt im Gleichgewicht (dort wo die Zahl der Mikrozustände maximal ist)

THERMISCHES GLEICHGEWICHT UND TEMPERATUR
$\frac{d\mathcal{S}^{(1)}}{dE^{(1)}} = \frac{d\mathcal{S}^{(2)}}{dE^{(2)}} =: \frac{1}{k_B T} \quad (1.21)$

Diese Formel entspricht auch gleichzeitig die statistische Definition der Temperatur. Wir formen die Ableitungen in Gleichung (1.20) [\[Seite 23\]](#) weiter um

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{S}^{(i)}}{dN_o^{(i)}} &= \frac{d\mathcal{S}^{(i)}(N_o^{(i)}, N_u^{(i)}(N_o^{(i)}))}{dN_o^{(i)}} \\ &= \frac{\partial \mathcal{S}^{(i)}}{\partial N_o^{(i)}} + \frac{\partial \mathcal{S}^{(i)}}{\partial N_u^{(i)}} \underbrace{\frac{dN_u^{(i)}}{dN_o^{(i)}}}_{-1} \\ &= \frac{\partial \mathcal{S}^{(i)}}{\partial N_o^{(i)}} - \frac{\partial \mathcal{S}^{(i)}}{\partial N_u^{(i)}} \\ \stackrel{(1.15)}{\Rightarrow} \frac{d\mathcal{S}^{(i)}}{dN_o^{(i)}} &= -\ln\left(\frac{N_o^{(i)}}{N_o^{0(i)}}\right) + \ln\left(\frac{N_u^{(i)}}{N_u^{0(i)}}\right). \end{aligned} \quad (1.22)$$

Barometrische Höhenformel

Wir überzeugen uns, dass die so eingeführte Temperatur richtige Eigenschaften hat. Zum einen gilt

$$\begin{aligned} \frac{E_o}{k_B T} &= E_o \frac{d\mathcal{S}^{(i)}}{dE^{(i)}} = \frac{d\mathcal{S}^{(i)}(N_o^{(i)}, N_u^{(i)}(N_o^{(i)}))}{dN_o^{(i)}} \\ &\stackrel{(1.22)}{=} -\ln\left(\frac{N_o^{(i)}}{N_o^{0(i)}}\right) + \ln\left(\frac{N_u^{(i)}}{N_u^{0(i)}}\right) \\ &= \ln\left(\frac{N_o^{0(i)} N_u^{(i)}}{N_o^{(i)} N_u^{0(i)}}\right). \end{aligned}$$

Wir haben also

$$\ln\left(\frac{N_o^{0(i)} N_u^{(i)}}{N_o^{(i)} N_u^{0(i)}}\right) = \frac{E_o}{k_B T} = \beta E_o. \quad (1.23)$$

Darin erkennen wir die barometrische Höhenformel. Bei gleicher apriori Wahrscheinlichkeit, also $N_o^{0(i)} = N_u^{0(i)}$, gilt nämlich

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{N_u^{(i)}}{N_o^{(i)}}\right) &= \beta E_o \\ \Rightarrow \frac{N_o^{(i)}}{N_u^{(i)}} &= e^{-\frac{E_o}{k_B T}} = e^{-\beta(E_o - E_u)} \\ N_\nu^{(i)} &= C^{(i)} e^{-\beta E_\nu}. \end{aligned}$$

Die Normierung gemäß der Gesamtzahl liefert

$$\begin{aligned} N^{(i)} &= \sum_\nu N_\nu^{(i)} = C^{(i)} \sum_\nu e^{-\beta E_\nu} \\ N_\nu^{(i)} &= \frac{N^{(i)}}{e^{-\beta E_o} + e^{-\beta E_u}} e^{-\frac{E_\nu}{k_B T}}. \end{aligned}$$

Richtung des Energietransfers

Diese Modellüberlegungen zeigen auch, in welche Richtung beim thermischen Kontakt Energie fließt. Hierzu betrachten wir einmal einen Anfangszustand, der durch die Besetzungszahlen $N_o^{*(i)}$ und $N_u^{*(i)}$ charakterisiert ist. Die Temperaturen der beiden zunächst getrennten Systeme sind gemäß der Definition in Gleichung (1.21) [\[Seite 23\]](#)

$$\frac{E_o}{k_B T^{*(i)}} = \ln\left(\frac{N_o^{0(i)} N_u^{*(i)}}{N_o^{*(i)} N_u^{0(i)}}\right)$$

Man beachte, dass die Temperaturen zu Beginn unterschiedlich sind. Nach dem thermischen Kontakt ist die Temperatur des Gesamtsystems im thermischen Gleichgewicht

$$\begin{aligned} \frac{E_o}{k_B T} &= \ln \left(\frac{N_o^{0(i)} N_u^{(i)}}{N_o^{(i)} N_u^{0(i)}} \right); \quad \text{gilt für beide } i \text{ gleichermaßen!} \\ &= \ln \left(\frac{N_o^{*(i)} N_u^{(i)}}{N_o^{(i)} N_u^{*(i)}} \right) + \underbrace{\ln \left(\frac{N_o^{0(i)} N_u^{*(i)}}{N_o^{*(i)} N_u^{0(i)}} \right)}_{E_o/k_B T^{*(i)}} \\ \frac{E_o}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{*(i)}} \right) &= \ln \left(\frac{N_o^{*(i)} N_u^{(i)}}{N_o^{(i)} N_u^{*(i)}} \right) = \ln \left(\frac{N_o^{*(i)} (N^{(i)} - N_o^{(i)})}{N_o^{(i)} (N^{(i)} - N_o^{*(i)})} \right). \end{aligned}$$

Wenn vor dem Kontakt die Temperatur im System $\Sigma^{(i)}$ höher war als die Endtemperatur, dann ist die linke Seite positiv und die rechte Seite liefert dann

$$\begin{aligned} N_o^{*(i)} (N^{(i)} - N_o^{(i)}) &> N_o^{(i)} (N^{(i)} - N_o^{*(i)}) \\ N_o^{*(i)} N^{(i)} - \overbrace{N_o^{*(i)} N_o^{(i)}}^{(1)} &> N_o^{(i)} N^{(i)} - \overbrace{N_o^{(i)} N_o^{*(i)}}^{(1)} \\ N_o^{*(i)} N^{(i)} &> N_o^{(i)} N^{(i)} \\ N_o^{*(i)} &> N_o^{(i)}. \end{aligned}$$

Das bedeutet, dass nach dem Kontakt die Energie in $\Sigma^{(i)}$ abnimmt, wenn seine Temperatur vor dem Kontakt höher war als die Endtemperatur.

Additivität der Entropie

Wir hatten bisher nur den maximalen Beitrag zur Summe in Gleichung (1.14) [\[Seite 21\]](#) berechnet. Wir fahren nun mit der Sattelpunktsnäherung fort. Dazu benötigen wir noch die zweite Ableitung am Maximum. Wir formen zunächst die erste Ableitung, die wir in Gleichung (1.19) [\[Seite 23\]](#) berechnet haben,

weiter um

$$\begin{aligned}
\frac{d\mathcal{S}}{dN_o^{(1)}} &= \frac{d\mathcal{S}^{(1)}}{dN_o^{(1)}} - \frac{d\mathcal{S}^{(2)}}{dN_o^{(2)}} \\
&\stackrel{(1.22)}{=} - \left(\ln \left(\frac{N_o^{(1)}}{N_o^{0(1)}} \right) - \ln \left(\frac{N_u^{(1)}}{N_u^{0(1)}} \right) - \ln \left(\frac{N_o^{(2)}}{N_o^{0(2)}} \right) + \ln \left(\frac{N_u^{(2)}}{N_u^{0(2)}} \right) \right) \\
\frac{d^2\mathcal{S}}{d(N_o^{(1)})^2} &= - \frac{d}{dN_o^{(1)}} \left(\ln \left(\frac{N_o^{(1)}}{N_o^{0(1)}} \right) - \ln \left(\frac{N_u^{(1)}}{N_u^{0(1)}} \right) - \ln \left(\frac{N_o^{(2)}}{N_o^{0(2)}} \right) + \ln \left(\frac{N_u^{(2)}}{N_u^{0(2)}} \right) \right) \\
&= - \left(\frac{1}{N_o^{(1)}} + \frac{1}{N_u^{(1)}} + \frac{1}{N_o^{(2)}} + \frac{1}{N_u^{(2)}} \right) \\
&= O\left(\frac{1}{N}\right)
\end{aligned}$$

Die Vorzeichenwechsel stammen von $\frac{dN_u^{(1)}}{dN_o^{(1)}} = -1$, $\frac{dN_o^{(2)}}{dN_o^{(1)}} = -1$, $\frac{dN_u^{(2)}}{dN_o^{(1)}} = 1$ aus Gleichung (1.18) [Seite 22].

Wir können nun die Summe in Gleichung (1.14) [Seite 21] wieder in ein Gaußintegral umwandeln und erhalten schließlich wieder die Additivität der Entropie

$$\mathcal{S} = S^{(1)} + S^{(2)} .$$

Die Korrekturterme sind wieder von der Ordnung $O(\ln(N))$. Das heißt, der relative Fehler ist, wenn man die Korrekturterme weglässt, ist von der Ordnung $O(\ln(N)/N)$ und verschwindet im thermodynamischen Limes.

Konsistenz der Temperaturdefinition

Ausgehend hiervon wollen wir noch überprüfen, ob die Temperaturdefinition auch für das Gesamtsystem zu einem konsistenten Ergebnis führt.

$$\frac{E_o}{k_B T_{ges}} = \frac{d\mathcal{S}}{dN_o} .$$

In Gleichung (1.18) [Seite 22] hatten wir gefunden

$$\begin{aligned}
N_o^{(2)} &= N_o - N_o^{(1)} \\
\frac{dN_o^{(2)}}{dN_o} &= 1 - \frac{dN_o^{(1)}}{dN_o}
\end{aligned} \tag{1.24}$$

Die Abhängigkeit von N_o kommt explizit in $N_o^{(2)}$ und $N_u^{(2)}$ vor und aber auch implizit über das optimale $N_o^{(1)}$, das natürlich eine Funktion von N_o ist.

Damit haben wir

$$\begin{aligned}
\frac{E_o}{k_B T_{ges}} &= \frac{d\mathcal{S}^{(1)}(N_o^{(1)}, N_u^{(1)}(N_o^{(1)}))}{dN_o} + \frac{d\mathcal{S}^{(2)}(N_o^{(2)}, N_u^{(2)}(N_o^{(2)}))}{dN_o} \\
&= \underbrace{\frac{d\mathcal{S}^{(1)}(N_o^{(1)}, N_u^{(1)}(N_o^{(1)}))}{dN_o^{(1)}}}_{\frac{E_o}{k_B T^{(1)}}} \frac{dN_o^{(1)}}{dN_o} + \underbrace{\frac{d\mathcal{S}^{(2)}(N_o^{(2)}, N_u^{(2)}(N_o^{(2)}))}{dN_o^{(2)}}}_{\frac{E_o}{k_B T^{(2)}}} \underbrace{\frac{dN_o^{(2)}}{dN_o}}_{\stackrel{(1.24)}{=} 1 - \frac{dN_o^{(1)}}{dN_o}} \\
&= \left(\frac{E_o}{k_B T^{(1)}} - \frac{E_o}{k_B T^{(2)}} \right) \frac{dN_o^{(1)}}{dN_o} + \frac{E_o}{k_B T^{(2)}} .
\end{aligned}$$

Nun ist gilt aber im Gleichgewicht $T^{(1)} = T^{(2)} = T$ und somit haben in der Tat ein konsistentes Ergebnis

$$T_{ges} = T .$$

1.2.4 Entropie

Wir haben bisher für die Entropie den Ausdruck $\mathcal{S} = \ln(\Gamma)$, also den Logarithmus der Zahl der Mikrozustände. Wie hängt das eigentlich mit der Definition zusammen, die wir in der Wahrscheinlichkeitstheorie kennen gelernt haben? Sei p_l die Wahrscheinlichkeit des l -ten Mikrozustandes. Die Entropie, die wir in der Wahrscheinlichkeitstheorie verwendet haben, lautete

$$S = - \sum_{l=1}^{\Gamma} p_l \ln(p_l) .$$

Das MaxEnt-Prinzip besagt, dass wir diese Entropie maximieren unter Einhaltung der Nebenbedingungen. Wenn außer der Normierung keine Nebenbedingungen gegeben ist, dann ist die MaxEnt Lösung $p_l = 1/\Gamma$. Wenn wir das in die Entropie einsetzen erhalten wir

$$\begin{aligned}
S^{ME} &= - \sum_{l=1}^{\Gamma} \frac{1}{\Gamma} \ln\left(\frac{1}{\Gamma}\right) \\
&= \ln(\Gamma) = \mathcal{S}
\end{aligned}$$

Die Entropie als Maß der Unkenntnis oder Unordnung ist nur bis auf eine Proportionalitätskonstante definiert, die keinen Einfluss auf MaxEnt hat. Nach Boltzmann definiert man in der Thermodynamik die Entropie als

$$\mathcal{S} := k_B \ln(\Gamma) .$$

ENTROPIE
Die Boltzmann-Entropie entspricht dem Maximalwert der Entropie aus der Wahrscheinlichkeitstheorie

Zunahme der Entropie

Die Entropie nimmt zu, wenn man zwei zuvor getrennte Systeme in Kontakt bringt, da zuvor mehr Zwangsbedingungen vorliegen als nachher. Z.B. thermischer Kontakt. Vorher sind $N_o^{(1)}$ und $N_o^{(2)}$ individuell vorgegeben. Damit ist die Zahl der Mikrozustände des Gesamtsystems, das Produkt aus beiden Zahlen zu festen $N_o^{(1)}$ und $N_o^{(2)}$. Nachher ist nur die Summe vorgegeben und es wird über alle $N_o^{(1)}$ summiert. Hierbei ist der vorherige Wert nur ein Beitrag zur Summe über positive Größen. Damit nimmt die Zahl der Mikrozustände und auch der Entropie zu.

1.3 Verschiedene Mittelungen

Man beobachtet experimentell, dass im thermodynamischen Limes, das heißt, wenn sehr viele (typischerweise $N > 10^{24}$) Teilchen beteiligt sind, und man zeitlich und räumlich nicht zu sehr auflöst, makroskopische Messgrößen⁴ zeitunabhängig sind. Weiters findet man, dass solche Messgrößen nur von wenigen Zustandsgrößen (Temperatur, Druck, Volumen, Dichte, ...) abhängen und reversibel sind. Das soll heißen, egal welche Werte die Zustandsgrößen vorher hatten, sobald diese Werte eingestellt sind, hat die Messgröße immer denselben Wert.

Wir wollen nun versuchen, dieses Verhalten mikroskopisch zu verstehen.

1.3.1 Hamiltonsche Bewegungsgleichung

Dazu benötigen wir zunächst einige Details der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen aus der analytischen Mechanik. Aus der analytischen Mechanik wissen wir, dass die Trajektorie eines Teilchens im Hamiltonformalismus durch die Zeitabhängigkeit einer generalisierten Koordinate $x(t)$ und dem zugehörigen generalisierten (kanonischen) Impuls $p(t) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}}$ gegeben ist.

Wir betrachten nun den Phasenraum für N Teilchen. Bei einem d -dimensionalen Ortsraum ist der Phasenraum für N Teilchen $2dN$ -dimensional. Die Koordinaten eines Punktes in diesem Phasenraum seien so definiert, dass in

⁴das impliziert natürlich räumliche Mittelung

einem Vektor zunächst die d Komponenten des ersten Teilchens, dann die des zweite Teilchens bis hin zu denen des N -ten Teilchens angeführt werden. Anschließend werden die Komponenten des Impulses eingetragen

$$\pi = \left(x_1, x_2, \dots, x_N, p_1, p_2, \dots, p_N \right) \quad (1.25)$$

$$\mathcal{N} := N \cdot d. \quad (1.26)$$

Die Hamilton'schen Gleichungen ergeben dann

$$\frac{dx_\nu}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_\nu} \quad (1.27)$$

$$\frac{dp_\nu}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_\nu} \quad \text{für } \nu \in \{1, \dots, \mathcal{N}\} \quad (1.28)$$

Wir können nun auch einen $2dN$ -dimensionalen Nabla Operator definieren als

$$\nabla_\pi = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_N}, \frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_N} \right).$$

Zwei wichtige Bemerkungen:

- (1.27) ist eine gewöhnliche DGL erster Ordnung. Angabe des Anfangswertes (Punkt im Phasenraum) legt eindeutig fest wie es mit der Trajektorie weitergeht. Das heißt insbesondere, dass sich Trajektorien nicht schneiden können!! Sie können aber geschlossene Bahnen bilden.
- Die Trajektorie hängt natürlich zu einem späteren Zeitpunkt davon ab, wo sie begonnen hat. Die Änderungsraten $\frac{d\pi}{dt}$ hängen jedoch davon nicht ab, sondern nur von der momentanen Position (wie ein Markovprozess).

In (1.27) sind auf der rechten Seite Impuls und Koordinate in den Ableitungen im Gegensatz zur linken Seite vertauscht. Deshalb führen wir eine $2dN$ -dimensionale Matrix T ein, die diese Vertauschung an ∇_π durchführt, das soll heißen, wir wollen erreichen

$$\frac{d}{dt}\pi = T\nabla_\pi H$$

Dann hat die Matrix eine 2×2 Block Gestalt, wobei die 4 Blöcke jeweils $dN \times dN$ Matrizen sind

$$T = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Die Matrix T hat die besondere Eigenschaft, dass sie, wenn man sie auf einen $2\mathcal{N}$ -dimensionalen Vektor anwendet, einen dazu orthogonalen Vektor konstruiert. Das heißt: $xTx = 0$.

1.3.2 Zeitmittel

Wir betrachten nun die Bewegung eines Phasenraumpunktes. Zu einem Anfangszeitpunkt $t = 0$ befinde sich das System im Phasenraum am Punkt $\pi(t = 0)$. Gemäß der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen bewegt sich der Phasenraumpunkt und befindet zur Zeit t bei $\pi(t)$. Eine Messgröße F , die nicht explizit von der Zeit abhängen soll, hat zur Zeit t dann den Wert $F(\pi(t))$. Dass experimentell keine Zeitabhängigkeit bei makroskopischen Messgrößen beobachtet wird, bedeutet, dass immer über ein endliches Volumen im Ortsraum gemittelt wird. Denn wenn wir ganz genau hinschauen, sehen wir natürlich die einzelnen Atome und deren Zeitverhalten. Diese Mittelung ist in der makroskopischen Messgröße $F(\pi)$ bereits inkludiert. Trotzdem würde man immer noch kein stationäres Verhalten erwarten. Das kann nur vorliegen, wenn man auch zeitlich mittelt. Das heißt, was man in "thermodynamischen" Experimenten beobachtet ist ein Zeitmittel

$$\begin{aligned}\bar{F}^Z(t) &:= \frac{1}{t} \int_0^t F(\pi(t')) dt' = \frac{1}{t} \int_0^t F(\pi(t')) \underbrace{\left(\int \delta(\pi - \pi(t')) d^{2N} \pi \right)}_{=1} dt' \\ &= \int F(\pi) \underbrace{\left(\frac{1}{t} \int_0^t \delta(\pi - \pi(t')) dt' \right)}_{\rho^Z(\pi, t)} d\pi.\end{aligned}$$

Damit haben wir das Zeitmittel in die übliche Form des Mittelwerte einer Funktion über dem Phasenraum, gebracht.

ZEITMITTEL
$\bar{F}^Z(t) = \int F(\pi) \rho^Z(\pi, t) d\pi$ $\rho^Z(\pi, t) := \left(\frac{1}{t} \int_0^t \delta(\pi - \pi(t')) dt' \right)$

Das so definierte Zeitmittel entspricht der Mittelung von $F(\pi)$ mit einer Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho^Z(\pi, t)$, die angibt, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, im Volumen $d\pi$ um den Punkt π im Phasenraum im Zeitfenster $(0, t)$ die Trajektorie anzutreffen. Diese Wahrscheinlichkeitsdichte ist gleichbedeutend mit der mittleren Zeit, die die Phasenraumtrajektorie insgesamt im Volumen $d\pi$ bei π verbringt. Die experimentelle Beobachtung, das im

thermischen Gleichgewicht makroskopische Messgrößen stationär sind, bedeutet, dass $\rho^Z(\pi, t)$ nicht von t abhängt. Das setzt wiederum voraus, dass die Messdauer lang genug ist.

1.3.3 Scharmittelung

Es gibt noch eine andere Möglichkeit eine Mittelung einzuführen, die sogenannte Scharmittelung. Da man den Anfangszustand nicht genau kennt, kann man diese Situation auch durch viele Punkte im Phasenraum (Ensemble) beschreiben, die sich jeder für sich nach den Hamilton'schen Bewegungsgleichungen zeitlich entwickeln und keine Wechselwirkung untereinander spüren. Die Trajektorie des n -ten Punktes des Ensembles sei $\pi^n(t)$. Der Schar-(Ensemble-)Mittelwert ist dann

$$\begin{aligned} \overline{F}^S(t) &:= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N F(\pi^n(t)) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N F(\pi^n(t)) \int \delta(\pi - \pi^n(t)) d\pi \\ &= \int F(\pi) \underbrace{\left(\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \delta(\pi - \pi^n(t)) \right)}_{\rho^S(\pi, t)} d\pi . \end{aligned}$$

Damit haben wir das Ergebnis für das Scharmittel

SCHARMITTEL
$\overline{F}^S(t) = \int F(\pi) \rho^S(\pi, t) d\pi .$

Dieser Ausdruck ist formal derselbe wie beim Zeitmittel nur hat die Dichte eine völlig andere Bedeutung. Nun ist es die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho^S(\pi, t)$, zur Zeit t Ensemblemitglieder im Volumen $d\pi$ bei π anzutreffen. Wenn die Zahl der Ensemblepunkte gegen unendlich geht, erhält man so etwas wie eine Massendichte, die wir in der Fluidmechanik kennengelernt haben. Für die

diese Dichte können wir eine Bewegungsgleichung herleiten

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\rho^S(\pi, t) &= \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \delta(\pi - \pi^n(t)) = -\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \nabla_\pi \delta(\pi - \pi^n(t)) \dot{\pi}^n(t) \\ &= -\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \nabla_\pi \delta(\pi - \pi^n(t)) \left. T \nabla_\pi H(\pi) \right|_{\pi^n(t)} .\end{aligned}$$

Wegen der Delta-Funktion können wir im letzten Argument $\pi^n(t) = \pi$ wählen und erhalten

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\rho^S(\pi, t) &= -\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \nabla_\pi \delta(\pi - \pi^n(t)) T \nabla_\pi H(\pi) \\ &= -\nabla_\pi \left(\underbrace{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \delta(\pi - \pi^n(t))}_{\rho^S(\pi, t)} \right) T \nabla_\pi H(\pi) \\ &= -\nabla_\pi \rho^S(\pi, t) \dot{\pi}(\pi, t) .\end{aligned}$$

LIUVILLEGLEICHUNG
$\frac{\partial}{\partial t}\rho^S(\pi, t) = -\left(\nabla_\pi \rho^S(\pi, t) \right) \dot{\pi}(\pi, t) . \quad (1.29)$

1.3.4 Wahrscheinlichkeitstheoretische Herleitung

1.3.5 Informationstheoretischer Zugang

Wir können aber auch so argumentieren. Da der Anfangszustand gar nicht genau bekannt ist und auch nicht sein kann (wegen $N > 10^{24}$), müssen wir ihn durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\pi, t=0) = p(\pi(t=0) = \pi)$ beschreiben. Die Wahrscheinlichkeitsdichte zum Zeitpunkt t ist dann $\rho(\pi, t) := p(\pi(t) = \pi)$. Gemäß der Regeln der Wahrscheinlichkeitstheorie (Marginalisierungsregel) gilt für die Zeit $t > 0$

$$p(\pi(t) = \pi') = \int p(\pi(t) = \pi' | \pi(0) = \pi_0) p_0(\pi_0) d\pi_0 .$$

Wenn wir aber die Anfangsbedingung π_0 kennen, dann ist über die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen der Phasenraumpunkt zur Zeit t eindeutig festgelegt, d.h.

$$p(\pi(t) = \pi' | \pi(0) = \pi_0) = \delta(\pi' - \pi(t|\pi_0)) .$$

Hierbei ist $\pi(t|\pi_0)$ der Phasenraumpunkt der Trajektorie zur Zeit t , die zur Zeit $t = 0$ bei π_0 beginnt.

Wir wollen nun die Schreibweise etwas umformulieren. Wir definieren

$$\rho(\pi', t) := p(\pi_t = \pi' | \pi_0 = \pi_0) .$$

Das ist so etwas wie die Massendichte in der Fluidmechanik. Da Trajektorien nicht verlorengehen oder aus dem Nichts entstehen können, muss auch hier die Kontinuitätsgleichung gelten. Wir wollen uns davon aber explizit überzeugen.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\pi', t)}{\partial t} &= \int \frac{\partial}{\partial t} \delta(\pi' - \pi(t|\pi_0)) p_0(\pi_0) d\pi_0 \\ &= - \int \sum_j \frac{\partial}{\partial \pi_j} \delta(\pi' - \pi(t|\pi_0)) \dot{\pi}_j(t|\pi_0) p_0(\pi_0) d\pi_0 \\ &= - \int \nabla_{\pi'} \delta(\pi' - \pi(t|\pi_0)) \dot{\pi}(t|\pi_0) p_0(\pi_0) d\pi_0 . \end{aligned}$$

Nun ist aber die Änderungsrate (1.27), wie bereits besprochen, nur abhängig vom jeweiligen Punkt $\pi(t)$ aber nicht vom Anfangspunkt. Wir haben deshalb

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\pi', t)}{\partial t} &= - \left(\nabla_{\pi'} \int \delta(\pi' - \pi(t|\pi_0)) p_0(\pi_0) d\pi_0 \right) \dot{\pi}(\pi', t) \\ &= - \left(\nabla_{\pi'} \rho(\pi', t) \right) \dot{\pi}(\pi', t) \\ 0 &= \frac{\partial \rho(\pi', t)}{\partial t} + \left(\nabla_{\pi'} \rho(\pi', t) \right) \dot{\pi}(\pi', t) \end{aligned}$$

Damit haben wir formal dasselbe Ergebnis wie bei der Ensemblemittelung in Gleichung (1.29) [\[Seite 32\]](#).

Das heißt, der Zugang über das artifizielle Ensemble und der Zugang über die Wahrscheinlichkeitstheorie sind formal identisch.

Wir verwenden deshalb im folgenden nur noch das Symbol ρ für die Dichte. Da $\rho \dot{\pi} = j$ die Stromdichte ist, ist das die Kontinuitätsgleichung, allerdings bereits in einer speziellen Form, da die Ableitung nur auf die Dichte wirkt und nicht auf das Geschwindigkeitsfeld $u = \dot{\pi}(\pi', t)$. Da die Kontinuitätsgleichung

wegen der Erhaltung der Trajektorien gelten muss, ist u offensichtlich divergenzfrei. Das wollen wir noch unter Ausnutzung von (1.27) zeigen

$$\nabla_{\pi} \dot{\pi}(\pi, t) = \nabla_{\pi} T \nabla_{\pi} H = 0, \quad (1.30)$$

da $xTx = 0$ für jeden Vektor. Also ist ρ inkompressibel. Das bedeutet, dass sich die Dichte entlang einer Trajektorie nicht ändert. Um das noch einmal zu verifizieren benötigen wir die Eulersche Ableitung

$$\frac{d}{dt} \rho(\pi(t), t) = \frac{\partial}{\partial t} \rho(\pi, t) + \nabla_{\pi} \rho(\pi, t) \dot{\pi} \stackrel{(1.29)}{=} 0.$$

Das besagt, dass die Dichte am Ort $\pi(t)$, der gemäß der Bewegungsgleichung zur Zeit t angenommen wird, nicht von der Zeit abhängt. Das bedeutet im Klartext,

Die Dichte ρ ist entlang einer Trajektorie konstant!

Die Kontinuitätsgleichung ist eine Folge der Erhaltung der Zahl der Trajektorien. Die Inkompressibilität folgt jedoch zusätzlich aus der Hamilton'schen Bewegungsgleichung (siehe (1.30)).

1.3.6 Ergodenhypothese/-theorem

Man kann unter bestimmten Voraussetzungen zeigen, dass eine Trajektorie eines isolierten Systems im Laufe der Zeit jedem Punkt auf der Hyperfläche konstanter Energie im Phasenraum beliebig nahe kommt.

Das **Ergodentheorem** besagt für ein isoliertes System, dass eine Trajektorie, die an einem beliebigen Anfangspunkt π_0 beginnt, irgendwann jedem anderen Punkt beliebig nahe kommt. Die Menge der Punkte, die so nicht erreicht werden, hat das Maß Null.⁵ Wir wissen zudem aus der Liouville-Gleichung, dass die Dichte ρ entlang der Trajektorie konstant ist. Da die Trajektorie zudem jedem Punkt beliebig nahe kommt, heißt das, dass die Dichte auf der Hyperfläche fester Energie konstant ist. Allerdings wird diese Normierungskonstante von der Energie abhängen.

$$\rho(\pi) = \frac{1}{Z(E)}, \quad \text{für alle } \pi \text{ auf der Hyperfläche} \quad (1.31)$$

⁵Man beachte, dass sich Trajektorien nicht schneiden können. Hierbei spielen Integrale der Bewegung eine wichtige Rolle

wobei $Z(E)$ der Inhalt der Hyperfläche zur Energie ist

$$Z(E) = \int_{H(\pi)=E} d\pi = \int \delta(H(\pi) - E) d\pi .$$

Diese Größe wird auch **Zustandsdichte** oder **Strukturfunktion** genannt. Sie hat die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsdichte für Zustände mit der Energie E . In vielen Fällen ist es etwas einfacher, die zugehöriger Verteilungsfunktion, also das Integral bis zu einer Grenze E zu berechnen

$$F(E) := \int_{-\infty}^E Z(E') dE' .$$

1.3.7 Stationarität

Nun hatten wir gesagt, dass sich im thermischen Gleichgewicht ein stationärer Zustand einstellen wird, der dadurch gekennzeichnet ist, dass $\rho(\pi, t) = \rho(\pi)$. Es wird bei reversiblen Prozessen immer beobachtet, dass dieses Gleichgewicht reproduzierbar und unabhängig von Ausgangspunkt ist. Wie kann man mikroskopisch verstehen, dass das so ist? Hier kommt etwas hinzu, was an der sehr großen Zahl der beteiligten Teilchen liegt und nicht primär an der Dynamik.

Es gibt nun zwei Gründe warum, bzw. wann die Dichte stationär wird. Nach den obigen Überlegungen ist $\rho_E(\pi) = 1/Z(E)$, für alle Phasenraumpunkte auf der Energie-Hyperfläche E . Das kann man aber auch eleganter formulieren als

$$\rho(\pi) = \rho(H(\pi)) .$$

Die Dichte ist eine Funktion der Hamiltonfunktion und somit automatisch konstant auf der Energie-Hyperfläche. Daraus ergibt sich automatisch die Stationarität von $\rho(\pi, t)$. Dazu formen wir Gleichung (1.29) [Seite 32] um

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\pi', t)}{\partial t} &= - \left(\nabla_{\pi'} \rho(\pi', t) \right) \dot{\pi}(\pi', t) \\ &= - \left(\nabla_{\pi'} \rho(\pi', t) \right) T \nabla_{\pi'} H(\pi') \\ &= - \{ \rho, H \} ; \quad (\text{Poissonklammer}) \end{aligned}$$

Wenn $\rho(\pi, t)$ nur über H von π abhängt, d.h. $\rho = \rho(H(\pi), t)$, dann ist die Poissonklammer Null:

$$\begin{aligned} \{ \rho, H \} &= \left(\nabla_{\pi'} \rho(\pi', t) \right) T \nabla_{\pi'} H(\pi') \\ &= \frac{\partial \rho(H, t)}{\partial H} \left(\nabla_{\pi'} H \right) T \left(\nabla_{\pi'} H(\pi') \right) = 0 . \end{aligned}$$

Der letzte Schritt folgt wieder wegen $x^T x = 0$. Damit haben wir also tatsächliche eine stationäre Dichte.

Kapitel 2

Klassische Statistische Physik

2.1 Einführung

2.1.1 Was ist ein thermodynamisches System

Die Thermodynamik ist eine **eigenständige** phänomenologische Theorie, die von einigen fundamentalen Postulaten (Hauptsätzen) ausgeht, die experimentell als gesichert angesehen werden können. In thermodynamischen Systemen werden Phänomene und physikalische Verhalten beobachtet, die erst durch das Zusammenspiel von sehr vielen Teilchen entstehen.

Dennoch bestehen thermodynamische Systeme aus bekannten Bestandteilen (Atome, Moleküle, Cluster, . . .), deren mikroskopisches Verhalten den Gesetzen der analytischen bzw. Quantenmechanik genügen sollte. In der **Statistischen Mechanik** werden die Postulate und Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik aus den dynamischen Verhalten der Bestandteile hergeleitet. Da wir es in thermodynamischen System typischerweise mit 10^{24} oder mehr Teilchen zu tun haben, entstehen Phänomene, die den Einzelteilchen nicht anzusehen sind.

I Das Ganze ist mehr als die Summe der Teile!

Es wird aber dennoch nicht darauf hinauslaufen, dass man jemals die gekoppelten Bewegungsgleichung der einzelnen Bestandteile lösen muss, was ohnehin auch numerisch nicht möglich ist. Wir werden vielmehr von den mikroskopischen Bewegungsgleichungen ausgehend, einen Formalismus entwickeln, mit dem man direkt das makroskopische Verhalten thermodynamischer Systeme ermitteln kann.

2.1.2 Einige Begriffe und Definitionen

Unter einem **thermodynamisches System** versteht man ein makroskopisches System, das aus sehr vielen Bestandteilen (Atome, Elektronen, Pho-

nonen, Photonen, . . .) aufgebaut ist. Wie üblich in der Physik, werden thermodynamischen Systeme zunächst isoliert vom Rest der Welt betrachtet. Auf diesen Ergebnissen aufbauend werden wir das System auf gezielte Weise mit der Umgebung in Kontakt treten lassen. Hierbei werden wir drei Fälle unterscheiden

- **Isolierte (abgeschlossene) Systeme** Das System ist perfekt vom Rest der Welt entkoppelt. Es dringt nichts in das System von außen ein und es gelangt auch nicht hinaus. Kein Teilchen, keine Energie, keine Felder.
- **Geschlossene Systeme** Nach wie vor gibt es keinen Materie- bzw. Teilchentransfer. Aber Energie kann mit der Umgebung ausgetauscht werden. Das kann im wesentlichen auf zwei Arten geschehen
 1. **Wärmeaustausch (thermischer Kontakt):**
Hierbei findet Temperaturengleich zwischen System und Umgebung durch Austausch von Energie in Form von Wärme statt. Theoretisch beschreiben wir das durch Ankopplung an ein **Wärmebad**. Wenn keine Wärme ausgetauscht werden kann, ist das System **thermisch isoliert**.
 2. **Arbeitsaustauschkontakt:**
Dieser Energieaustausch kann durch mechanische, elektromagnetische, chemische oder eventuell andere Formen von Arbeit hervorgerufen werden.
- **Offenes System:**
Systeme bei denen sowohl Energie als auch Teilchen mit der Umgebung ausgetauscht werden können.

Zustand, Gleichgewicht

Thermodynamische Systeme werden durch wenige makroskopische Größen, den sogenannten **Zustandsgrößen (Zustandsvariablen)**, charakterisiert. Wenn alle thermodynamischen Größen eines Systems eindeutig durch eine bestimmte Menge von unabhängigen Zustandsvariablen beschrieben werden können, so liegt ein **vollständiger Satz unabhängiger Zustandsvariablen** vor.

In der Regel reichen, wie man aus der Thermodynamik weiß, wenige Zustandsvariablen aus. Z.B. zur Beschreibung von Gasen und Flüssigkeiten verwendet man: Druck, Volumen, Temperatur, Teilchenzahl, Entropie, innere Energie

Bei Magneten sind, Magnetfeld, magnetisches Moment, Magnetisierung, Temperatur, relevante Variablen.

Nicht alle Zustandsgrößen sind unabhängig; es gibt Relationen zwischen ihnen. Man unterscheidet deshalb zwischen **abhängigen** und **unabhängigen** Zustandsvariablen. Die abhängigen nennt man **Zustandsfunktionen**.

Man unterscheidet außerdem:

1. Extensive Zustandsgrößen

Sie sind proportional zur Stoffmenge und somit additiv wenn Teilsysteme zusammengeführt werden. Beispiele sind: Volumen, Masse, Teilchenzahl, Innere Energie, Magnetisierung, etc.

2. Intensive Zustandsgrößen

Sie sind mengenunabhängig. Beispiele sind: Temperatur, Dichte, chemisches Potential, etc.

In der Thermodynamik hat man es praktisch ausschließlich mit extensiven oder mit intensiven Zustandsgrößen zu tun.

Wir listen weitere wichtige Begriffe auf:

- **Zustandsraum:** Raum, der von einem vollständigen Satz unabhängiger Zustandsgrößen aufgespannt wird.
- **Zustand:** Werte eines vollständigen Satzes von unabhängigen Zustandsgrößen; Punkt im Zustandsraum.
- **Gleichgewicht:** Zustand, in dem sich die Werte der Basiszustandsgrößen zeitlich nicht mehr ändern.

Weitere Definitionen

- Erfahrungsgemäß geht jedes isolierte System in einen stationären Zustand (**Gleichgewichtsstand**) über. Die Zeit, die das System benötigt, um den stationären Zustand zu erreichen, wird **Relaxationszeit** genannt. Diese kann von System zu System um Größenordnungen variieren.
- **Zustandsänderung, Prozess:** Folge von Zuständen, die das System durchläuft. War der Ausgangszustand ein Gleichgewichtszustand, so kann eine Zustandsänderung nur durch Änderung der äußeren Bedingungen veranlasst werden.
- Die Zustandsänderung wird **quasistatisch** genannt, wenn sie sehr langsam im Vergleich zu den Relaxationszeiten verläuft, so dass sie praktisch aus einer Folge von Gleichgewichtszuständen besteht.

- Die Zustandsänderung wird **reversibel** genannt, wenn es sich um eine umkehrbare Folge von Gleichgewichtszuständen handelt. Also wenn der Prozess zeitumkehrinvariant ist.
- Das Gegenteil ist eine **irreversible** Zustandsänderung. Paradebeispiel ist die Durchmischung zweier Gase. Reale Prozesse sind in der Regel weder quasistatisch noch reversibel.
- Eine Funktion von Zustandsvariablen heißt **thermodynamisches Potential**, wenn sie das Gleichgewichtsverhalten des Systems vollständig bestimmt und ihre Ableitungen direkt die abhängigen Zustandsvariablen liefern.
- Unter natürliche Variablen versteht man Zustandsvariablen, als Funktion derer eine Größe zum thermodynamischen Potential wird.

Zum Beispiel kann das großkanonische Potential in die Form $\Omega = -pV$ gebracht werden. Die Variablen p und V sind aber keine natürlichen Variablen, da durch partielle Ableitung danach nicht andere Variablen bestimmt werden können. Ebenso ist die Innere Energie $U(T, V, N)$ kein thermodynamisches Potential, weil ihre Ableitungen allein keine vollständige Berechnung aller anderen Zustandsgrößen gestatten, z.B. von p, S .

2.2 Mikrokanonisches Gleichgewicht

Wir untersuchen zunächst isolierte Systeme. Die Untersuchungen an den Modellsystemen und die Überlegungen zu den Bewegung im Phasenraum zusammen mit der Voraussetzung, dass die Ergodenhypothese zutrifft, haben gezeigt, dass thermodynamische Systeme einem stationären Gleichgewicht zustreben, das nur von wenigen Zustandsvariablen, wie Volumen, Teilchenzahl, Energie etc. abhängt. Dieses Gleichgewicht ist zudem eindeutig und unabhängig von der Vorgeschichte, wie das System in diesen Zustand gelangt ist.

Im mikrokanonischen Fall (isoliert E, V, N sind fix) sind alle Mikrozustände gleichwahrscheinlich. Man nennt ein solches Ensemble auch **Gibbs-Ensemble**. Diese Prior-Wahrscheinlichkeit folgt aus der Physik sie lässt sich nicht apriori begründen.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte hängt also nur von der Energie ab, d.h

WAHRSCHEINLICHKEITSDICHTE DER MIKROKANONISCHEN GESAMTHEIT

$$p(\pi|E, N, V) = \frac{\delta(H(\pi) - E)}{Z(E, N, V)}$$

$$Z(E, N, V) = \int \delta(H(\pi) - E) d^{2N} \pi$$

$$\mathcal{N} := N \cdot d .$$

Die Normierung ist das Phasenraumvolumen der Hyperfläche zur Energie E , bzw. die Zustandsdichte oder auch Zahl der Mikrozustände genannt.

Beispiel: Das ideale Gas klassischer Teilchen

Wir betrachten ein Gas aus N klassischen Teilchen, die weder untereinander noch mit einem Potential wechselwirken, allerdings sind sie in einen Quader mit den Kanten (L_x, L_y, L_z) eingesperrt. Die Hyperfläche $Z(E, N, V)$ ist i.d.R. schwieriger zu berechnen als die zugehörige Verteilungsfunktion, das Phasenraumvolumen $F(E, N, V)$, aus der wir durch Ableitung nach E die Größe $Z(E, N, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial E}\right) \Big|_{N, V}$ bestimmen können:

$$\begin{aligned} F_N^{\text{kl}}(E, V) &:= \int \theta(E - H(\pi)) d^N x d^N p \\ &= \int \theta\left(E - \frac{p_{ges}^2}{2m}\right) d^N x d^N p \\ &= V^N V_{\mathcal{N}}(\sqrt{2mE}) . \end{aligned}$$

Mit dem Volumen der $3N$ -dimensionalen Hyperkugel mit Radius $\sqrt{2mE}$ aus Gleichung (C.2) [\[Seite 200\]](#) erhalten wir schließlich

$$F_N^{\text{kl}}(E, V) = V^N (2mE)^{\mathcal{N}/2} \frac{\pi^{\frac{\mathcal{N}}{2}}}{\Gamma(\frac{\mathcal{N}}{2} + 1)} . \quad (2.1)$$

Dieses Ergebnis hat einige Schwachstellen, die erst durch die Quantenmechanik behoben werden konnten. Hierbei handelt es sich u.a. um die Mischungsentropie, die wir später im Detail besprechen werden.

Quantenkorrektur

Es ist möglich eine Minimal-Korrektur an den Gleichungen der klassischen statistischen Mechanik anzubringen, die bereits wesentliche Quanteneigen-

schaften berücksichtigt. Dazu betrachten wir noch einmal dieselbe Situation nun aber quantenmechanisch. In der Quantenmechanik gibt es den Phasenraum nicht, da Orts- und Impulskordinaten nicht gleichzeitig angegeben werden können. Die Zahl der Mikrozustände ist naheliegenderweise gleich der Zahl der Quantenzustände. Die Eigenenergien von freien nicht wechselwirkenden Teilchen in einer Box sind

$$E_{\vec{l}} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{2\pi\hbar l_i}{L_i} \right)^2 = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\hbar l_i}{L_i} \right)^2,$$

mit $l_i \in 0, \dots, \infty$. Die Verteilungsfunktion **für ein Teilchen** ist dann

$$F_1^{\text{qm}}(E) = \sum_{\vec{l}} \theta(E - E_{\vec{l}}) \Delta^3 l$$

Mit den quantisierten Impulsen $p_i(l_i) = \frac{\hbar l_i}{L_i}$ erhalten wir hierfür

$$\begin{aligned} F_1^{\text{qm}}(E) &= \frac{L_1 L_2 L_3}{h^3} \sum_{\vec{p}(\vec{l})} \theta(E - E_{\vec{p}}) \Delta^3 p \\ &= \frac{V}{h^3} \sum_{\vec{p}(\vec{n})} \theta(E - E_{\vec{p}(\vec{n})}) \Delta^3 p. \end{aligned}$$

Nun sind die Unterschiede der Energien benachbarter Impulswerte sehr klein und gehen im thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$ gegen Null, da $\Delta p_i = \frac{\hbar}{L_i}$. Deshalb geht die Summe über p in ein Integral über.

$$F_1^{\text{qm}}(E) = \frac{V}{h^3} \int \theta\left(E - \frac{p^2}{2m}\right) d^3 p.$$

Die Zahl der Mikrozustände für N Teilchen ist zunächst einmal $(F_1)^N$. Wenn es sich um Teilchen einer Sorte handelt, sind diese aber als Quantenteilchen ununterschiedbar. Deshalb lautet das Ergebnis

$$F_N^{\text{qm}}(E) = \frac{V^N}{h^N N!} \left(\int \theta\left(E - \frac{p^2}{2m}\right) d^3 p \right)^N.$$

Wir erkennen einen kleinen aber sehr wesentlichen Unterschied zum klassischen Ergebnis. Aufgrund der Quantisierung und der Ununterscheidbarkeit gibt es einen zusätzlichen Vorfaktor $1/(h^N N!)$, der zwar in den meisten Fällen nicht zum Tragen kommt, aber in manchen Situationen sogar ganz wesentlich ist, um Experimente richtig zu beschreiben. Ohne diesen Vorfaktor liefern klassische Rechnungen das sogenannte Gibbs-Paradoxon, auf das wir später noch in Abschnitt (4.1.3) [\[Seite 90\]](#) eingehen werden.

Wir sehen, dass eine quantenmechanische Minimal-Korrektur darin besteht, ein anderes Integrationsmaß anstelle von $d^{2N}\pi$ zu verwenden, nämlich

MASS IM PHASENRAUM FÜR KLASSISCHE PROBLEME

$$\mathcal{D}_\pi^{\mathcal{N}} := \frac{d^{2\mathcal{N}}\pi}{h^{\mathcal{N}}N!}$$

$$\mathcal{N} := Nd.$$

Wir fassen die bisherigen Ergebnisse zusammen

ZAHL DER MIKROZUSTÄNDE UND BOLTZMANN-ENTROPIE

$$Z(E, N, V, d) := \int \delta(H(\pi) - E) \mathcal{D}_\pi^{\mathcal{N}} = \frac{1}{h^{\mathcal{N}}N!} \int \delta(H(\pi) - E) d^{2\mathcal{N}}\pi$$

$$S^B(E, N, V) := k_B \ln [Z(E, N, V)]. \quad (2.2)$$

Diese Ausdrücke sind anwendbar auf ein System mit nur einer Teilchensorte, also ununterscheidbaren Objekten. Bei unterscheidbaren Teilchen fehlt die Fakultät $N!$ in der Definition des Maßes.

2.2.1 Gekoppelte Teilsysteme

Wir betrachten nun ganz abstrakt zwei isolierte Systeme, die wir durch Zustandsvariablen z_j beschreiben. Diese Zustandsvariablen können die Energie, Teilchenzahl, Volumen etc. sein.

Wie im Modellbeispiel wollen wir nun zwei isolierte Systeme in Kontakt bringen. Vor dem Kontakt haben die Zustandsvariablen den Wert $z_j^{(1/2)}$. Das Gesamtsystem soll hierbei nach wie vor isoliert sein. Je nach Kopplung der beiden Systeme bleiben manche der Zustandsvariablen fix. Bei thermischem Kontakt zum Beispiel erlauben wir nur, dass Energie ausgetauscht wird aber keine Teilchen oder Volumen. Wenn die Wand zwischen den beiden Systemen verschiebbar ist und Energie ausgetauscht wird, bleibt nur die individuelle Teilchenzahl erhalten. Wir zerlegen den Satz der Zustandsvariablen in sol-

che, die fix bleiben \vec{f} und solche, die variabel sind \vec{v} . Vor dem Kontakt liegen also die Zustände $(\vec{f}^{(1)}, \vec{v}^{(1)})$ und $(\vec{f}^{(2)}, \vec{v}^{(2)})$ vor. Nach dem Kontakt bleiben die individuellen Werte $\vec{f}^{(1/2)}$ erhalten. Die variablen Zustandsgrößen werden sich ändern, jedoch unter der Maßgabe

$$\vec{v} = \vec{v}^{(1)} + \vec{v}^{(2)} .$$

Das heißt nach dem Kontakt können im System 1 die variablen Größen die Werte $\vec{v}^{(1)}$ haben und das System 2 hat dann die Wert $\vec{v} - \vec{v}^{(1)}$. Der Endzustand ist also charakterisiert durch $(\vec{v}^{(1)}, \vec{v}, \vec{f}^{(1)}, \vec{f}^{(2)})$. Nach den vorherigen Überlegungen wird der neue stationäre Gleichgewichtszustand derjenige sein, der die maximale Zahl an Mikrozuständen aufweist, bzw. der das größte Phasenraumvolumen (kompatibel zu den vorgegeben makroskopischen Zustandsvariablen) hat. Da die beiden System ansonsten nicht wechselwirken sollen, ist die Zahl der Mikrozustände, bzw. Phasenraumvolumina gleich dem Produkt der beiden Teilsysteme, das heißt

$$Z(\vec{v}^{(1)}|\vec{v}, \vec{f}^{(1)}, \vec{f}^{(2)}) = Z^{(1)}(\vec{v}^{(1)}|\vec{f}^{(1)}) Z^{(2)}(\vec{v} - \vec{v}^{(1)}|\vec{f}^{(2)})$$

Das Maximum hiervon erhalten wir aus der partiellen Ableitung nach den verschiedenen $v_j^{(1)}$, wobei alle anderen Variablen festgehalten werden.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial v_i^{(1)}} Z &= \left(\frac{\partial}{\partial v_i^{(1)}} Z^{(1)}(\vec{v}^{(1)}|\vec{f}^{(1)}) \right) Z^{(2)}(\vec{v} - \vec{v}^{(1)}|\vec{f}^{(2)}) \\ &\quad - Z^{(1)}(\vec{v}^{(1)}|\vec{f}^{(1)}) \left(\frac{\partial}{\partial v_i^{(2)}} Z^{(2)}(\vec{v}^{(2)}|\vec{f}^{(2)}) \right) \Big|_{\vec{v}^{(2)} = \vec{v} - \vec{v}^{(1)}} \stackrel{!}{=} 0 . \end{aligned}$$

Division durch Z liefert

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial v_i^{(1)}} \ln \left(Z^{(1)}(\vec{v}^{(1)}|\vec{f}^{(1)}) \right) &= \frac{\partial}{\partial v_i^{(2)}} \ln \left(Z^{(2)}(\vec{v}^{(2)}|\vec{f}^{(2)}) \right) \Big|_{\vec{v}^{(2)} = \vec{v} - \vec{v}^{(1)}} \\ \frac{\partial}{\partial v_i^{(1)}} S^{(1)} &= \frac{\partial}{\partial v_i^{(2)}} S^{(2)} \Big|_{\vec{v}^{(2)} = \vec{v} - \vec{v}^{(1)}} . \end{aligned}$$

Es stellen sich also je nach Kontaktart gewisse Gleichgewichte ein, die wir der Reihe nach besprechen werden.

Energieaustausch

Es soll nur Energie ausgetauscht werden, d.h. $v = E$. Damit lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial}{\partial E^{(1)}} S^{(1)} = \frac{\partial}{\partial E^{(2)}} S^{(2)} \Big|_{E^{(2)} = E - E^{(1)}} .$$

Die Größe $\frac{\partial S^{(1)}}{\partial E^{(1)}}$ wird in der Thermodynamik als inverse Temperatur $1/T_1$ definiert. Energie und Temperatur sind zueinander konjugierte Größen.

DEFINITION DER TEMPERATUR

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} \right) \Big|_{V, N} \quad (2.3)$$

Temperatur entspricht also im Sinne der Statistischen Physik der relativen Änderung des Phasenvolumens einer mikrokanonischen Gesamtheit mit der Energie.

Alternativ gilt, dass zwei beliebige Untersysteme eines isolierten Gesamtsystems im thermischen Gleichgewicht dieselbe Temperatur besitzen. Die beiden Untersysteme wurden an keiner Stelle der Ableitung in irgendeiner Weise spezifiziert. Wir können deshalb verallgemeinern:

Im Gleichgewicht herrscht in einem isolierten System überall dieselbe Temperatur.

Die eben definierte Größe T ist in der Tat die absolute Temperatur der Thermodynamik. Wir werden formal dieselben Beziehungen zwischen Temperatur, Entropie und (Innerer) Energie wie in der phänomenologischen Thermodynamik finden.

Wir haben also mit dem mikroskopischen Zugang gezeigt, dass sich in thermisch gekoppelten Systemen die Temperaturen beider Systeme anpassen. Da die Aufteilung in die beiden Teilsysteme willkürlich gewählt war, gilt somit, dass sich in einem isolierten System in allen Teilvolumina (überall) die gleiche Temperatur einstellen wird. Natürlich müssen die betrachteten Teilvolumina noch makroskopisch groß sein, sonst kämen die Fluktuationen zum Tragen.

Teilchenaustausch

Nun wollen wir zusätzlich Teilchenausgetausch zulassen, d.h. $v^{(1)} = E, v^{(2)} = N$. Damit lauten die Gleichgewichtsbedingungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E^{(1)}} S^{(1)} &= \frac{\partial}{\partial E^{(2)}} S^{(2)} \Big|_{E^{(2)}=E-E^{(1)}} \\ \frac{\partial}{\partial N^{(1)}} S^{(1)} &= \frac{\partial}{\partial N^{(2)}} S^{(2)} \Big|_{N^{(2)}=N-N^{(1)}} \end{aligned} .$$

Die erste Bedingung fordert wieder, dass die Temperaturen in beiden Systemen gleich sind. Die zweite Bedingung enthält die Größe $\frac{\partial S^{(1)}}{\partial N^{(1)}}$, die in der Thermodynamik als $(-\mu_1/T_1)$ definiert ist. Der mikroskopische Zugang hat somit bestätigt, dass sich in Systemen mit Energie und Teilchenaustausch in beiden Systemen, dieselbe Temperatur und dasselbe chemische Potential einstellt.

DEFINITION DES CHEMISCHEN POTENTIALS

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial N} \right) \Big|_{E, V}$$

Demnach sind N und μ zueinander konjugiert. Auch hierbei gilt:

In einem isolierten System liegt in allen makroskopischen Teilvolumina (überall) das gleiche chemische Potential vor.

Variables Volumen

Schließlich betrachten wir noch, was uns der Formalismus liefert, wenn die Trennwand beweglich ist. Es sollen also die beiden Volumina und die beiden Energien variabel sein. Die Teilchenzahlen halten wir hingegen fest. Es gilt also $v^{(1)} = E, v^{(2)} = V$. Damit lauten die Gleichgewichtsbedingungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E^{(1)}} S^{(1)} &= \frac{\partial}{\partial E^{(2)}} S^{(2)} \Big|_{E^{(2)}=E-E^{(1)}} \\ \frac{\partial}{\partial V^{(1)}} S^{(1)} &= \frac{\partial}{\partial V^{(2)}} S^{(2)} \Big|_{V^{(2)}=V-V^{(1)}} \end{aligned} .$$

Die erste Bedingung liefert wieder gleiche Temperaturen in beiden Systemen. Die zweite Bedingung enthält die Größe $\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}}$, die bereits über die Mechanik eine feste Bedeutung hat, die wir nun herausarbeiten wollen.

Was habe wir bisher gelernt? Die Entropie eines (Teil-)Systems hängt im

einfachsten Fall ¹ ab von E, N, V , d.h.

$$\begin{aligned}
 S &= S(E, V, N) \\
 dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) \Big|_{V, N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) \Big|_{E, V} dN + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \Big|_{E, N} dV \\
 &= \frac{1}{T} dE - \frac{\mu}{T} dN + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \Big|_{E, N} dV \\
 \text{bzw.} \quad dE &= T dS + \mu dN - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \Big|_{E, N} dV . \quad (*)
 \end{aligned}$$

Die Gleichung $S = S(E, V, N)$ lässt sich invertieren zu $E = E(S, V, N)$. Daraus folgt

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) \Big|_{V, N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) \Big|_{S, V} dN + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) \Big|_{S, N} dV .$$

Vergleich mit (*) liefert

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) \Big|_{V, N} &= T \\
 \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) \Big|_{S, V} &= \mu \\
 \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) \Big|_{S, N} &= -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \Big|_{E, N} .
 \end{aligned}$$

Wenn wir die Wand um dx verschieben, verändert sich das Volumen hierbei um $dV = A dx$, wobei A die Fläche der Wand ist. Hierbei wird eine Arbeit $dW = F dx = p A dx = p dV$ verrichtet. Da das System bei Volumenzunahme Energie verliert, definiert man $dE = -p dV$. Damit haben wir

DRUCK	
$p = T \left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V} \right) \Big _{E, N} \quad (2.4)$	

¹Es sind natürlich noch andere Zustandsvariablen denkbar, wenn z.B. elektromagnetische Felder anliegen oder das System aus verschiedenen Teilchenarten zusammengesetzt ist.

Auch hierbei gilt:

In einem isolierten System stellt sich in allen makroskopischen Teilvolumina (überall) derselbe Druck ein.

Demnach sind auch V und p zueinander konjugiert, das heißt, dass man von der einen zur anderen Variablen über eine Legendre-Transformation kommt. Interessant ist noch, dass jeweils eine der beiden Legendre-Partner extensiv (E, N, V) und der andere intensiv (T, μ, p) ist.

2.2.2 Ist die statistische Entropie dieselbe wie die thermodynamische?

Um zu zeigen, dass die statistische Entropie mit der thermodynamischen Entropie identifiziert werden kann, sind zwei wesentliche Aussagen zu kontrollieren:

1. S ist extensiv (additiv).
2. S erfüllt den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik: Bei allen in einem isolierten System noch möglichen Prozessen nimmt die Entropie nicht ab ($dS \geq 0$)!

Die erste Bedingung ist leicht zu sehen. Wenn man zwei Systeme in Kontakt bringt, bleiben die fixen Variablen $\vec{f}^{(\alpha)}$ individuell erhalten und für die variablen Zustandsgrößen \vec{v} ist die Summe vorgegeben $\vec{v} = \vec{v}^{(1)} + \vec{v}^{(2)}$. Die Zahl der Mikrozustände ist über die Faltung gegeben

$$Z(\vec{v}, \vec{f}^{(1)}, \vec{f}^{(2)}) = \sum_{v^{(1)}} Z^{(1)}(\vec{v}^{(1)}, \vec{f}^{(1)}) Z^{(2)}(\vec{v} - \vec{v}^{(1)}, \vec{f}^{(2)}) . \quad (2.5)$$

Wie wir anhand des Modellsystems gesehen haben, trägt bei makroskopisch großen Systemen im wesentlichen nur ein Zustand $\vec{v}^{*(1)}$ zur Summe bei und

$$Z(\vec{v}, \vec{f}^{(1)}, \vec{f}^{(2)}) = Z^{(1)}(\vec{v}^{*(1)}, \vec{f}^{(1)}) Z^{(2)}(\vec{v} - \vec{v}^{*(1)}, \vec{f}^{(2)}) .$$

Man kann leicht zeigen, dass dieses Ergebnis für beliebige Systeme im t.d.L. exakt wird. Für die Entropie gilt somit die

ADDITIVITÄT

$$S = k_B \ln [Z] = k_B \ln [Z^{(1)}] + k_B \ln [Z^{(2)}] .$$

2.2.3 Zweiter Hauptsatz

Um die statistische Entropie tatsächlich mit der thermodynamischen identifizieren zu können, müssen wir noch die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes nachweisen. Es bleibt zu zeigen, dass bei allen, innerhalb eines isolierten Systems ablaufenden Prozessen die Entropie nicht abnimmt. Nach den Vorbereitungen des letzten Abschnitts ist der Beweis nicht mehr sehr schwierig. Wir betrachten wieder zwei zunächst isolierte Systeme 1 und 2, deren zugehörige mikrokanonische Gesamtheiten die Phasenvolumina

$$Z^{(\alpha)}(E^{(\alpha)}, N^{(\alpha)}, V^{(\alpha)})$$

besetzen. Das Gesamtsystem, bestehend aus den immer noch getrennten Systemen, hat dann das Phasenvolumen

$$Z(E, N, V) = \prod_{\alpha=1}^2 Z^{(\alpha)}(E^{(\alpha)}, N^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}),$$

mit der Entropie

$$S(E, N, V) = \sum_{\alpha=1}^2 S^{(\alpha)}(E^{(\alpha)}, N^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}).$$

Wenn wir die beiden Systeme, wie im Zusammenhang mit Gleichung (2.5) [Seite 48] beschrieben, in Kontakt bringen, ist die Entropie nachher

$$S(\vec{v}, \vec{f}^{(1)}, \vec{f}^{(2)}) = k_B \ln \left[\sum_{\tilde{v}^{(1)}} Z^{(1)}(\tilde{v}^{(1)}, \tilde{f}^{(1)}) Z^{(2)}(\tilde{v} - \tilde{v}^{(1)}, \tilde{f}^{(2)}) \right].$$

Der Zustand vor dem Kontakt, stellt einen der Summanden dar. Da die Summanden alle nicht-negativ sind, wird die Entropie sicherlich nicht kleiner. Wie bereits vorher besprochen, dominiert im t.d.L. einer der Summanden die Summe und zwar ist das der größte aller Summanden, genau der, der das neue Gleichgewicht festlegt. Solange sich die Makrozustände der beiden Systeme durch den Kontakt ändern, bedeutet das, dass ein anderer Summand größer ist als der, der zum Ausgangszustand gehört, und die Entropie nimmt zu.

Richtung des Energieflusses

Nachdem wir die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes nachgewiesen haben, wollen wir uns noch überlegen, in welche Richtung Energie bzw. Teilchen zwischen den Systemen ausgetauscht wird / werden.

Wir betrachten wieder ganz allgemein die Situation, bei der durch den Kontakt bestimmte Zustandsgrößen individuell erhalten bleiben und andere nur in Summe. Vor dem Kontakt gilt

$$S(\vec{f}^{(1)}, \vec{f}^{(2)}, \vec{v}) = S^{(1)}(\vec{f}^{(1)}, \vec{v}^{(1)}) + S^{(2)}(\vec{f}^{(2)}, \vec{v} - \vec{v}^{(1)}) .$$

Nach dem Kontakt im thermischen Gleichgewicht gilt im t.d.L.

$$S(\vec{f}^{(1)}, \vec{f}^{(2)}, \vec{v}) = S^{(1)}(\vec{f}^{(1)}, \vec{v}^{*(1)}) + S^{(2)}(\vec{f}^{(2)}, \vec{v} - \vec{v}^{*(1)}) .$$

Die Änderung der Entropie ist somit

$$\Delta S(\vec{f}^{(1)}, \vec{f}^{(2)}, \vec{v}) = \Delta S^{(1)}(\vec{f}^{(1)}, \vec{v}^{*(1)}) + \Delta S^{(2)}(\vec{f}^{(2)}, \vec{v} - \vec{v}^{*(1)}) .$$

Wir entwickeln um den Anfangszustand und erhalten

$$\Delta S = \left(\nabla_{\vec{v}^{(1)}} S^{(1)}(\vec{f}^{(1)}, \vec{v}^{(1)}) - \nabla_{\vec{v}^{(2)}} S^{(2)}(\vec{f}^{(2)}, \vec{v}^{(2)}) \Big|_{\vec{v}^{(2)} = \vec{v} - \vec{v}^{(1)}} \right) \Delta \vec{v}^{(1)} \stackrel{!}{\geq} 0 .$$

Diese Ungleichung ist allgemein gültig. Wir können also z.B. thermischen Kontakt betrachten, bei dem nur Energie ausgetauscht werden kann. Dann lautet die Ungleichung

$$\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial E_1} - \frac{\partial S^{(2)}}{\partial E_2} \right) (E_1^* - E_1^0) = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) (E_1^* - E_1^0) \stackrel{!}{\geq} 0 .$$

Wenn nun vor dem Kontakt $T_1 > T_2$ war, dann folgt hieraus $\Delta E_1 \leq 0$. Die Energie des ersten Systems mit der höheren Anfangsenergie nimmt ab. Genauso kann man sich überlegen, was passiert, wenn wir bei den beiden System, die sich bereits im thermischen Gleichgewicht befinden, auch noch Teilchenaustausch zulassen.

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial N_1} - \frac{\partial S^{(2)}}{\partial N_2} \right) (N_1^* - N_1^0) \\ &= \left(\frac{\mu_1}{T} - \frac{\mu_2}{T} \right) \Delta N_1 \\ &= \left(\mu_1 - \mu_2 \right) \frac{\Delta N_1}{T} \\ &\stackrel{!}{\geq} 0 . \end{aligned}$$

Hieraus folgt, dass Teilchen vom System mit höherem chemischen Potential in das System mit kleinerem chemischen Potential fließen. Ganz genauso kann man zeigen, dass zwei Systeme, die bereits im thermischen Kontakt sind, die Trennwand zwischen ihnen so verschieben, dass sich derselbe Druck auf beiden Seiten einstellt. Das geschieht so, dass das Volumen in dem Teilsystems zunimmt, in dem der Druck vorher größer war.

2.2.4 Der Erste Hauptsatz und die Grundrelation der Thermodynamik

Gleichermaßen wichtig für die Thermodynamik wie für die Statistische Physik des Gleichgewichts ist der Begriff der **quasi-statischen Zustandsänderung**. Darunter versteht man in der Statistischen Physik eine stetige und so langsame Variation der Zustandsvariablen, dass sich in jedem Moment eine mikrokanonische Gesamtheit definieren lässt. Der Ablauf lässt sich immer so langsam gestalten, dass in jedem Moment das System als isoliert und im Gleichgewicht gelten kann. Es ist also auch zu jedem Zeitpunkt während der quasi-statischen Änderung eine Entropie definierbar. Für eine infinitesimale Änderung der Entropie muss dann gelten:

$$dS(E, N, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) \Big|_{N, V} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) \Big|_{E, V} dN + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \Big|_{E, N} dV \quad (2.6)$$

$$= \frac{1}{T} dE - \frac{\mu}{T} dN + \frac{p}{T} dV. \quad (2.7)$$

Daraus lesen wir auch ab, dass die Entropie das thermodynamische Potential der mikrokanonischen Gesamtheit ist

ENTROPIE $S(E, N, V)$ (Differentialle)	
$dS = \frac{1}{T} dE - \frac{\mu}{T} dN + \frac{p}{T} dV$ $\left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} \right) \Big _{V, N} = \frac{1}{T}$ $\left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial N} \right) \Big _{E, V} = -\frac{\mu}{T}$ $\left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V} \right) \Big _{E, N} = \frac{p}{T},$	(2.8)

denn die Ableitungen nach den natürlichen Variablen E, N, V liefern die dazu konjugierten Variablen T, μ, p .

Alternativ können wir Gleichung (2.7) [\[Seite 51\]](#) auch umformen in

$$dE = TdS - pdV + \mu dN, \quad (2.9)$$

so dass die Energie $E(S, N, V)$ zu einer Funktion von S, N, V wird, mit den Ableitungen

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right) \Big|_{V,N} &= T \\ \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right) \Big|_{S,V} &= \mu \\ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right) \Big|_{S,N} &= -T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) \Big|_{E,N} = -p . \end{aligned} \tag{2.10}$$

Die Gleichung (2.7) [\[Seite 51\]](#) ist gleichbedeutend mit dem

ERSTER HAUPTSATZ
$TdS = dE + pdV - \mu dN ,$

den wir hier speziell für ein Gas aus N Teilchen einer Sorte im Volumen V abgeleitet haben. Nehmen wir noch die Gültigkeit des Zweiten Hauptsatzes hinzu, so erhalten wir die Grundrelation der Thermodynamik, die einer Zusammenfassung der beiden ersten Hauptsätze entspricht

GRUNDRELATION DER THERMODYNAMIK
$TdS \geq dE + pdV - \mu dN .$

Es bleibt noch der Dritte Hauptsatz zu beweisen. Diesen Beweis können wir aber erst im Rahmen der Quantenstatistik durchführen.

Damit haben wir die Grundrelation und infolgedessen die gesamte makroskopische Thermodynamik statistisch begründet. Alle Messrößen lassen sich über Phasenvolumen und Hamilton-Funktion auf mikroskopische Wechselwirkungen zurückführen.

Folgerung aus der Homogenität

Die natürlichen Variablen der Entropie (E, N, V) sind alle extensive Größen. Wegen der Homogenität muss dann gelten

$$S(\lambda E, \lambda N, \lambda V) = \lambda S(E, N, V) .$$

Wir leiten beide Seiten ab und erhalten

aus der linken Seite:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} S(\lambda E, \lambda N, \lambda V) &= \frac{\partial}{\partial E'} \left(S(E', \lambda N, \lambda V) \right) \Big|_{E'=\lambda E} E + \frac{\partial}{\partial N'} \left(S(\lambda E, N', \lambda V) \right) \Big|_{N'=\lambda N} N \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial V'} \left(S(\lambda E, \lambda N, V') \right) \Big|_{V'=\lambda V} V , \end{aligned}$$

aus der rechten Seite:

$$\frac{d}{d\lambda} S(\lambda E, \lambda N, \lambda V) = S(E, N, V) .$$

Beide Seite zusammen liefern:

$$\begin{aligned} S(E, N, V) &= \frac{\partial}{\partial E'} \left(S(E', \lambda N, \lambda V) \right) \Big|_{E'=\lambda E} E + \frac{\partial}{\partial N'} \left(S(\lambda E, N', \lambda V) \right) \Big|_{N'=\lambda N} N \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial V'} \left(S(\lambda E, \lambda N, V') \right) \Big|_{V'=\lambda V} V . \end{aligned}$$

Da die linke Seite nicht von λ abhängt, muss das auch für die rechte Seite gelten und wir können sie an der Stelle $\lambda = 1$ auswerten. Das liefert

$$S(E, N, V) = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) \Big|_{N,V}}_{\stackrel{(2.8)}{=} 1/T} E + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) \Big|_{E,V}}_{\stackrel{(2.8)}{=} -\mu/T} N + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \Big|_{T,N}}_{\stackrel{(2.8)}{=} -p/T} V .$$

ENTROPIE
$TS(E, N, V) = E - \mu N - pV . \quad (2.11)$

Auf der rechten Seite stehen nur die extensiven natürlichen Variablen zusammen mit den zugehörigen konjugierten intensive Größen.

Zusammenfassung

Die natürlichen Variablen der mikrokanonischen Gesamtheit sind E, N, V . Das Thermodynamische Potential ist die Entropie $S(E, N, V)$, da wir hieraus alle anderen abhängigen Größen (p, T, μ) durch partielle Ableitung berechnen können.

Die Vorgehensweise ist folgendermaßen:

- Formulierung der Hamiltonfunktion $H(\pi|\alpha)$, in der eventuell neben den dynamischen Variablen auch externe Parameter α , wie z.B. das Volumen, vorkommen.
- Berechnung von $Z(E, N, V)$.
- Berechnung der Entropie $S(E, N, V) = k_B \ln(Z)$.
- Festlegung der Temperatur, des chemischen Potentials und des Drucks über obige Formeln.
- Bestimmung der (Inneren) Energie $U = \langle H \rangle$ durch Invertieren von

$$S(E, N, V) = \mathbf{S} ; \Rightarrow E = E(\mathbf{S}, N, V) .$$

- Durch Legendre-Transformation können weitere thermodynamische Potentiale berechnet werden, z.B.

freie Energie	$F(T, V, N) = U - TS$
freie Gibbs'sche Enthalpie	$G(T, p, N) = U + pV - TS$

Beispiel: Ideales Gas klassischer Teilchen

Als Beispiel betrachten wir [Abschnitt \(4.1.1\)](#) [[Seite 88](#)] ein ideales Gas aus klassischen Teilchen.

2.2.5 Attraktivität des Gleichgewichts und Irreversibilität

Wie wir anhand des einführenden Beispiels gesehen haben, konvergiert ein System in sehr kurzer Zeit in den Gleichgewichtszustand, aus dem es in endlicher Zeit nicht mehr herauskommt. Wir sehen am Beispiel der Modellsysteme, wie die große Zahl der Freiheitsgrade der makroskopischen Systeme neuartige Verhalten einführt. Die in diesem Abschnitt aus einem sehr abstrakten, sehr einfachen Modell abgeleiteten, wesentlichen Aussagen werden

von allen exakt rechenbaren Modellen bestätigt. Die Annahme, dass sie sogar allgemein gültig sind, hat bislang zu keinem Widerspruch zwischen Theorie und Experiment geführt.

Dennoch sind die mikroskopischen Bewegungsgleichungen zeitumkehrinvariant und das gilt zunächst auch für makroskopische Systeme: Wir präparieren das System in einem thermodynamisch extrem unwahrscheinlichen Zustand π^{**} und lassen es ins Gleichgewicht laufen. Dann messen wir zu einem festen Zeitpunkt die Orte und Impulse aller Teilchen. Dann präparieren wir einen Zustand mit denselben Orten aber entgegengesetzten Impulsen. Dann wird das System definitiv wieder in kürzester Zeit in den thermodynamisch extrem unwahrscheinlichen Zustand π^{**} laufen. Nun können wir natürlich nicht so einfach 10^{24} Teilchen mit ganz genauen Orten und Impulsen präparieren und beliebige kleine Änderungen würden schon reichen, dass das System das Gleichgewicht nicht mehr verlassen kann. Aber warum kommt das System im Laufe der Zeit nicht von selber (da es ja nach der Ergodenhypothese jedem Punkte beliebig nahe kommt) auf den Phasenraumpunkt, der aus dem Gleichgewicht wieder zu π^{**} führt? Die Antwort lautet, das Mass der Zustände, die wieder aus dem Gleichgewicht herausführen geht im t.d.L. gegen Null.

2.3 Kanonische Gesamtheit

Die mikrokanonische Gesamtheit beschreibt isolierte Systeme. Diese doch sehr idealisierte Situation wollen wir dahingehend abändern, dass wir nur noch ein geschlossenes System betrachten, das mit seiner Umgebung Energie austauschen kann. Wir nennen das uns interessierende System vorübergehend **Referenzsystem**. Die Umgebung (**Wärmebad**) sei sehr viel größer als das Referenzsystem. Das Gesamtsystem, bestehend aus Referenzsystem und Bad, sei wieder isoliert. Wir haben diese Situation bereits im vorherigen Abschnitt angesprochen und gefunden, dass sich ein Gleichgewicht einstellen wird, bei dem im Referenzsystem und im Wärmebad dieselbe Temperatur vorliegt. Da das Wärmebad unendlich groß sein soll, ändert es seine Temperatur nicht beim Kontakt mit dem Referenzsystem. D.h. das Referenzsystem wird die Temperatur des Wärmebades übernehmen. Das Statistische Ensemble, das diese Situation beschreiben wird nennt man **kanonische Gesamtheit**.

2.3.1 Wahrscheinlichkeitsdichte

Wir wollen nun die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\pi_R | N_R, N_B, V_R, V_B, E)$ des Referenzsystems herleiten. Hierbei steht der Index R für Referenzsystem und

B für das Bad. Für das Gesamtsystem gilt

$$\begin{aligned} N &= N_R + N_B \\ V &= V_R + V_B \\ E &= H_R(\pi_R) + H_B(\pi_B) . \end{aligned}$$

Die letzte Gleichung setzt voraus, dass die Wechselwirkung zwischen den beiden Teilsystemen, die vorhanden sein muss, um den Energieaustausch überhaupt zu ermöglichen, dennoch so gering ist, dass die Energie des Gesamtsystems gleich der Summe der Teilenergien ist. Die Marginalisierungsregel liefert

$$p(\pi_R|N_R, N_B, V_R, V_B, E) = \int_{V_B} p(\pi_R, \pi_B|N_R, N_B, V_R, V_B, E) \mathcal{D}_{\pi_B}^{N_B} .$$

Der Integrand ist die Wahrscheinlichkeitsdichte für das Gesamtsystem und wir haben somit

$$\begin{aligned} p(\pi_R|N_R, N_B, V_R, V_B, E) &= \int_{V_B} \frac{\delta(H(\pi_R, \pi_B) - E)}{Z(E, N, V)} \mathcal{D}_{\pi_B}^{N_B} \\ &= \frac{1}{Z(E, N, V)} \int_{V_B} \delta(H_B(\pi_B) - (E - H_R(\pi_R))) \mathcal{D}_{\pi_B}^{N_B} . \end{aligned}$$

Das verbleibende Integral ist gerade der Inhalt der Hyperfläche des Bades zur Energie $E - H_R(\pi_R)$. Das führt zu

$$p(\pi_R|N_R, N_B, V_R, V_B, E) = \frac{Z_B(E - H_R(\pi_R), N_B, V_B)}{Z(E, N, V)} .$$

Uns interessiert hier lediglich die Abhängigkeit von π_R . Alle anderen Faktoren können wir in die Normierung stecken und erhalten

$$p(\pi_R|N_R, N_B, V_R, V_B, E) = \frac{1}{Z} Z_B(E - H_R(\pi_R), N_B, V_B) .$$

Wir machen nun wieder die Sattelpunktsnäherung, die exakt wird für $N_B \rightarrow \infty$.

$$\begin{aligned} p(\pi_R|N_R, N_B, V_R, V_B, E) &= \frac{1}{Z} e^{\ln[Z_B(E - H_R(\pi_R), N_B, V_B)]} \\ &= \frac{1}{Z} e^{\frac{1}{k_B} S_B(E - H_R(\pi_R), N_B, V_B)} \\ S_B(E - H_R(\pi_R), N_B, V_B) &= S_B(E, N_B, V_B) - \left. \frac{\partial S_B(E_B, N_B, V_B)}{\partial E_B} \right|_{E_B=E} H_R(\pi_R) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 S_B(E_B, N_B, V_B)}{\partial E_B^2} \right|_{E_B=E} H_R^2(\pi_R) + \dots \end{aligned}$$

Der Term erster Ordnung liefert

$$\left. \frac{\partial S_B(E_B, N_B, V_B)}{\partial E_B} \right|_{E_B=E} H_R(\pi_R) = \frac{H_R(\pi_R)}{T_B},$$

wobei zu berücksichtigen ist, dass $T_B = T$. Der Term zweiter Ordnung kann wie folgt abgeschätzt werden. S_B , E_B und H_R sind extensive Größen und somit proportional zur jeweiligen Teilchenzahl, d.h.

$$\left. \frac{\partial^2 S_B(E_B, N_B, V_B)}{\partial E_B^2} \right|_{E_B=E} H_R^2(\pi_R) \propto \frac{N_B}{N_B^2} N_R^2 = N_R \frac{N_R}{N_B}.$$

Der Term erster Ordnung ist proportional zu N_R , so dass der Term zweiter Ordnung relativ hierzu um den Faktor N_R/N_B kleiner ist und für $N_B \rightarrow \infty$ vernachlässigbar wird.

Damit haben wir das Ergebnis hergeleitet. Wir können nun die Indizes weglassen, da das Bad außer als Temperatur-Lieferant nicht mehr auftaucht.

WAHRSCHEINLICHKEITSDICHTE DER KANONISCHEN GESAMTHEIT
--

$p(\pi T, N, V, d) = \frac{1}{Z(T, N, V, d)} e^{-\beta H(\pi)}.$
--

Die Normierung $Z(E, N, V, d)$ (Zahl der Mikrozustände) wird auch Zustandssumme² genannt.

KANONISCHE ZUSTANDSSUMME

$Z(T, N, V, d) = \int e^{-\beta H(\pi)} \mathcal{D}_\pi^N = \frac{1}{h^{dN} N!} \int e^{-\beta H(\pi)} d^{2N} \pi.$

Bevor wir mit dem Formalismus weitermachen. Wollen wir zwei Beispiele besprechen.

²hier besser Zustandsintegral

a) Ideales Gas klassischer Teilchen

Das ideale Gas klassischer Teilchen in der kanonischen Gesamtheit wird in Abschnitt [Abschnitt \(4.1.4\)](#) [[Seite 95](#)] behandelt.

b) Freie klassische Teilchen in einem externen Potential

Wir betrachten noch die realistischere Situation von N nicht wechselwirkenden klassischen Teilchen in drei Dimensionen, die ein externes Potential spüren. Die Hamiltonfunktion ist dann

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{x}) .$$

Der Vektor \vec{x} enthält die Ortskoordinaten aller Teilchen. Ebenso werden wir den Vektor \vec{p} verwenden, in dem spaltenweise die Impulskoordinaten aller Teilchen angeordnet sind. Die kanonische Zustandssumme ist dann

$$\begin{aligned} Z(T, N, V) &= \frac{1}{h^N N!} \int e^{-\beta V(\vec{x})} d^N x \int e^{-\frac{\beta}{2m} \vec{p}^2} d^N p \\ &= \int e^{-\frac{\beta}{2m} \vec{p}^2} d^N p \left(\int e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp \right)^N \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} \\ &= \int e^{-\frac{\beta}{2m} \vec{p}^2} d^N p = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{N/2} \\ Z(T, N, V) &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{N/2} \int e^{-\beta V(\vec{x})} d^N x \end{aligned}$$

KANONISCHE ZUSTANDSSUMME FREIER KLASSISCHER TEILCHEN
$Z(T, N, V) = \frac{\lambda_T^{-N}}{N!} \int e^{-\beta V(\vec{x})} d^N x$ $\lambda_T := \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (\text{thermische de Broglie Wellenlänge}) .$

2.3.2 Verbindung zur Thermodynamik

Als erstes berechnen wir die Innere Energie $U(T, N, V) = \langle H \rangle$

$$U(T, N, V) = \frac{1}{Z(T, N, V)} \int H(\pi) e^{-\beta H(\pi)} \mathcal{D}_\pi^N \quad (2.12)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln [Z] = k_B T^2 \frac{\partial \ln [Z(T, N, V)]}{\partial T}. \quad (2.13)$$

Die mikrokanonische Gesamtheit ist durch die Variablen $(E = U), N, V$ bestimmt. Das sind, wie man bereits aus der Thermodynamik weiß, die **natürlichen Variablen** des **thermodynamischen Potentials** $S = S(U, N, V)$. Daraus kann man die Energie $U(S, N, V)$ als Funktion von S, N, V ausdrücken. Demnach ist die Innere Energie kein thermodynamisches Potential in den **kanonischen** Variablen (T, N, V) .

Die Variablen T, N, V sind die natürlichen Variablen der **Freien Energie**, die somit anstelle von S in der kanonischen Gesamtheit die Rolle des thermodynamischen Potentials übernimmt. Um von einer Funktion in den Variablen (S, N, V) zu einer Funktion in (T, N, V) überzugehen benötigen wir die Legendre-Transformation, die dann im vorliegenden Fall zur **Freien Energie** führt

FREIE ENERGIE	
$F(T, N, V) = U(T, V, N) - T S(T, V, N) . \quad (2.14)$	

Wir überzeugen uns, dass die Variablen-Transformation in der Tat geklappt hat:

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$\stackrel{(2.9)}{=} TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT .$$

Damit gilt

FREIE ENERGIE <i>(Totales Differential)</i>
$dF(T, N, V) = -SdT - pdV + \mu dN . \quad (2.15)$

Also ist F in der Tat eine Funktion der kanonischen Variablen.

Wir wollen nun eine Beziehung zwischen $F(T, N, V)$ und $Z(T, N, V)$ herstellen. Dazu betrachten wir zunächst das totale Differential der Freien Energie für konstantes N

$$dF = -SdT - pdV . \quad (2.16)$$

Für den Druck verwenden wir die Beziehung

$$\begin{aligned} p &= -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle \\ p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln [Z(T, N, V)] . \end{aligned} \quad (2.17)$$

Das lässt sich wie folgt zeigen

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln [Z(T, N, V)] = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial V} \int e^{-\beta H(\pi)} \mathcal{D}_\pi^{\mathcal{N}} .$$

Die Volumengrenzen stecken wir über ein kastenförmiges Potential in die Hamiltonfunktion. Dadurch sind die Integrationsgrenzen unabhängig von V und wir können Ableitung und Integral vertauschen

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta} \ln [Z(T, N, V)] &= \frac{1}{\beta Z} \int \frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta H(\pi)} \mathcal{D}_\pi^{\mathcal{N}} \\ &= \frac{1}{\beta Z} \int e^{-\beta H(\pi)} \frac{\partial(-\beta H)}{\partial V} \mathcal{D}_\pi^{\mathcal{N}} \\ &= -\frac{1}{Z} \int e^{-\beta H(\pi)} \frac{\partial H}{\partial V} \mathcal{D}_\pi^{\mathcal{N}} = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = p . \end{aligned}$$

Wir betrachten nun das totale Differential von $\ln [Z(T, N, V)]$ (weiterhin für

konstantes N)

$$\begin{aligned}
 d \ln [Z] &= \underbrace{\left(\frac{\partial \ln [Z]}{\partial T} \right) \Big|_{N,V}}_{\stackrel{(2.13)}{=} \beta U/T} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \ln [Z]}{\partial V} \right) \Big|_{T,N}}_{\stackrel{(2.17)}{=} \beta p} dV \\
 &= \beta \left(\frac{U}{T} dT + p dV \right) \\
 &\stackrel{(2.14)}{=} \beta \left(\frac{F}{T} dT + S dT + p dV \right) \\
 &\stackrel{(2.16)}{=} \beta \left(\frac{F}{T} dT - dF \right) = - \left(F \underbrace{\frac{-dT}{k_B T^2}}_{d\beta} + \beta dF \right) \\
 &= -d(\beta F) .
 \end{aligned}$$

Somit haben wir das gesuchte Ergebnis

FREIE ENERGIE (Zustandssumme)
$F(T, N, V) = -k_B T \ln [Z(T, N, V)]$ $Z(T, N, V) = e^{-\beta F} .$

Da die Freie Energie ein thermodynamische Potential ist, können wir hieraus alle unabhängigen Variablen durch Ableiten bestimmen. Die Bestimmung der Innere Energie aus F haben wir im Prinzip bereits in Gleichung (2.13) [\[Seite 59\]](#) erledigt. Wir erhalten

$$\begin{aligned}
 U &= - \frac{\partial \ln [Z]}{\partial \beta} & (2.18) \\
 &= - \frac{\partial \ln [e^{-\beta F}]}{\partial \beta} = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} .
 \end{aligned}$$

Ebenso folgt die Beziehung für den Druck aus Gleichung (2.17) [\[Seite 60\]](#)

$$p = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial(\beta F)}{\partial V} = - \frac{\partial F}{\partial V} .$$

Aus Gleichung (2.15) [Seite 60] erhalten wir die Entropie gemäß

$$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \Big|_{N, V} = k_B \left(\frac{\partial(T \ln [Z])}{\partial T} \right) \Big|_{N, V} .$$

Dies entspricht der Definition, die in der Thermodynamik verwendet wird. Wir werden später noch zeigen, dass die so bestimmte Entropie mit der mikrokanonischen Definition übereinstimmt.

Folgerung aus der Homogenität

Die natürlichen Variablen der Freien Energie sind (T, N, V) , hierbei sind die letzten beiden extensive Größen. Wegen der Homogenität muss dann gelten

$$F(T, \lambda N, \lambda V) = \lambda F(T, N, V) .$$

Wir leiten beide Seiten ab und erhalten

a) aus der linken Seite:

$$\frac{d}{d\lambda} F(T, \lambda N, \lambda V) = N \frac{\partial}{\partial N'} F(T, N', \lambda V) \Big|_{N'=\lambda N} + V \frac{\partial}{\partial V'} F(T, \lambda N, V') \Big|_{V'=\lambda V}$$

b) aus der rechten Seite:

$$\frac{d}{d\lambda} F(T, \lambda N, \lambda V) = F(T, N, V) .$$

Beide Seite zusammen liefern:

$$F(T, N, V) = N \frac{\partial}{\partial N'} F(T, N', \lambda V) \Big|_{N'=\lambda N} + V \frac{\partial}{\partial V'} F(T, \lambda N, V') \Big|_{V'=\lambda V} .$$

Da die linke Seite nicht von λ abhängt, muss das auch für die rechte Seite gelten und wir können sie an der Stelle $\lambda = 1$ auswerten. Das liefert

$$F(T, N, V) = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right) \Big|_{T, V}}_{\stackrel{(2.15)}{=} \mu} N + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) \Big|_{T, N}}_{\stackrel{(2.15)}{=} -p} V .$$

FREIE ENERGIE <i>(alternative Darstellung)</i>
$F(T, N, V) = \mu N - pV .$

Auf der rechten Seite stehen nur die extensiven natürlichen Variablen zusammen mit den zugehörigen konjugierten intensive Größen.

Nur bei Kenntnis der Abhängigkeit eines thermodynamischen Potentials von seinen natürlichen Variablen kann man alle thermodynamischen Größen des Systems berechnen. Die Beziehung $F = -pV - \mu N$ reicht z.B. nicht aus, denn für die Freie Energie fehlt die natürliche Variable T .

Vorgehensweise

Im Rahmen der kanonischen Gesamtheit wird man also ausgehend von der Hamiltonfunktion zunächst die Zustandssumme und daraus die Freie Energie bestimmen.

Wärmekapazität

Wir wollen nun die Formel für die Wärmekapazität in der kanonischen Gesamtheit herleiten. Die Wärmekapazität C_V ist definiert als

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_{N,V} = -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right) \Big|_{N,V} .$$

Da die Innere Energie gleich der mittleren Energie ist, erhalten wir

$$\begin{aligned}
 - \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right) \Big|_{N,V} &= - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\int H e^{-\beta H} \mathcal{D}_\pi^N}{Z} \right) \Big|_{N,V} \\
 &= \frac{\int H^2 e^{-\beta H} \mathcal{D}_\pi^N}{Z} - \frac{\int H e^{-\beta H} \mathcal{D}_\pi^N}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \\
 &= \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \langle (\Delta H)^2 \rangle
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

Also ist die

WÄRMEKAPAZITÄT

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_{N,V} = k_B \beta^2 \langle (\Delta H)^2 \rangle \geq 0.$$

Wir sehen, dass die Wärmekapazität nicht negativ sein kann. Andererseits erhalten wir mit $S(T, N, V) = S(E(T), N, V)$ einen alternativen Ausdruck für die Wärmekapazität

$$\left(\frac{\partial S(T, N, V)}{\partial T} \right) \Big|_{N,V} = \left(\frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} \right) \Big|_{N,V} \left(\frac{\partial E(T, N, V)}{\partial T} \right) \Big|_{N,V} = \frac{1}{T} C_V$$

und somit gilt auch

WÄRMEKAPAZITÄT II

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

Hieran können wir die **thermische Stabilität** ablesen

$$0 \leq C_V = \frac{T dS}{dT} \Big|_{V,N} = \frac{dW}{dT}.$$

Das heißt, Wärmezufuhr bei konstantem Volumen und konstanter Teilchenzahl erhöht die Temperatur.

Gleichung (2.19) [Seite 63] kann auch genutzt werden, um eine interessante Beziehung zur Berechnung der Energiefluktuationen herzuleiten

$$\langle (\Delta H)^2 \rangle = - \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right) \Big|_{N,V} \stackrel{(2.18)}{=} \left(\frac{\partial^2 \ln [Z(T, N, V)]}{\partial \beta^2} \right) \Big|_{N,V} \quad (2.20)$$

Außerdem können wir den Ausdruck für die Wärmekapazität auch nutzen, um die relative Unschärfe in der Energie zu berechnen

$$\begin{aligned}\frac{\Delta E}{E} &:= \frac{\sqrt{\langle(\Delta H)^2\rangle}}{U} \\ &= \frac{\sqrt{C_V k_B T^2}}{U} = T \frac{\sqrt{C_V k_B}}{U}.\end{aligned}$$

Nun sind sowohl die Wärmekapazität als auch die Innere Energie extensive Größen und somit geht die relative Unschärfe der Energie wie

$$\frac{\Delta E}{E} \propto T \frac{1}{\sqrt{N}}$$

gegen Null. Das heißt, im t.d.L. ist die Innere Energie der kanonischen Gesamtheit gleich der Energie der mikrokanonischen Gesamtheit bei gleicher Temperatur. Allerdings müssen wir noch zeigen, dass beide Temperaturen tatsächlich gleich sind.

Äquivalenz von mikrokanonischer und kanonischer Gesamtheit (Ergänzungstoff)

In der kanonischen Gesamtheit ist die Temperatur T ein von außen vorgegebener Parameter (natürliche Variable) während sie in der mikrokanonischen Gesamtheit über die Formel

$$\frac{1}{T_{mkG}} := \left(\frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} \right) \Big|_{N, V} \quad (2.21)$$

definiert ist. Um die Äquivalenz zwischen kanonischer und mikrokanonischer Gesamtheit zu zeigen, betrachten wir noch einmal den Ausdruck für die Innere Energie in der kanonischen Gesamtheit

$$\begin{aligned}\langle H \rangle &= \frac{1}{Z} \int H(\pi) e^{-\beta H(\pi)} \mathcal{D}_\pi^{\mathcal{N}} \\ &= \frac{1}{Z} \int E \rho(E) e^{-\beta E} dE,\end{aligned}$$

wobei $\rho(E)$ die Zustandsdichte repräsentiert. Die Tatsache, dass die Energieunschärfe im t.d.L. gegen Null geht, bedeutet, dass $\rho(E)e^{-\beta E}$ eine scharf gepeakte Funktion ist. Wir können also wieder die Sattelpunktnäherung verwenden, um das Integral zu berechnen, dazu entwickeln wir

$$\Phi := \ln [\rho(E)e^{-\beta E}] = -\beta E + \underbrace{\ln [\rho(E)]}_{S(E, N, V)/k_B}$$

in eine Taylorreihe um die Position des Maximums. Das Maximum liegt bei der Inneren Energie³, die wir aus folgender Bedingung erhalten

$$0 = \frac{\partial \Phi}{\partial E} = -\beta + \frac{1}{k_B} \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} = \frac{1}{T_{mkG}}.$$

Damit ist die Äquivalenz der Temperaturen bewiesen. Außerdem liefert diese Gleichung die Position $E^* = U$, des Maximums von Φ . Wir machen nun weiter mit der Taylorentwicklung

$$\Phi = \Phi(E^*) + \frac{\partial \Phi}{\partial E}(E - E^*) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^2}(E - E^*)^2.$$

Die erste Ableitung verschwindet am Maximum. Die zweite Ableitung an der Stelle $\mathbf{E} = \mathbf{E}^*$ liefert

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E^2} &= \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{k_B} \overbrace{\frac{\partial S}{\partial E}}^{(2,21)1/T_{mkG}} - \beta \right) = \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T_{mkG}} - \overbrace{\frac{\partial \beta}{\partial E}}{=0} \\ &= -\frac{1}{k_B T_{mkG}^2} \left(\frac{\partial T_{mkG}}{\partial E} \right) \Big|_{N,V} \\ &= -\frac{1}{k_B T_{mkG}^2} \left(\frac{\partial E}{\partial T_{mkG}} \right)^{-1} \Big|_{N,V} \\ &= -\frac{1}{k_B T_{mkG}^2} \left(\frac{\partial U(T, N, V)}{\partial T} \right)^{-1} \Big|_{N,V} \\ &= -\frac{1}{k_B T_{mkG}^2} \frac{1}{C_V}. \end{aligned}$$

Den vorletzten Schritt konnten wir durchführen, da die Temperaturen am Maximum der Energie gleich sind. Somit lautet die Reihenentwicklung

$$\Phi = \Phi(E^*) - \frac{1}{2k_B T^2 C_V} (E - E^*)^2$$

Im Rahmen der Sattelpunktnäherung berechnen wir nun die Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z(T, N, V) &= \int \rho(E) e^{-\beta E} dE \\ &= \rho(E^*) e^{-\beta E^*} \int e^{-\frac{(E-E^*)^2}{2k_B T^2 C_V}} dE \\ &= \rho(E^*) e^{-\beta E^*} \sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}. \end{aligned}$$

³da bei der Sattelpunktnäherung $\rho(E)e^{-\beta E}$ durch eine Gauß-Funktion approximiert wird, deren Mittelwert gleich der Position des Maximums ist

Die Terme, die wir bei der Sattelpunktnäherung weggelassen haben, verschwinden im t.d.L., wie wir bereits früher gesehen haben. Nun können wir bequem die Freie Energie berechnen

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln [Z] \\ &= - \underbrace{k_B \ln [\rho(E^*)]}_{\stackrel{(2.2)}{=} S_{mkG}} T + k_B T \beta \underbrace{E^*}_U + \frac{1}{2} \ln [2\pi k_B T^2 C_V] \\ &= U - T S_{mkG} + O(\ln [N]) . \end{aligned}$$

Der letzte Term ist im t.d.L. gegenüber den beiden anderen extensiven Größen vernachlässigbar und Der Vergleich mit dem Ausdruck für die Freie Energie in der kanonischen Gesamtheit

$$F(T, N, V) = U(T, N, V) - T S_{kG}(T, N, V)$$

liefert unmittelbar die Äquivalenz der Entropien, also

$$k_B \ln [\rho(E, N, V)] \stackrel{\text{bzw.}}{=} k_B \ln [Z(E, N, V)] \stackrel{\text{bzw.}}{=} - \left(\frac{\partial F(T, N, V)}{\partial T} \right) \Big|_{N, V} .$$

2.3.3 Virialsatz und Äquipartitionstheorem

Wir untersuchen den thermodynamischen Erwartungswert

$$\left\langle \pi_i \frac{\partial H(\pi)}{\partial \pi_j} \right\rangle$$

im kanonischen Ensemble. Das mikrokanonische Ensemble liefert dasselbe Ergebnis. Die Rechnung ist nur wesentlich umfangreicher.

$$\left\langle \pi_i \frac{\partial H(\pi)}{\partial \pi_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int \underbrace{e^{-\beta H(\pi)} \frac{\partial H}{\partial \pi_j}}_{-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \pi_j} e^{-\beta H}} \pi_i \mathcal{D}_\pi^{\mathcal{N}} .$$

Partielle Integration liefert schließlich

$$\left\langle \pi_i \frac{\partial H(\pi)}{\partial \pi_j} \right\rangle = - \frac{k_B T}{Z} \left(\underbrace{e^{-\beta H(\pi)} \Big|_{\pi_{min}}^{\pi_{max}}}_{=0} - \underbrace{\int e^{-\beta H(\pi)} \frac{\partial \pi_i}{\partial \pi_j} \mathcal{D}_\pi^{\mathcal{N}}}_{\delta_{ij} \cdot Z} \right) = \delta_{ij} k_B T . \quad (2.22)$$

Der erste Term bei der partiellen Integration verschwindet an den Rändern des Integrationsgebietes. Der Rand für die Impulse bedeutet $p \rightarrow \pm\infty$ und

somit ist die kinetische Energie unendlich wodurch der Boltzmannfaktor Null wird. Was den Ortsanteil angeht, gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder haben wir ein endliches Volumen, dann muss aber das Potential am Rand unendlich sein, oder das Volumen ist unendlich und auch hier muss das Potential im Unendlichen gegen Unendlich streben, z.B. wie beim harmonischen Oszillator.

Das Ergebnis in Gleichung (2.22) [Seite 67] gilt für beliebige Hamilton-Funktionen.

Wir betrachten nun die physikalische Konsequenzen. Es sei zunächst $\pi_i = p_i$, der kanonische Impuls zu einer verallgemeinerten Koordinate q_i . Dann ist gemäß den Hamilton'schen Bewegungsgleichungen

$$\frac{\partial H(\pi)}{\partial p_i} = \frac{d}{dt} q_i = \dot{q}_i$$

Also gilt $\langle p_i \dot{q}_i \rangle = k_B T$

bzw.
$$\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \langle p_i \dot{q}_i \rangle = 2\langle T \rangle = \mathcal{N} k_B T .$$

Das heißt die mittlere kinetische Energie pro Teilchen ist

$$\langle T \rangle = \frac{d}{2} k_B T .$$

Wenn wir andererseits $\pi_i = q_i$ als eine der verallgemeinerten Koordinaten wählen, dann erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial H(\pi)}{\partial q_i} &= \frac{\partial U(\pi)}{\partial q_i} \\ \Rightarrow \left\langle \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} q_i \frac{\partial U(q)}{\partial q_i} \right\rangle &= \mathcal{N} k_B T . \end{aligned}$$

Wenn das Potential eine homogene Funktion vom Grad α ist, erhalten wir

$$\langle U \rangle = \frac{\mathcal{N} k_B T}{\alpha}$$

und somit

$$\langle T \rangle = \frac{\alpha}{2} \langle U \rangle .$$

Im Fall eines quadratischen Potentials ist die mittlere kinetische Energie gleich der mittleren potentiellen Energie.

Wir hatten in der analytischen Mechanik bereits das Virial als Zeitmittel besprochen. Da Zeitmittel und Scharmittel gleich sind erhalten wir also das bekannte Ergebnis.

Beispiel: Teilchen in einem harmonischen Potential

Wir betrachten N klassische Teilchen in einem harmonischen Potential. In diesem Fall ist

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \langle U \rangle = \frac{\mathcal{N}k_B T}{2} \\ \Rightarrow \langle H \rangle &= \mathcal{N}k_B T . \end{aligned} \quad (2.23)$$

2.4 Großkanonische Gesamtheit

In der **kanonischen Gesamtheit** haben wir die Temperatur als Zustandsvariable eingeführt, die experimentell wesentlich leichter zu kontrollieren ist als die Energie eines Systems. Nun ist es auch schwierig, die Teilchenzahl exakt vorzugeben. Außerdem kann sie sich ändern, wenn man andere Zustandsvariablen ändert. Sie ist daher keine gute Zustandsvariable. Dazu eignet sich das chemische Potential besser. Wir wollen also ein thermodynamisches Potential herleiten, dessen natürliche Variablen die Temperatur T , das chemische Potential μ und weiterhin das Volumen V sind. Das wird uns zur **großkanonischen Gesamtheit** führen.

Hierzu koppeln wir das Referenzsystem an ein **Wärmebad** und **Teilchenreservoir**. Aus den vorherigen Überlegungen wissen wir, dass sich dann eine gemeinsame Temperatur und ein gemeinsames chemische Potential einstellen wird. Beide Zustandsgrößen werden vom Bad vorgegeben, das unendlich groß sein soll. Da die Teilchenzahlen nicht fix sind, müssen wir eine Erweiterung des Phasenraums vornehmen. Wir definieren den **Fockraum** als Aneinanderreihung von Phasenräumen unterschiedlicher Teilchenzahl, angefangen bei Null Teilchen bis hin zu unendlichen vielen Teilchen.

Zur Veranschaulichung betrachten wir ein einfaches Beispiel. Wir beschränken uns hierzu auf 1 oder 2 Teilchen in einer Dimension $d = 1$ und berücksichtigen nur die Ortskoordinaten der Teilchen. Für ein Teilchen benötigen wir einen ein-dimensionalen 'Phasenraum' und für zwei Teilchen einen zweidimensionalen. Wir fügen beide zu einem drei-dimensionalen Koordinatensystem zusammen. Die z -Achse soll den Phasenraum eines Einteilchensystems beschreiben und die xy -Ebene den Phasenraum für zwei Teilchen. Legitime Punkte in diesem Fockraum liegen entweder auf der z -Achse oder in der xy -Ebene.

Für den allgemeinen Formalismus, benötigen wir die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$p(\pi_R^{N_R} | V_R, V_B, N, E)$$

für den Phasenraumpunkt $\pi_R^{N_R}$ des Referenzsystems. Hierbei enthält $\pi_R^{N_R}$ nicht nur Impuls- und Ortskoordinate, sondern auch die Teilchenzahl N_R ,

die angibt, in welchem Sektor des Fockraums der Punkt liegt. Wir haben hier diese Teilchenzahl explizit als Index hinzugefügt, man hätte sie auch als Teil von π definieren können. Wenn das Referenzsystem (R) im Zustand $\pi_R^{N_R}$ vorliegt, dann muss das Bad die Teilchenzahl $N_B = N - N_R$ haben und es kann in irgendeinem Zustand $\pi_B^{N_B}$ mit der Teilchenzahl N_B vorliegen. Wir berechnen zwar die Wahrscheinlichkeiten für alle möglichen Teilchenzahlen N_R , aber zu jedem zu untersuchenden N_R ist die Herleitung wie zuvor und führt über die Marginalisierung zu

$$\begin{aligned} p(\pi_R^{N_R} | V_R, V_B, N, E) &\propto Z_B(E_B = E - H_R^{N_R}(\pi_R) | N_B = N - N_R | V_B) \\ &\propto \exp\left(\frac{1}{k_B} S_B(E_B = E - H_R^{N_R}(\pi_R) | N_B = N - N_R | V_B)\right). \end{aligned}$$

Wir führen wieder die Sattelpunktnäherung ein, wobei die Terme höherer Ordnung für $N \rightarrow \infty$ exakt verschwinden. Wir erhalten folgende Beiträge

$$\begin{aligned} S_B(E - H_R^{N_R}(\pi_R) | N - N_R | V_B) &= S_B(E | N | V_B) \\ &\quad - \left(\left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right) \Big|_{N_B, V_B} \right) \Big|_{E_B = E, N_B = N} H_R^{N_R}(\pi_R) \\ &\quad - \left(\left(\frac{\partial S_B}{\partial N_B} \right) \Big|_{E_B, V_B} \right) \Big|_{E_B = E, N_B = N} N_R \\ &= S_B(E, N, V) - \frac{1}{T_B} H_R^{N_R}(\pi_R) + \frac{\mu_B}{T_B} N_R. \end{aligned}$$

Nun ist aber wieder $T_B = T_R = T$ und zudem $\mu_B = \mu_R = \mu$ und das Ergebnis lautet somit

$$p(\pi_R^{N_R} | V_R, V_B, N, E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H_R(\pi_R^{N_R}) + \beta \mu N_R}.$$

Wir können nun wieder den den Index R weglassen, da das Bad nicht mehr explizit vorkommt. Auch lassen wir nun die explizite Angabe der Teilchenzahl beim Phasenraumpunkt π weg, da sie sich implizit ergibt.

WAHRSCHEINLICHKEITSDICHTE DER GROSSKANONISCHEN GESAMTHEIT

$$\begin{aligned}
 p(\pi|T, \mu, V) &= \frac{1}{Z(T, \mu, V)} e^{-\beta H_N(\pi) + \beta \mu N} \\
 Z(T, \mu, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \int e^{-\beta H_N(\pi)} \mathcal{D}_{\pi}^N \\
 Z(T, \mu, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{h^{dN} N!} \int e^{-\beta H_N(\pi)} d^{2N} \pi \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, N, V) z^N . \\
 \text{Fugazität } z &:= e^{\beta \mu} .
 \end{aligned}$$

Wir erkennen, dass die Tatsache, dass die Gesamtenergie und Gesamtteilchenzahl erhalten sind für das Referenzsystem bedeutet, dass die Temperatur (mittlere Energie) und das chemische Potential (mittlere Teilchenzahl) durch das Bad vorgegeben werden.

2.4.1 Verbindung zur Thermodynamik

Wir wollen nun die für die Thermodynamik relevanten Zustandsgrößen im Rahmen der großkanonischen Gesamtheit darstellen, d. h. durch die großkanonische Zustandssumme bzw. das großkanonische Potential ausdrücken. Wir beginnen mit der mittleren Teilchenzahl

MITTLERE TEILCHENZAHL

$$\begin{aligned}
 \langle N \rangle &= \frac{\sum_N N z^N Z(T, N, V)}{\sum_N z^N Z(T, N, V)} \\
 &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln [Z(T, \mu, V)]}{\partial \mu} \right) \Big|_{T, V} . \tag{2.24}
 \end{aligned}$$

Die mittlere Teilchenzahl

$$\langle N \rangle = N(T, \mu, V)$$

ist eine Funktion von (T, μ, V) . Diese Gleichung kann bzgl. μ invertiert werden und liefert dann

$$\mu = \mu(T, \langle N \rangle, V) .$$

Nun hängt die großkanonische Zustandssumme nur über die Fugazität vom chemischen Potential ab. Ersetzt man in der Zustandssumme μ durch $\ln(z)/\beta$, dann erhält man eine Funktion $Z(T, z, V)$ und damit gilt dann auch

$$\langle N \rangle = z \left(\frac{\partial \ln [Z(T, z, V)]}{\partial z} \right) \Big|_{T, V} . \quad (2.25)$$

Als nächstes wollen wir den Druck im Rahmen der großkanonischen Gesamtheit berechnen. Analog zu Gleichung (2.17) [Seite 60] erhalten wir

$$p = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln [Z(T, \mu, V)]}{\partial V} \right) \Big|_{T, \mu} . \quad (2.26)$$

Für die Innere Energie gilt

$$U = \langle H \rangle = - \left(\frac{\partial \ln [Z(T, \mu, V)]}{\partial \beta} \right) \Big|_{\mu, V} + \mu \langle N \rangle . \quad (2.27)$$

Den Zusatzterm erhält man, da β auch als Vorfaktor von N im Exponenten der Wahrscheinlichkeitsdichte vorkommt. Wenn wir statt μ die Variable z in der Zustandssumme verwendet und z bei der Ableitung festhalten, kann das vermieden werden und wir erhalten dann den alternativen Ausdruck

$$U = - \left(\frac{\partial \ln [Z(T, z, V)]}{\partial \beta} \right) \Big|_{z, V} .$$

Im Rahmen der großkanonischen Gesamtheit übernimmt das **großkanonische Potential**, das ist die Legendre Transformierte der Freien Energie, die Rolle des erzeugenden Funktionals

$$\begin{aligned} \Omega(T, \mu, V) &= F(T, N, V) - \mu N \\ d\Omega &= dF - \mu dN - N d\mu \\ &\stackrel{(2.15)}{=} -SdT - pdV + \mu dN - \mu dN - N d\mu \\ &= -SdT - pdV - N d\mu . \end{aligned}$$

Damit haben wir

GROSSKANONISCHES POTENTIAL	
$\begin{aligned}\Omega(T, \mu, V) &= F(T, N, V) - \mu N \\ d\Omega &= -SdT - pdV - Nd\mu \\ \left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right) \Big _{V, \mu} &= -S \\ \left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right) \Big _{T, \mu} &= -p \\ \left(\frac{\partial\Omega}{\partial \mu}\right) \Big _{V, T} &= -\langle N \rangle .\end{aligned}$	(2.28)

Wir berechnen nun damit das totale Differential von $\beta\Omega$

$$\begin{aligned}d(\beta\Omega) &= -\frac{\Omega}{k_\beta T^2} dT - \beta \left(SdT + pdV + \langle N \rangle d\mu \right) \\ &= -\frac{\Omega + ST}{k_\beta T^2} dT - \beta \left(pdV + \langle N \rangle d\mu \right) \\ &= -\frac{U - \mu \langle N \rangle}{k_\beta T^2} dT - \beta \left(pdV + \langle N \rangle d\mu \right) .\end{aligned}$$

Die Innere Energie, den Druck und die mittlere Teilchenzahl drücken wir gemäß Gleichung (2.27) [Seite 72], (2.26) und (2.24) über die Ableitungen von $\ln(Z)$ dar und erhalten damit

$$\begin{aligned}d(\beta\Omega) &= \frac{1}{k_\beta T^2} \left(\frac{\partial \ln [Z]}{\partial \beta} \right) \Big|_{\mu, V} dT - \left\{ \left(\frac{\partial \ln [Z]}{\partial V} \right) \Big|_{T, \mu} dV + \left(\frac{\partial \ln [Z]}{\partial \mu} \right) \Big|_{T, V} d\mu \right\} \\ &= - \left(\frac{\partial \ln [Z]}{\partial T} \right) \Big|_{\mu, V} dT - \left\{ \left(\frac{\partial \ln [Z]}{\partial V} \right) \Big|_{T, \mu} dV + \left(\frac{\partial \ln [Z]}{\partial \mu} \right) \Big|_{T, V} d\mu \right\} \\ &= -d \left\{ \ln [Z(T, \mu, V)] \right\}\end{aligned}$$

Bis auf eine für ein thermodynamisches Potential irrelevante Konstante erhalten wir also

$$\ln [Z(T, \mu, V)] = -\beta\Omega .$$

Damit haben wir eine ähnliche Beziehung zwischen der Zustandssumme und dem Potential wie im Fall der kanonischen Gesamtheit

GROSSKANONISCHES POTENTIAL (Zustandssumme)
$\Omega(T, \mu, V) = -k_B T \ln [Z(T, \mu, V)]$ $Z(T, \mu, V) = e^{-\beta \Omega(T, \mu, V)} .$

Folgerung aus der Homogenität

Die thermodynamischen Variablen T und μ sind intensive Größen und V ist extensiv. Das heißt,

$$\Omega(T, \lambda V, \mu) \stackrel{!}{=} \lambda \Omega(T, V, \mu) . \quad (2.29)$$

Wir leiten diese Gleichung nach λ ab und erhalten

$$\text{linke Seite:} \quad \frac{d}{d\lambda} \Omega(T, \lambda V, \mu) = \frac{\partial}{\partial V'} \left(\Omega(T, V', \mu) \right) \Big|_{V'=\lambda V} V$$

$$\text{rechte Seite:} \quad \frac{d}{d\lambda} \Omega(T, \lambda V, \mu) = \Omega(T, V, \mu)$$

$$\text{beide Seiten:} \quad \frac{\partial}{\partial V'} \left(\Omega(T, V', \mu) \right) \Big|_{V'=\lambda V} V = \Omega(T, V, \mu) .$$

Da die rechte Seite unabhängig von λ ist, muss das auch für die linke Seite gelten. Wir können daher die linke Seite an der Stelle $\lambda = 1$ auswerten und erhalten schließlich

$$\Omega(T, V, \mu) = \underbrace{\frac{\partial}{\partial V} \left(\Omega(T, V, \mu) \right)}_{\stackrel{(2.28)}{=} -p} V = -pV .$$

Auf der rechten Seite stehen nur die extensiven natürlichen Variablen zusammen mit den zugehörigen konjugierten intensiven Größen.

Damit erhalten wir eine hilfreiche alternative Darstellung für das großkanonische Potential und den Druck in der großkanonischen Gesamtheit

GROSSKANONISCHE POTENTIAL (alternative Darstellung und Druck)	
$\Omega = -pV$	(2.30)
$p = -\frac{\Omega}{V} = \frac{k_B T}{V} \ln [Z(T, \mu, V)]$	(2.31)

Nur bei Kenntnis der Abhängigkeit eines thermodynamischen Potentials von seinen natürlichen Variablen kann man alle thermodynamischen Größen des Systems berechnen. Die Beziehung $\Omega = -pV$ für das Potential alleine reicht z.B. nicht aus, denn die natürlichen Variablen von Ω sind nicht p, V sondern T, μ, V .

Äquivalenz von (Mikro-)kanonischer und großkanonischer Gesamtheit

Es kann gezeigt werden, dass die im Rahmen der großkanonischen Gesamtheit definierten Größen wie Entropie, Druck und mittlere Teilchenzahl (siehe Gleichung (2.28) [Seite 73]) mit denen der anderen Gesamtheiten übereinstimmen. Details können u.a. im Buch von W. Nolting nachgelesen werden.

Kompressibilität

Eine sehr interessante Größe in diesem Zusammenhang ist die (isotherme) Kompressibilität

$$\kappa_T := - \left(\frac{\partial \ln [V]}{\partial p} \right) \Big|_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right) \Big|_T .$$

Das Minuszeichen in der Definition ist nachvollziehbar, da eine Verkleinerung des Volumens mit einer Druckzunahme einhergehen sollte. Wichtig ist hierbei zu beachten, dass nur die Temperatur festgehalten wird und nicht auch noch das chemische Potential. Sonst müsste wegen

$$-p = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right) \Big|_{T, \mu} = \left(\frac{\partial (-pV)}{\partial V} \right) \Big|_{T, \mu} = -p - V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right) \Big|_{T, \mu} ,$$

gelten dass

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right) \Big|_{T, \mu} = 0 .$$

Als **mechanisches Stabilitätskriterium** fordert man in der phänomenologischen Thermodynamik

$$\kappa_T \geq 0 .$$

Im Rahmen der statistischen Mechanik kann man folgende Relation herleiten (siehe Buch von W. Nolting)

$$\kappa_T = \beta V \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2} . \quad (2.32)$$

Die Kompressibilität hängt also mit dem Quadrat der relativen Fluktuation der Teilchenzahl zusammen und ist offensichtlich nicht negativ, womit die Stabilitätsbedingung bewiesen ist.

Teilchenzahlfluktuationen

Wir hatten in Gleichung (2.20) [Seite 64] im Zusammenhang mit der kanonischen Gesamtheit gesehen, dass man die Energiefluktuationen als zweite Ableitung nach der Temperatur (bzw. β) ausdrücken kann. Analoges geht auch für die Teilchenzahlfluktuation, für die wir die zweite Ableitung nach dem chemischen Potential betrachten. Ausgehend von Gleichung (2.28) [Seite 73]

$$\left(\frac{\partial \Omega(T, \mu, V)}{\partial \mu} \right) \Big|_{T,V} = -\langle N \rangle$$

erhalten wir

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \Omega(T, \mu, V)}{\partial \mu^2} \right) \Big|_{T,V} &= \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right) \Big|_{T,V} \\ &= - \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \frac{\sum_N N z^N Z(T, N, V)}{\sum_N z^N Z(T, N, V)} \right) \Big|_{T,V} \\ &= -\beta \left(\frac{\sum_N N^2 z^N Z(T, N, V)}{\sum_N z^N Z(T, N, V)} - \left(\frac{\sum_N N z^N Z(T, N, V)}{\sum_N z^N Z(T, N, V)} \right)^2 \right) \\ &= -\beta \langle (\Delta N)^2 \rangle . \end{aligned}$$

TEILCHENZAHNFLUKTUATION
$\langle (\Delta N)^2 \rangle = -k_B T \left(\frac{\partial^2 \Omega(T, \mu, V)}{\partial \mu^2} \right) \Big _{T,V} = \beta^{-2} \left(\frac{\partial^2 \ln [Z(T, \mu, V)]}{\partial \mu^2} \right) \Big _{T,V} .$

Aus Gleichung (2.32) [Seite 76] erhalten wir

$$\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{\langle N\rangle^2} = \frac{\kappa}{\beta V}.$$

Da die Kompressibilität und die Temperatur intensive Größen sind, erhalten wir

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}}{\langle N\rangle} \stackrel{N \gg 1}{\cong} \frac{const}{\sqrt{N}}.$$

Somit verschwindet auch die relative Teilchenzahlfuktuation im thermodynamischen Limes und die mittlere Teilchenzahl entspricht der festen Teilchenzahl der kanonischen Gesamtheit.

Beispiel: Ideales Gas klassischer Teilchen

Das ideale Gas klassischer Teilchen in der großkanonischen Gesamtheit wird in [Abschnitt \(4.1.5\)](#) [Seite 100] besprochen.

Kapitel 3

Wahrscheinlichkeitstheoretischer Zugang

3.1 Gibbs/Shannon Entropie

Bereits Gibbs hat einen alternativen Zugang zur Statistischen Mechanik vorgeschlagen, den man heutzutage als Bayes-Zugang bezeichnen würde.

Wir gehen von der Gibbs/Shannon-Entropie bei vorgegebener Teilchenzahl, so wie in der Vorlesung **Wahrscheinlichkeitstheorie und Statistik**, aus

$$S = -k_B \int p(\pi) \ln [p(\pi)] \mathcal{D}_\pi^N = S[p(\pi)]$$

Hier wurde noch der an sich für MaxEnt irrelevante Proportionalitätsfaktor k_B eingeführt, um an die in der Statistischen Physik übliche Definition anzuknüpfen. Diese Definition wurde im Rahmen der Statistischen Physik auch von Gibbs propagiert und wird deshalb in diesem Kontext **Gibbs-Entropie** genannt. Hier haben wir allerdings berücksichtigt, dass das **default model / prior Wahrscheinlichkeitsdichte** aufgrund physikalischer Überlegungen konstant ist.¹ Es liegt zunächst einmal immer die Normierungsbedingung

$$\int p(\pi) \mathcal{D}_\pi^N = 1$$

vor.

¹Die Zuweisung der uninformativen Prior-Wahrscheinlichkeitsdichte setzt Invarianzeigenschaften der Dichte im Phasenraum voraus. Das ist eine der wenigen Stellen, an der im MaxEnt-Formalismus Details des mikroskopischen Problems einfließen.

3.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Im Fall der mikrokanonischen Gesamtheit liegen zusätzlich die Nebenbedingungen vor, dass die Energie, das Volumen und die Teilchenzahl fest vorgegeben sind. Das definiert unsere Grundgesamtheit. Innerhalb dieser Grundgesamtheit liefert die Maximierung der Entropie eine konstante Wahrscheinlichkeitsdichte, also

$$p(\pi|E, V, N, d, \mathbf{mkG}) = \frac{\delta(H(\pi) - E)}{Z(E, N, V, d)}$$

$$\text{Normierung} \Rightarrow \quad Z(E, N, V, d) = \int \delta(H(\pi) - E) \mathcal{D}_\pi^N .$$

Dieses Ergebnis ist bei vorliegender Information das einzig konsistente.² Es stimmt mit dem überein, was wir in [Abschnitt \(2.2\)](#) [[Seite 40](#)] behandelt haben. Der Wert der Gibbs-Entropie an der MaxEnt-Lösung für $p(\pi)$ liefert dann

$$\begin{aligned} S^* &= -k_B \int p(\pi|E, V, N, d, \mathbf{mkG}) \ln [p(\pi|E, V, N, d, \mathbf{mkG})] \mathcal{D}_\pi^N \\ &= -k_B \int_{H(\pi)=E} \frac{1}{Z} \ln [1/Z] \mathcal{D}_\pi^N = k_B \ln(Z) \underbrace{\int_{H(\pi)=E} \frac{1}{Z} \mathcal{D}_\pi^N}_{=1} \\ &= k_B \ln [Z] = S^B . \end{aligned}$$

Die Gibbs-Entropie an der MaxEnt-Lösung entspricht also der Boltzmann-Entropie. Insofern ist die Gibbs-Entropie also eine allgemeinere Konstruktion, die es zudem durch Maximierung erlaubt, die zur jeweiligen Gesamtheit gehörende Wahrscheinlichkeitsdichte zu bestimmen. Setzt man diese physikalische Wahrscheinlichkeitsdichte ein, erhält man die Boltzmann-Entropie, aus der dann Thermodynamische Relationen (u.a. Potentiale) bestimmt werden können.

Um die Notation nicht zu überbürden, lassen wir den oberen Index bei der Entropie weg, da die Bedeutung durch die Argumente der Entropie festgelegt ist. Das heißt, wenn die Wahrscheinlichkeitsdichte als Argument vorkommt, handelt es sich um die Gibbs-Entropie, ansonsten um den Maximalwert der Gibbs-Entropie, bzw. um die Boltzmann-Entropie. Außerdem werden wir im Folgenden die Dimension d nicht mehr explizit als Argument anführen, da sie sich während einer Rechnung nicht ändert.

²Siehe Skript zu *Wahrscheinlichkeitstheorie, Statistik, Datenanalyse*.

3.2.1 Extremalbedingung

Im Fall der mikrokanonischen Gesamtheit, ist die Extremalbedingung trivial. Wie der Name **MaxEnt** schon sagt, wird unter allen normierten Wahrscheinlichkeitsdichten, das Gleichgewicht durch diejenige beschrieben, die die Entropie S maximiert.

EXTREMALBEDINGUNG DER MIKROKANONISCHEN GESAMTHEIT
<div data-bbox="568 627 1386 665" data-label="Equation-Block"> $\text{Die Entropie ist maximal, bei festem } N, V. \quad (3.1)$ </div>

3.3 Kanonische Gesamtheit

Im Falle der kanonischen Gesamtheit liegt nicht die Energie sondern die Temperatur (und somit die mittlere Energie) vor.

$$\frac{1}{T} := \left(\frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} \right) \Big|_{V, N} = k_B \left(\frac{\partial \ln [Z(E, N, V)]}{\partial E} \right) \Big|_{V, N}.$$

Das heißt, wir haben eine neue Nebenbedingung

$$\langle H \rangle = \int H(\pi) p(\pi|T, N, V, \text{kG}) \mathcal{D}_\pi^N := \bar{E}.$$

Wenn wir diese Nebenbedingung über Lagrangeparameter in das MaxEnt-Verfahren einbauen, erhalten wir

$$\begin{aligned} 0 &= -k_B - k_B \ln [p(\pi)] - \lambda_0 - \lambda_1 H(\pi) \\ \text{bzw.} \quad p(\pi) &= \frac{1}{Z} e^{-\lambda_1 H(\pi)}, \end{aligned}$$

wobei Z durch die Normierung festgelegt ist als

$$Z(T, N, V) = \int e^{-\lambda_1 H(\pi)} \mathcal{D}_\pi^N.$$

Damit ist die Entropie an der Stelle der MaxEnt-Lösung (Boltzmann-Entropie)

$$\begin{aligned}
 S^* &= -k_B \int p(\pi) \ln [p(\pi)] \mathcal{D}_\pi^N \\
 &= -k_B \int p(\pi) \ln \left[\frac{e^{-\lambda_1 H(\pi)}}{Z} \right] \mathcal{D}_\pi^N \\
 &= k_B \int p(\pi) \lambda_1 H(\pi) \mathcal{D}_\pi^N + k_B \ln [Z] \int p(\pi) \mathcal{D}_\pi^N \\
 &= k_B \lambda_1 \underbrace{\langle H \rangle}_{:= \bar{E}} + k_B \ln [Z] .
 \end{aligned}$$

Die Temperaturbedingung liefert

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T} &= \frac{\partial S^*}{\partial \bar{E}} = k_B \lambda_1 \\
 \Rightarrow \quad \lambda_1 &= \beta .
 \end{aligned}$$

Damit haben wir die Beziehung

$$\begin{aligned}
 T S(T, N, V) &= \bar{E} + \underbrace{k_B T \ln [Z(T, N, V)]}_{=-F(T, N, V)} \\
 U(T, N, V) &= S T + F .
 \end{aligned}$$

Wir haben hier die Bezeichnung der Inneren Energie anstelle der mittleren Energie verwendet. Wir sehen, dass der MaxEnt-Zugang zwanglos auch die Beziehung zwischen Freier Energie, Entropie und Innerer Energie liefert, den wir zuvor aus der phänomenologischen Thermodynamik übernehmen mussten. Die Ergebnisse sind alle identisch zu denen aus [Abschnitt \(2.3\)](#) [[Seite 55](#)]. Der Gibbs-/ Bayes-Zugang ist also mächtiger als der Boltzmannsche Zugang.

3.3.1 Extremalbedingung

Wir haben hier das Funktional

$$\Phi := S - \lambda_1 \langle H \rangle$$

bzgl. der möglichen Wahrscheinlichkeitsdichte maximiert unter Berücksichtigung der Normierung. Diese Maximierung gilt für alle Werte von λ_1 , also insbesondere für $\lambda_1 = 1/T$. Damit gilt, dass

$$\frac{S T - \langle H \rangle}{T} = -\frac{F}{T}$$

für festes T maximal wird. Das heißt, unter allen normierten Wahrscheinlichkeitsdichten, entspricht diejenige dem Gleichgewicht, die die Freie Energie minimiert.

EXTREMALBEDINGUNG DER KANONISCHEN GESAMTHEIT
Die Freie Energie ist minimal, bei festem N, V . (3.2)

3.4 Großkanonische Gesamtheit

Wenn wir zusätzlich die Teilchenzahl flexibel lassen und über μ nur die mittlere Teilchenzahl vorgeben, dann müssen wir zunächst die Entropie entsprechend erweitern

$$S := k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int p(\pi^N) \ln \left(p(\pi^N) \right) \mathcal{D}_{\pi}^N .$$

Die Nebenbedingungen sind nun

$$\begin{aligned} \sum_N \int p(\pi^N) \mathcal{D}_{\pi}^N &= 1 \\ \sum_N \int H(\pi^N) p(\pi^N) \mathcal{D}_{\pi}^N &= \bar{E} \\ \sum_N N \int p(\pi^N) \mathcal{D}_{\pi}^N &= \langle N \rangle . \end{aligned}$$

Die Maximierung liefert

$$\begin{aligned} 0 &= -k_B - k_B \ln [p(\pi^N)] - \lambda_0 - \lambda_1 H(\pi^N) - \lambda_2 N \\ \text{bzw.} \quad p(\pi^N) &= \frac{1}{Z} e^{-\lambda_1 H(\pi^N) - \lambda_2 N} . \end{aligned}$$

Die maximale Entropie ist dann

$$S^* = k_B \lambda_1 \langle H \rangle + k_B \lambda_2 \langle N \rangle + k_B \ln [Z] .$$

Aus der Definition der Temperatur folgt wie zuvor $\lambda_1 = \beta$. Die Definition des chemischen Potentials liefert

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} &= -\frac{\mu}{T} = k_B \lambda_2 \\ \lambda_2 &= -\beta \mu . \end{aligned}$$

Also haben wir wieder das Ergebnis aus [Abschnitt \(2.4\)](#) [\[Seite 69\]](#).

$$p(\pi|T, \mu, V, dkG) = \frac{1}{Z(T, \mu, V)} e^{-\beta H + \beta \mu N}$$

$$S(T, \mu, V) = \frac{U}{T} - \frac{\mu \langle N \rangle}{T} + \frac{k_B T \ln [Z]}{T}$$

$$ST = U - \mu \langle N \rangle + \Omega .$$

3.4.1 Extremalbedingung

Analog zur Diskussion im Fall der kanonischen Gesamtheit, wurde hier das Funktional

$$\Phi := S - \lambda_1 \langle H \rangle - \lambda_2 \langle N \rangle$$

bzgl. der möglichen Wahrscheinlichkeitsdichte unter Berücksichtigung der Normierung maximiert. Insbesondere ist Φ maximal für feste Werte $\lambda_1 = 1/T$ und $\lambda_2 = \mu/T$. Das führt dazu, dass

$$\frac{ST - \langle H \rangle + \mu \langle N \rangle}{T} = -\frac{\Omega}{T}$$

für festes T und μ maximal wird. Das heißt, unter allen normierten Wahrscheinlichkeitsdichten, entspricht diejenige dem Gleichgewicht, die das großkanonische Potential minimiert.

EXTREMALBEDINGUNG DER GROSSKANONISCHEN GESAMTHEIT
<p style="color: blue;">Das großkanonische Potential ist minimal, bei festem V. (3.3)</p>

3.5 Grundrelation

Die Extremalbedingungen sind äquivalent zur Grundrelation der Thermodynamik

$$0 \geq dU - TdS - pdV - \mu dN .$$

- E, N, V fest $\Rightarrow 0 \geq -dS$, also S Maximum.
- N, V fest $\Rightarrow dU - TdS = dF \geq 0$, also F Minimum.

- V fest $\Rightarrow dU - TdS - \mu dN = d\Omega \geq 0$, also Ω Minimum.

Wichtige Gleichgewichtseigenschaften thermodynamischer Systeme hängen deshalb eng mit den Extremaleigenschaften der Thermodynamischen Potentiale zusammen. Bei allen (irreversiblen) Prozessen, die unter bestimmten Randbedingungen möglich sind, nimmt das Potential mit den entsprechenden natürlichen Variablen zu bzw. ab.

3.6 Boltzmann H -Funktion

BOLTZMANNSCHE H -FUNKTION

$$\begin{aligned}
 H &:= -k_B \int p_g(\pi) \ln \left[\frac{p_g(\pi)}{p(\pi)} \right] \mathcal{D}_\pi^{\mathcal{N}} \\
 &= \left\langle \ln \left[\frac{p_g(\pi)}{p(\pi)} \right] \right\rangle_g .
 \end{aligned}$$

Man kann leicht zeigen, dass $H \leq 0$ für beliebige Wahrscheinlichkeitsdichten p_g und p . Wir beweisen zunächst, dass

$$\ln(x) \leq x - 1 ; \quad \forall x \geq 0 . \quad (3.4)$$

Dazu definieren wir $f(x) = \ln(x) - x + 1$. Die zweite Ableitung

$$f''(x) = -\frac{1}{x^2} \leq 0 \quad \forall x \geq 0$$

ist negativ, das heißt $f(x)$ ist konvex und hat somit ein eindeutiges Maximum. Die Ableitung

$$f'(x) = \frac{1}{x} - 1$$

verschwindet an der Stelle $x = 1$. Das Maximum befindet sich also bei $x = 1$ und hat den Wert

$$f^{max} = f(1) = 0 .$$

Es gilt also $f(x) \leq 0$ für alle $x \geq 0$ und damit ist Gleichung (3.4) [\[Seite 84\]](#) bewiesen.

Diese Ungleichung verwenden wir nun für die H -Funktion

$$\begin{aligned}
 H &= k_B \int p_g(\pi) \ln \left[\frac{p(\pi)}{p_g(\pi)} \right] \mathcal{D}_\pi^N \leq k_B \int p_g(\pi) \left(\frac{p(\pi)}{p_g(\pi)} - 1 \right) \mathcal{D}_\pi^N \\
 H &\leq k_B \int \left(p(\pi) - p_g(\pi) \right) \mathcal{D}_\pi^N = k_B \left(\int p(\pi) \mathcal{D}_\pi^N - \int p_g(\pi) \mathcal{D}_\pi^N \right) \\
 H &\leq 0 .
 \end{aligned}$$

Das heißt, die H -Funktion ist kleiner-gleich Null. H verschwindet, wenn die beiden Wahrscheinlichkeitsdichten gleich sind und nimmt betragsmäßig zu, umso unterschiedlicher die beiden Dichten sind. Man verwendet deshalb die negative H -Funktion auch als Abstandsmaß für Wahrscheinlichkeitsdichten. Nehmen wir z.B. zwei Gauß-Funktionen mit derselben Varianz, aber unterschiedlichen Mittelwerten

$$\begin{aligned}
 p_g(\pi) &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(\pi - \pi_{g,0})^2} \\
 p(\pi) &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(\pi - \pi_0)^2} ,
 \end{aligned}$$

dann ist die H -Funktion

$$\begin{aligned}
 H &= \underbrace{\langle (\pi - \pi_{g,0})^2 \rangle_g}_{\sigma^2} - \langle (\pi - \pi_0)^2 \rangle_g \\
 &= \sigma^2 - \langle ((\pi - \pi_{g,0}) + (\pi_{g,0} - \pi_0))^2 \rangle_g \\
 &= \sigma^2 - \underbrace{\langle (\pi - \pi_{g,0})^2 \rangle_g}_{\sigma^2} - 2 \underbrace{\langle (\pi - \pi_{g,0}) \rangle_g}_{=0} (\pi_{g,0} - \pi_0) - (\pi_{g,0} - \pi_0)^2 \\
 &= -(\pi_{g,0} - \pi_0)^2 .
 \end{aligned}$$

Die Extremalbedingungen lassen sich auch aus der Ungleichung $H \leq 0$ herleiten. Siehe z.B. das Buch von W. Nolting.

3.7 Gibbs Gesamtheit

Man kann sich auch leicht überlegen, was passiert, wenn man die Energie und das Volumen freigibt, also nur die Temperatur und den Druck und damit die mittlere Energie und das mittlere Volumen vorgibt. Im MaxEnt-Formalismus muss man lediglich im Vergleich zur vorherigen Herleitung (großkanonisches Potential) formal den oberen Index N für die Teilchenzahl durch V ersetzen. Statt über N zu summieren muss man über V integrieren und die dritte

Nebenbedingung lautet

$$\int dV V \underbrace{\left(\int p(\pi^V) \mathcal{D}_\pi^N \right)}_{\text{hierin ist } V \text{ fest}} = \langle V \rangle .$$

Die MaxEnt-Bedingung liefert

$$-k_B - k_B \ln [p(\pi^N)] - \lambda_0 - \lambda_1 H(\pi|V) - \lambda_2 V = 0 ,$$

bzw.

$$p(\pi|T, N, p) = \frac{1}{Z} e^{-\lambda_1 H(\pi) - \lambda_2 V} .$$

Die Entropie am Maximum (Boltzmann-Entropie) ist in diesem Fall

$$\begin{aligned} S^* &= k_B \lambda_1 \langle H \rangle + k_B \lambda_2 \langle V \rangle + k_B \ln [Z] \\ \text{bzw.} \quad TS^* &= k_B T \lambda_1 U + k_B T \lambda_2 \langle V \rangle + k_B T \ln [Z] \\ -k_B T \ln [Z] &= k_B T \lambda_1 U + k_B T \lambda_2 \langle V \rangle - TS^* . \end{aligned}$$

Da wir hier die Temperatur und den Druck vorgeben, sind die Lagrange-Parameter sowie S^* und Z Funktionen von T, N, p anhängig. Aus der phänomenologischen Thermodynamik übernehmen wir die Definition der **freien Gibbs Enthalpie**

$$G(T, N, p) := U + p \langle V \rangle - TS .$$

Der Vergleich zeigt, dass

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \beta \\ \lambda_2 &= \beta p \end{aligned}$$

und wir haben den Zusammenhang der Freien Enthalpie mit den mikroskopischen Größen

FREIE GIBBS ENTHALPIE

$$\begin{aligned} G(T, N, p) &= -k_B T \ln [Z] \\ Z(T, N, p) &= e^{-\beta G} \\ p(\pi|T, N, p) &= \frac{1}{Z(T, N, p)} e^{-\beta(H(\pi) + pV)} \\ Z(T, N, p) &:= \int e^{-\beta(H(\pi) + pV)} \mathcal{D}_\pi^N . \end{aligned}$$

Daraus leitet man leicht ab, dass

$$\left(\frac{\partial \ln [Z(T, N, p)]}{\partial T} \right) \Big|_{N,p} = -\beta \langle H \rangle$$

$$\left(\frac{\partial \ln [Z(T, N, p)]}{\partial p} \right) \Big|_{T,N} = -\beta \langle V \rangle$$

und somit gilt wegen $G = -k_B T \ln [Z]$

$$\left(\frac{\partial G(Z(T, N, p))}{\partial p} \right) \Big|_{T,N} = k_B T \beta \langle V \rangle = \langle V \rangle .$$

Wir haben hier eine Legendre-Transformation von $F(T, N, V)$ nach $G(T, N, p)$ gemacht, wobei wir V gegen p eingetauscht haben, deshalb gilt auch

$$G(T, N, p) = F(T, N, V) + pV .$$

Das totale Differential liefert zusammen mit Gleichung (2.15) [\[Seite 60\]](#)

$$\begin{aligned} dG &= dF + pdV + Vdp \\ &= -SdT + \mu dN - pdV + pdV + Vdp \\ &= -SdT + \mu dN + Vdp . \end{aligned}$$

Außerdem können wir die Homogenität in der einzigen extensiven Größe N

$$G(T, \lambda N, p) = \lambda G(T, N, p)$$

ausnutzen. Das liefert

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

Für ein Gas einer Spezies gilt für die freie Gibbs Energie also sowohl

$$G = \mu N$$

als auch $G = F + pV = U - TS + pV .$

Kapitel 4

Anwendungen

4.1 Das ideale Gas klassischer Teilchen

Wir betrachten hier den Fall nicht wechselwirkender freier (konstantes Potential) Teilchen. Die N Teilchen befinden sich in einem Quader mit den Kanten (L_x, L_y, L_z) .

4.1.1 Mikrokanonische Gesamtheit

Zahl der Mikrozustände

In klassischen Problemen entspricht die Zahl $Z(E, N, V)$ der Mikrozustände zur Energie E der Größe der zugehörigen Hyperfläche im Phasenraum. Diese Größe (Dichte) ist allerdings leichter durch Ableitung der zugehörigen Verteilungsfunktion, dem Phasenraumvolumen $\Gamma_N^{kl}(E)$ zu berechnen

$$\begin{aligned}\Gamma_N^{kl}(E) &:= \int \theta(E - H(\pi)) \mathcal{D}_\pi^N \\ &= \frac{1}{h^N N!} \int \theta\left(E - \frac{p_{ges}^2}{2m}\right) d^N x \, d^N p \\ &= \frac{V_N}{h^N N!} V^N (\sqrt{2mE}) .\end{aligned}$$

Mit dem Volumen der $\mathcal{N} = 3N$ -dimensionalen Hyperkugel mit Radius $\sqrt{2mE}$ aus Gleichung (C.2) [\[Seite 200\]](#) erhalten wir schließlich

$$\Gamma_N^{kl}(E) = \frac{V^N}{h^N N!} (2mE)^{\frac{\mathcal{N}}{2}} \frac{\pi^{\frac{\mathcal{N}}{2}}}{\Gamma(\frac{\mathcal{N}}{2} + 1)} \quad (4.1)$$

$$= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mE}{h^2}\right)^{\mathcal{N}/2} \frac{1}{\Gamma(\frac{\mathcal{N}}{2} + 1)} . \quad (4.2)$$

Entropie

Wir berechnen nun die Entropie. Eigentlich ist sie durch das Volumen $Z(E, N, V)$ der Hyperfläche zur Energie E und nicht durch das hiervon eingeschlossene Volumen $\Gamma_N(E)$ gegeben. Wir werden dennoch zunächst mit letzterem die Entropie bestimmen und danach erst unter Verwendung der richtigen Größe $Z(E, N, V)$.

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln(\Gamma_N^{\text{kl}}(E)) \\ &= k_B \left\{ N \ln \left[V \left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right)^{\frac{d}{2}} \right] - \ln(N!) - \ln \left[\Gamma\left(\frac{\mathcal{N}}{2} + 1\right) \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln(N!) + \ln \left[\Gamma\left(\frac{\mathcal{N}}{2} + 1\right) \right] &= N \ln(N) - N + \frac{\mathcal{N}}{2} \ln\left(\frac{\mathcal{N}}{2}\right) - \frac{dN}{2} \\ &= N \left\{ \ln(N) + \ln \left[\left(\frac{\mathcal{N}}{2}\right)^{\frac{d}{2}} \right] - \frac{d+2}{2} \right\} . \end{aligned}$$

Das ergibt für die Entropie

$$\begin{aligned} S &= k_B N \left\{ \ln \left[V \left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right)^{\frac{d}{2}} \right] - \ln(N) - \ln \left[\left(\frac{\mathcal{N}}{2}\right)^{\frac{d}{2}} \right] + \frac{d+2}{2} \right\} \\ &= k_B N \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{\mathcal{N} h^2} \right)^{\frac{d}{2}} \right] + \frac{d+2}{2} \right\} . \end{aligned}$$

ENTROPIE DES FREIEN KLASSISCHEN GASES
(*mikrokanonische Gesamtheit, klassisch*)
[Sackur-Tetrode Gleichung]

$$S(E, V, N) = k_B N \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{h^2 N} \right)^{\frac{d}{2}} \right] + \frac{d+2}{2} \right\} \quad (4.3a)$$

$$= k_B N \left\{ \ln \left[\frac{1}{n} \left(\frac{4\pi m \tilde{E}}{h^2} \right)^{\frac{d}{2}} \right] + \frac{d+2}{2} \right\} . \quad (4.3b)$$

In der zweiten Gleichung haben wir die Teilchendichte $n := N/V$ und die Energie pro Teilchen $\tilde{E} := E/N$ eingeführt. Die Extensivität der Entropie ist explizit zu erkennen und ebenso leicht sieht man, dass die Entropie eine homogene Funktion in den extensiven Größen ist. **Das wäre nicht der Fall ohne die qm Korrektur!**

Eigentlich ist die Entropie über $Z(E, N, V) = \frac{\partial \Gamma_N(E)}{\partial E}$ zu bestimmen. Wir nennen die *richtige* Entropie vorübergehend \tilde{S} . Nach Gleichung (4.1) [Seite 88] gilt $\Gamma = cE^{\frac{N}{2}}$ und somit erhalten wir

$$\begin{aligned}\tilde{S} &= k_B \ln [Z(E, N, V)] = k_B \ln \left[\frac{\partial \Gamma_N(E)}{\partial E} \right] \\ &= k_B \ln \left[\Gamma \frac{N}{2E} \right] \\ &= S + k_B \ln \left[\frac{N}{2E} \right] \\ \tilde{S} &= S + O(1) .\end{aligned}$$

Da die Entropie S extensiv ist (proportional zu N), ist die relative Abweichung zwischen \tilde{S} und S von der Ordnung $1/N$ und somit im thermodynamischen Limes vernachlässigbar. Das gilt generell und bedeutet, dass in hohen Dimensionen, dass gesamte Volumen in einer infinitesimalen Schale bei der Hyperfläche konstanter Energie steckt.

4.1.2 Temperatur

Die Temperatur ist in Gleichung (2.3) [Seite 45] definiert:

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

Die hierin vorkommende Ableitung haben wir gerade erst berechnet und wir erhalten somit

$$\begin{aligned}\frac{1}{T} &= \frac{dk_B N}{2E} \\ T &= \frac{2E}{dk_B N} \\ \text{bzw.} \quad E &= \frac{d}{2} N k_B T\end{aligned}\tag{4.4}$$

4.1.3 Gibbs Paradoxon

Wir betrachten nun folgende Situation. Zunächst haben wir 2 getrennte Kammern mit Volumina V_i und Teilchenzahlen N_i . Zwischen den Kammern befindet sich ein beweglicher Kolben, sodass sich in beiden Kammern derselbe

Druck einstellt. Außerdem sollen sich beide Kammern im thermischen Kontakt befinden, um auch dieselbe Temperatur in beiden Kammern sicher zu stellen. Nun nehmen wir die Trennwand zwischen den Kammern heraus. Bei den Teilchen in beiden Kammern soll es sich um ideale ununterscheidbare Teilchen handeln. Aufgrund der speziellen Anfangsbedingung ändern sich Druck und Temperatur nicht, wenn man die Trennwand entfernt.

Aus der thermischen Zustandsgleichung, Gleichung (4.10) [Seite 95] leiten wir ab, dass die Teilchendichten in den beiden Kammern

$$n_i := \frac{N_i}{V_i} = \frac{kT}{p} = n$$

vor und nach Entfernen der Trennwand ebenfalls gleich sind. Dasselbe gilt aufgrund von Gleichung (4.11) [Seite 95] auch für die Energie pro Teilchen $\tilde{E} := E/N$.

Wir berechnen nun die Entropie vor Entfernen der Trennwand. In Kammer i ist sie gemäß Gleichung (4.3b) [Seite 89]

$$S(E_i, V_i, N_i) = k_B N_i \left(\ln \left[\frac{1}{n} \left(\frac{4\pi m \tilde{E}}{dh^2} \right)^{d/2} \right] + \frac{d+2}{2} \right).$$

Die Gesamtentropie ist die Summe der Teilentropien und somit

$$S^{\text{vorher}} = \sum_{i=1}^2 S(E_i, V_i, N_i) = k_B N \left(\ln \left[\frac{1}{n} \left(\frac{4\pi m \tilde{E}}{dh^2} \right)^{d/2} \right] + \frac{d+2}{2} \right), \quad (4.5)$$

wobei die gesamte Teilchenzahl natürlich $N = N_1 + N_2$ ist. Nach der Koppelung gilt weiterhin die Gleichung (4.3b) [Seite 89], nun jedoch mit der Gesamtteilchenzahl, und wir erkenne, dass

$$S^{\text{vorher}} = S^{\text{nachher}}. \quad (4.6)$$

So sollte es bei identischen Teilchen auch sein. Wir können das Experiment für ununterscheidbare Teilchen auch so sehen, dass wir nach der Durchmischung die Trennwand einführen. Damit sollte sich die Entropie nicht ändern. Der Zustand vorher und nachher ist derselbe.

Wir hätten ein falsches Ergebnis erhalten, wenn wir den Korrekturterm $1/N!$ im Phasenraumvolumen nicht eingeführt hätten. Wir können uns das leicht klarmachen. Dieser Korrekturterm bewirkt in der Entropie eine additive Änderung

$$\Delta S(E, V, N) = -k_B \ln(N!) = -k_B \left(N \ln(N) - N \right).$$

Somit erhalten wir hieraus eine Änderung für das Gesamtsystem

$$\Delta S^{\text{vorher}} = \sum_{i=1}^2 \Delta S(E_i, V_i, N_i) = -k_B \sum_{i=1}^2 \ln(N_i!) = -k_B \ln(N_1! N_2!)$$

Nach Entfernen der Trennwand ist die Änderung der Entropie aufgrund des Korrekturterms von der Form

$$\Delta S^{\text{nachher}} = -k_B \ln(N!) .$$

Demnach unterscheiden sich die Korrekturterme

$$\Delta S^{\text{nachher}} - \Delta S^{\text{vorher}} = -k_B \ln \left(\frac{N!}{N_1! N_2!} \right) = k_B \ln \binom{N}{N_1} \quad (4.7)$$

Vor der Erkenntnis, dass identische Quantenteilchen strikt ununterscheidbar sind, hatte man den Korrekturterm nicht verwendet und somit unterschiedliche Entropien erhalten. Das wird als Gibbs Paradoxon bezeichnet.

Mischungsentropie Die Sache sieht jedoch anders aus, wenn die Teilchen nicht identisch sind. Nehmen wir an, dass die Teilchen in Kammer 1 vor Entfernen der Trennwand rot und die in Kammer 2 blau gefärbt werden. Dann ist der (Farb-)Zustand nach der Durchmischung natürlich ein anderer. Dasselbe gilt für die Entropie, die ja der Logarithmus der Zahl der Mikrozustände ist. Vorher sind die Teilchen in den beiden Kammern natürlich weiterhin ununterscheidbar und Gleichung (4.8) [Seite 92] bleibt gültig. Nach der Durchmischung sind die Entropien der beiden Teilchensorten weiterhin additiv, nur dass sich jetzt das Volumen geändert hat und somit die Teilchendichten andere sind. Die Energie pro Teilchen bleibt nach wie vor gleich, da es sich um nicht wechselwirkende Teilchen handelt. Das heißt:

$$S^{\text{nachher}} = \sum_{i=1}^2 S(E_i = N_i \tilde{E}, V, N_i) = k_B \sum_{i=1}^2 N_i \left(\ln \left[\frac{V}{N_i} \left(\frac{4\pi m \tilde{E}}{dh^2} \right)^{\frac{d}{2}} \right] + \frac{d+2}{2} \right) , \quad (4.8)$$

Damit ist der Entropieunterschied

$$\Delta S^{\text{Mischung}} := S^{\text{nachher}} - S^{\text{vorher}} = -k_B \sum_{i=1}^2 N_i \ln(N_i) + k_B N \ln(N)$$

Das entspricht genau der Stirlingnäherung der negativen Korrektur in Gleichung (4.7) [Seite 92]. Mit anderen Worten, ohne den Korrekturterm $1/N!$

wäre hier das richtige herausgekommen, da in diesem Fall die Teilchen ununterscheidbar sind. Diesen Entropieunterschied nennt man *Mischungsentropie*. Gemäß Gleichung (4.7) [Seite 92] erhalten wir also

$$\Delta S^{\text{Mischung}} := -k_B \ln \binom{N}{N_1}.$$

Dieser Entropieunterschied resultiert allein aus der Farbunterscheidbarkeit der Teilchen. Ununterscheidbare Teilchen liefern nach Gleichung (4.6) [Seite 91] $\Delta S = 0$. Der Entropieunterschied ist leicht zu verstehen. Die **Mikrozustände** des Systems sind dadurch die Zahl $N_{f,i}$ festgelegt, die angibt, wie viele Teilchen der Farbe f sich in Kammer i befinden.

Vor dem Entfernen der Trennwand ist der **Makrozustand** durch die Angaben der Teilchen in den beiden Kammern N_1 und N_2 und zudem durch

$$\begin{aligned} N_{f=1,i=1} &= N_1, & \Rightarrow N_{f=2,i=1} &= 0, \\ N_{f=1,i=2} &= 0, & \Rightarrow N_{f=2,i=2} &= N_1 \end{aligned}$$

charakterisiert. Das sind die natürlichen Variablen, was den Farbfreiheitsgrad angeht. Zu diesem *Makrozustand* gibt es nur einen *Mikrozustand* ($F = 1$) und die Entropie aufgrund des Farbfreiheitsgrades ist

$$S_{\text{Farbe}}^{\text{vorher}} = -k_B \ln(F) = 0.$$

Nach Entfernen der Trennwand ist der Makrozustand nur noch durch die Teilchenzahlen N_1 und N_2 charakterisiert. Die fehlende Wand ließe zwar auch andere Teilchenzahlen zu, aber diese sind bereits ohne die Farbunterscheidung im thermischen Gleichgewicht durch $N_i = n V_i$ gegeben und, wie wir oben gesehen haben, ändern sich diese Zahlen nicht durch das Entfernen der Trennwand. Das bedeutet, dass die Teilchen zwar zwischen den Kammern hin und her wechseln, aber immer so, dass die mittlere Teilchenzahl unverändert bleibt.

Nach dem Entfernen der Trennwand ist der **Makrozustand** also durch die Zahl der Teilchen in den beiden Kammern, N_1 und N_2 , und durch die Zahl $N_r(N_b)$ der roten (blauen) Teilchen gekennzeichnet. Es ist aber nicht festgelegt, wie die Farben auf die Kammern verteilt sind. Daraus resultiert die Zahl der Mikrozustände. Diese Anzahl erhalten wir folgendermaßen: Wenn wir die Teilchen in einer Reihe anordnen, dann gibt es $F' = \binom{N}{N_r}$ unterschiedliche Farbsequenzen. Jeweils die ersten N_1 Teilchen dieser Sequenz geben wir in Kammer 1. Damit ist F auch gleichzeitig die gesuchte Zahl der Mikrozustände. Außerdem ist aufgrund der Anfangssituation $N_r = N_1$ und somit haben wir

$$S_{\text{Farbe}}^{\text{nachher}} = -k_B \ln(F') = -k_B \ln \binom{N}{N_1}.$$

Damit ist ΔS erklärt.

Innere Energie

Wir lösen nun die Gleichung (4.3a) [Seite 89] nach der Energie auf

$$\frac{S}{k_B N} = \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{d}{2} \ln\left(\frac{4\pi m}{dh^2}\right) + \frac{d}{2} \ln\left(\frac{E}{N}\right) + \frac{d+2}{2}$$

$$\ln\left(\frac{E}{N}\right) = \frac{2S}{dk_B N} - \frac{d+2}{d} - \frac{2}{d} \ln\left(\frac{V}{N}\right) - \ln\left(\frac{4\pi m}{dh^2}\right)$$

und erhalten somit die innere Energie als Funktion von S

$$U(S, V, N) := E = N e^{\frac{2S}{dk_B N} - \frac{d+2}{d}} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{d}} \left(\frac{dh^2}{4\pi m}\right).$$

Druck

Der Druck berechnet sich aus der Inneren Energie. Zunächst isolieren wir die Volumensabhängigkeit der inneren Energie

$$U = cV^{-\frac{2}{d}}.$$

Daraus berechnen wir den Druck

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \Big|_{S,N} = -c \left(-\frac{2}{d} \right) V^{-\frac{2}{d}-1} = U \left(\frac{2}{dV} \right).$$

Somit erhalten wir

<p>DRUCK DES IDEALEN GASES <i>(mikrokanonische Gesamtheit, klassisch)</i> <i>[Kalorische Zustandsgleichung]</i></p> <hr style="border: 0.5px solid black;"/> $pV = \frac{2}{d} U. \tag{4.9}$
--

Zustandsgleichungen

Alternativ erhalten wir über Gleichung (2.4) [Seite 47] zusammen mit Gleichung (4.3a) [Seite 89]

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \Big|_{E,N} = \frac{k_B N}{V}$$

die

THERMISCHE ZUSTANDSGLEICHUNG DES IDEALEN GASES
(mikrokanonische Gesamtheit, klassisch)

$$pV = Nk_B T . \quad (4.10)$$

Interessanterweise ist die Zustandsgleichung unabhängig von der räumlichen Dimension d .

Innere Energie

Gleichung (4.10) [\[Seite 95\]](#) zusammen mit Gleichung (4.9) [\[Seite 94\]](#) liefert

INNERE ENERGIE
(mikrokanonische Gesamtheit, klassisch)

$$U = \frac{d}{2} Nk_B T . \quad (4.11)$$

4.1.4 Kanonische Gesamtheit

Zustandssumme

Wir wollen nun dasselbe Modell in der kanonischen Gesamtheit behandeln.

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \frac{V^N}{h^N N!} \int e^{-\beta E(p)} d^N p \\ &= \frac{V^N}{h^N N!} \Omega_N \int_0^\infty e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} p^N \frac{dp}{p} , \end{aligned}$$

mit der Substitution $p = \sqrt{2m/\beta}\sqrt{x}$ erhalten wir

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \frac{V^N}{h^N N!} \Omega_N \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{N/2} \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-x} x^{N/2} \frac{dx}{x} \\ &= \frac{V^N}{h^N N!} \frac{2\pi^{N/2}}{\Gamma(N/2)} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{N/2} \frac{1}{2} \Gamma(N/2) \\ &= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{N/2} = \frac{V^N}{N!} \lambda_T^{-dN} . \end{aligned}$$

Damit haben wir die Schlüsselgröße, die Zustandssumme, berechnet

KANONISCHE ZUSTANDSSUMME DES IDEALEN GASES (klassisch)	
$Z(T, N, V) = \frac{V^N}{N!} \lambda_T^{-dN} \tag{4.12}$	
$\lambda_T := \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (\text{thermische de Broglie Wellenlänge}) . \tag{4.13}$	

Wir haben hier die Definition der thermischen de Broglie Wellenlänge eingeführt, die u.a. bei der Bose-Kondensation relevant sein wird.

Freie Energie

Als nächstes berechnen wir die Freie Energie

$$F(T, N, V) = -k_B T \ln(Z) = -k_B T \left[N \ln \left(V \lambda_T^{-d} \right) - N \ln(N) + N \right] .$$

Damit lautet die

FREIE ENERGIE DES IDEALEN GASES (klassisch)	
$F(T, N, V) = -N k_B T \left[\ln \left(\frac{V}{N} \lambda_T^{-d} \right) + 1 \right] .$	

Die Freie Energie ist extensiv und besitzt die korrekte Homogenität.

Entropie

Die hieraus abgeleitete Entropie liefert

$$\begin{aligned}
 S &= - \left(\frac{\partial F(T, N, V)}{\partial T} \right) \Big|_{N, V} \\
 &= N k_B \left[\ln \left(\frac{V}{N} \lambda^{-d} \right) + 1 \right] + N k_B T \frac{d}{dT} \ln(T^{d/2}) \\
 &= N k_B \left[\ln \left(\frac{V}{N} \lambda^{-d} \right) + 1 \right] + \frac{d}{2} N k_B \frac{T}{T} .
 \end{aligned}$$

ENTROPIE DES IDEALEN GASES
(kanonische Gesamtheit, klassisch)

$$S(T, N, V) = N k_B \left[\ln \left(\frac{V}{N} \lambda_T^{-d} \right) + \frac{d+2}{2} \right] . \quad (4.14)$$

Das entspricht genau dem Ergebnis, das wir mit der mikrokanonischen Gesamtheit in Gleichung (4.3a) [Seite 89] erhalten haben, wenn man berücksichtigt, dass dort aufgrund von Gleichung (4.4) [Seite 90] \tilde{E} durch $\frac{d}{2} k_B T$ zu ersetzen ist.

Chemisches Potential

Als nächstes berechnen wir das chemische Potential in der kanonischen Gesamtheit über Gleichung (2.15) [\[Seite 60\]](#)

$$\begin{aligned}
 \mu &= \left(\frac{\partial F(T, N, V)}{\partial N} \right) \Big|_{T, V} \\
 &= -k_B T \left(\frac{\partial}{\partial N} \right) \Big|_{T, V} \left(N \left[\ln \left(\frac{V}{N} \lambda_T^{-d} \right) + 1 \right] \right) \\
 &= -k_B T \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \lambda_T^{-d} \right) + 1 + N \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial N} \right) \Big|_{T, V} \ln \left(\frac{V}{N} \lambda_T^{-d} \right)}_{=-1/N} \right\} \\
 &= -k_B T \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \lambda_T^{-d} \right) \right\}
 \end{aligned}$$

CHEMISCHES POTENTIAL DES IDEALEN GASES
(kanonische Gesamtheit, klassisch)

$$\begin{aligned}
 \mu &= -k_B T \ln \left(\frac{V}{N} \lambda_T^{-d} \right) \\
 &= \frac{F}{N} + k_B T .
 \end{aligned}$$

Innere Energie

Als nächstes ermitteln wir die Innere Energie

$$\begin{aligned}
 U &= F(T, V, N) + TS(T, V, N) \\
 &= -N k_B T \left[\ln \left(\frac{V}{N} \lambda_T^{-d} \right) + 1 \right] + N k_B T \left[\ln \left(\frac{V}{N} \lambda_T^{-d} \right) + \frac{d+2}{2} \right] \\
 &= \frac{3}{2} N k_B T .
 \end{aligned}$$

INNERE ENERGIE DES IDEALEN GASES
(kanonische Gesamtheit, klassisch)

$$U(T, N, V) = \frac{d}{2} N k_B T .$$

Das ist genau das Ergebnis der mikrokanonischen Gesamtheit aus Gleichung (4.11) [Seite 95]. Damit können wir in der Entropie die Temperatur durch die Energie $E = U$ ersetzen und erhalten ebenfalls das Sackur-Tetrode Ergebnis aus Gleichung (4.3a) [Seite 89]. Das bestätigt, dass es im t.d.L. keinen Unterschied macht, welche Gesamtheit man wählt.

Energieunschärfe in der kanonischen Gesamtheit

In der kanonischen Gesamtheit ist die Energie nicht vorgegeben, sondern die Temperatur. Die mittlere Energie (Innere Energie) haben wir gerade berechnet. Wir wollen nun die Varianz der Energie in der kanonischen Gesamtheit berechnen. Wir können dazu die Ableitung der Inneren Energie nach β heranziehen

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\text{tr} \{ H e^{-\beta H} \}}{\text{tr} \{ e^{-\beta H} \}} &= \frac{\text{tr} \{ H^2 e^{-\beta H} \}}{\text{tr} \{ e^{-\beta H} \}} + \frac{\text{tr} \{ H e^{-\beta H} \}}{(\text{tr} \{ e^{-\beta H} \})^2} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \text{tr} \{ e^{-\beta H} \} \right) \\ &= \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \\ \Rightarrow \quad \sigma_E^2 := \langle (\Delta H)^2 \rangle &= - \left(\frac{\partial U(T, N, V)}{\partial \beta} \right) \Big|_{N, V} . \end{aligned}$$

Die Varianz der Energie des idealen klassischen Gases liefert

$$\begin{aligned} \sigma_E^2 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{dN}{2\beta} = \frac{dN}{2\beta^2} \\ \sigma_E &= \sqrt{\frac{dN}{2}} k_B T \\ \Rightarrow \quad \frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} &= \frac{\sqrt{\frac{dN}{2}} k_B T}{\frac{dN k_B T}{2}} = \sqrt{\frac{2}{dN}} . \end{aligned}$$

Die relative Ungenauigkeit verschwindet also wie allgemein gezeigt mit zunehmender Teilchenzahl proportional zu $1/\sqrt{N}$.

4.1.5 Großkanonische Gesamtheit

Zustandssumme

Die Zustandssumme der großkanonischen Gesamtheit erhalten wir aus der kanonischen Zustandssumme, indem wir über die Teilchenzahl mit dem Gewicht z^N summieren

$$Z(T, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, N, V) \quad (4.15)$$

$$= \sum_N z^N \frac{(V \lambda_T^{-d})^N}{N!} . \quad (4.16)$$

ZUSTANDSSUMME DES IDEALEN GASES
(*großkanonische Gesamtheit, klassisch*)

$$Z(T, \mu, V) = \exp(Vz\lambda_T^{-d}) .$$

Großkanonische Potential

Daraus folgt

GROSSKANONISCHES POTENTIAL DES IDEALEN GASES
(*klassisch*)

$$\Omega(T, \mu, V) = -k_B T \ln(Z) = -k_B T z V \lambda_T^{-d} .$$

Die mittlere Teilchenzahl ist

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= - \left(\frac{\partial \Omega(T, \mu, V)}{\partial \mu} \right) \Big|_{T, V} \\ &= k_B T V \lambda_T^{-d} \underbrace{\frac{\partial z}{\partial \mu}}_{z\beta} = Vz\lambda_T^{-d} . \end{aligned}$$

Druck

Aus der allgemein gültigen Formel $\Omega = -pV$ erhalten wir bequem den Druck

<p>DRUCK DES IDEALEN GASES (<i>großkanonische Gesamtheit, klassisch</i>)</p> <hr style="border: 0.5px solid black;"/> $p = k_B T z \lambda_T^{-d} . \tag{4.17}$

Damit kann man die mittlere Teilchenzahl auch durch

$$\langle N \rangle = V p \beta$$

ausdrücken, was wiederum mit der thermischen Zustandsgleichung der mikrokanonischen Gesamtheit in Gleichung (4.9) [\[Seite 94\]](#) übereinstimmt und gleichzeitig beweist, dass die mittlere Teilchenzahl der großkanonischen Gesamtheit mit der festen Teilchenzahl der mikrokanonischen Gesamtheit übereinstimmt. Ebenso muss gelten

$$pV = -V \left(\frac{\partial F(T, N, V)}{\partial V} \right) \Big|_{T, N} = V N k_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln(V) \right) = N k_B T$$

$$\Rightarrow \langle N \rangle = V p \beta = N .$$

Das bedeutet, dass die mittlere Teilchenzahl der großkanonischen Gesamtheit mit der festen Teilchenzahl in der kanonischen Gesamtheit übereinstimmt.

Verteilung der Teilchenzahlen

Wir wollen nun noch die Verteilung P_N der Teilchenzahlen in der großkanonischen Gesamtheit ermitteln. Wir betrachten dazu noch einmal den Ausdruck

für den Mittelwert der Teilchenzahl in etwas anderer Form

$$\begin{aligned}
 \langle N \rangle &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right) \Big|_{T,V} \\
 &= k_B T \frac{1}{Z(T, \mu, V)} \left(\frac{\partial Z(T, \mu, V)}{\partial \mu} \right) \Big|_{T,V} \\
 &= k_B T \frac{1}{Z(T, \mu, V)} \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, N, V) \frac{\partial}{\partial \mu} z^N \\
 &= k_B T \frac{1}{Z(T, \mu, V)} \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, N, V) N z^N \beta \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} N \underbrace{\frac{Z(T, N, V)}{Z(T, \mu, V)}}_{=P_N} z^N \\
 P_N &\stackrel{(4.12)}{=} \frac{1}{Z(T, \mu, V)} \frac{\left(V \lambda_T^{-d} z \right)^N}{N!} .
 \end{aligned}$$

Zusammen mit Gleichung (4.15) [Seite 100] erhalten wir die Poissonverteilung

<p>TEICHENZAHLVERTEILUNG DES IDEALEN GASES (großkanonische Gesamtheit, klassisch)</p>
$ \begin{aligned} P_N &= e^{-\eta} \frac{\eta^N}{N!} \\ \eta &:= \langle N \rangle = V \lambda_T^{-d} z . \end{aligned} $

Damit ist die relative Ungenauigkeit in der Teilchenzahl ebenfalls proportional zu $1/\sqrt{N}$.

Bestimmung des chemischen Potentials

Schließlich wollen wir noch das chemische Potential ermitteln.

$$\begin{aligned}
 \langle N \rangle &\stackrel{(4.17)}{=} z V \lambda_T^{-d} , \\
 \Rightarrow e^{\beta \mu} = z &= \frac{\langle N \rangle}{V} \lambda_T^d .
 \end{aligned}$$

4.1.6 Geschwindigkeitsverteilung

Wir wollen die Geschwindigkeitsverteilung des idealen klassischen Gases in 3 Dimensionen berechnen. Das heißt, die Teilchen spüren keine gegenseitige Wechselwirkung. Sie sind in einer quaderförmigen Box eingesperrt in der ansonsten ein konstantes Potential vorliegt. Wir verwenden die kanonische Gesamtheit. Die Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum faktorisiert dann in die Beiträge der einzelnen Teilchen und ist unabhängig von deren Ortskoordinaten

$$p(\pi|N, V, T) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\pi)} = \prod_{i=1}^N p_0(\vec{p}_i^2),$$

$$p_0(\vec{p}^2) := \left(\frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{\vec{p}^2}{2m k_B T}}.$$

Wir greifen nun zufällig ein Teilchen heraus und bestimmen die Wahrscheinlichkeitsdichte dessen Impulses $p(\vec{p})$. Über die Marginalisierungsregel führen wir den Index des Teilchens ein, dass zufällig ausgewählt wurde, und welchen Impuls dieses Teilchen hat. Da die Teilchen unabhängig und identisch sind, ist das auch die marginale Wahrscheinlichkeitsdichte des ersten Teilchens

$$p(\vec{p}) = p_0(\vec{p}).$$

Hierbei wurde über die Ortskoordinate auch marginalisiert. Wenn wir noch berücksichtigen, dass $\vec{p} = m\vec{v}$ gilt, und auf Kugelkoordinaten transformieren erhalten wir

$$\begin{aligned} p(\vec{v})d^3v &= p_0(m\vec{v})d^3p = p_0(m\vec{v})m^3d^3v \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} d^3v \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} v^2 \sin(\theta) dv d\theta d\phi. \end{aligned}$$

Damit haben wir die

MAXWELL GESCHWINDIGKEITSVERTEILUNG IN KUGELKOORDINATEN
$p(v, \theta, \phi) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} \sin(\theta). \quad (4.18)$

Wenn wir nur am Betrag der Geschwindigkeit interessiert sind, können wir den Winkelanteil marginalisieren.

$$\begin{aligned} p(v) &= \int p(v, \theta, \phi) d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{z'} v^2 e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} \end{aligned}$$

Wir berechnen als nächstes die Normierungskonstante z' :

$$z' = \int_0^\infty e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} v^3 \frac{dv}{v}.$$

Mit der Substitution $v = \sqrt{x 2k_B T / m}$ erhalten wir

$$\begin{aligned} z' &= \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{3/2} \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-x} x^{3/2} \frac{dx}{x} \\ &= \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{3/2} \frac{1}{2} \Gamma(3/2) \\ &= \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \left(\frac{2k_B T \pi}{m}\right)^{3/2} \frac{1}{4\pi}. \end{aligned}$$

Damit haben wir die

MAXWELL'SCHE GESCHWINDIGKEITSVERTEILUNG
$p(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2}. \quad (4.19)$

Wir rechnen hierzu noch die unteren Momente aus

$$\begin{aligned} \langle v^n \rangle &= \frac{\int_0^\infty v^{2+n} e^{-\alpha v^2} dv}{\int_0^\infty v^2 e^{-\alpha v^2} dv} \\ \alpha &:= \frac{m}{2k_B T}. \end{aligned}$$

Wir wollen zunächst generell Integrale vom Typ

$$I_m := \int_0^\infty v^m e^{-\alpha v^2} \frac{dv}{v}$$

berechnen. Mit der Substitution $v = \sqrt{x/\alpha}$ erhalten wir

$$I_m = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{m}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{m}{2}} e^{-x} \frac{dx}{x} = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{m}{2}} \Gamma\left(\frac{m}{2}\right)$$

$$\begin{aligned} \int_0^\infty v^{3+n} e^{-\alpha v^2} \frac{dv}{v} &= \frac{1}{2} (\alpha)^{-\frac{n+3}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{n+3}{2}} e^{-x} \frac{dx}{x} \\ &= \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+3}{2}} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right) \end{aligned}$$

$$\int_0^\infty v^m e^{-\alpha v^2} \frac{dv}{v} = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{m+3}{2}} \Gamma\left(\frac{m+3}{2}\right) \quad (4.20)$$

Somit haben wir

$$\langle v^n \rangle = \frac{\alpha^{-\frac{n+3}{2}} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right)}{\alpha^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} = \alpha^{-\frac{n}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2} + 1\right)}{\frac{1}{2} \sqrt{\pi}} = \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{n}{2}} \frac{n+1}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$$

und speziell

MOMENTE DER MAXWELL-VERTEILUNG

$$\langle v \rangle = \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Gamma(1) = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.21a)$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2k_B T}{m} \frac{3}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3k_B T}{m} . \quad (4.21b)$$

Aus der letzten Gleichung folgt

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T ,$$

in Übereinstimmung mit den vorherigen Rechnungen.

4.1.7 Effusion

Wir wollen nun überlegen, was passiert, wenn wir ein infinitesimal kleines Loch in die Wand machen.

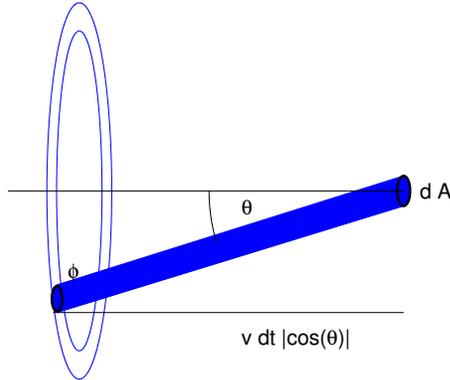


Abbildung 4.1: Alle Teilchen, die sich im blauen Zylinder befinden und deren Geschwindigkeitsvektor in der infinitesimalen Nachbarschaft von (v, θ, ϕ) liegt, werden die infinitesimal Öffnung dA in der Zeit dt erreichen.

Wir betrachten hierzu die in der Abbildung dargestellte Geometrie und berechnen die Zahl der Teilchen, die in dt unter einem Winkel θ, ϕ durch diese Öffnung fliegen. Wenn in dt ein Teilchen mit Geschwindigkeit (v, θ, ϕ) in $(dv, d\theta, d\phi)$ durch die Öffnung fliegen soll, muss es vorher im zylinderförmigen Volumen, das in der Abbildung dargestellt ist, gewesen sein. Der Zylinder hat das Volumen

$$dV = dA v dt |\cos(\theta)| .$$

Teilchen, die sich nicht in dV befinden, kommen entweder zu spät oder sie treffen die Wand an der falschen Stelle. Die Gesamtzahl der Teilchen in diesem Volumen ist, wenn wir von einer homogenen Dichte ρ ausgehen,

$$dN(v, \theta, \phi) = \rho \cdot dV = \rho \cdot dA v dt |\cos(\theta)| .$$

Von allen Teilchen im angegebenen Volumen kommen nur solche durch die Öffnung, deren Geschwindigkeit im Intervall $(v, v + dv), (\theta, \theta + d\theta), (\phi, \phi + d\phi)$ liegt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte, Teilchen mit Geschwindigkeiten aus diesem infinitesimalen Intervall anzutreffen, ist $p(v, \theta, \phi)$. Somit ist die Zahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit und Flächeneinheit auf die Wand treffen, und deren Winkel und Geschwindigkeitsbetrag im angegeben infinitesimalen Intervall liegen, gegeben durch

$$\begin{aligned} dN(v, \theta, \phi) &= dN(v, \theta, \phi) \cdot p(v, \theta, \phi) \cdot dv d\theta d\phi \\ &= \rho dA dt v |\cos(\theta)| \cdot p(v, \theta, \phi) \cdot dv d\theta d\phi \end{aligned}$$

Der Vergleich von Gleichung (4.19) [Seite 104] mit Gleichung (4.18) [Seite 103] liefert die Beziehung

$$p(v, \theta, \phi) = p(v) \frac{\sin(\theta)}{4\pi} .$$

Somit gilt

$$\frac{d^2 N(v, \theta, \phi)}{dt dA} = \rho v \cdot |\cos(\theta)| \cdot p(v) \cdot \frac{\sin(\theta)}{4\pi} \cdot dv d\theta d\phi .$$

In dem Volumen befinden sich nun Teilchen mit den angegebenen Merkmalen, es gibt aber immer noch die Möglichkeit, dass ein Teilchen sich auf das Loch zu oder von ihm weg bewegt. Wir definieren die Teilchenzahl als positiv, wenn das Teilchen auf das Loch zuffliegt und negativ im umgekehrten Fall. Für die so definierte Teilchenzahl, die wir mit \tilde{N} bezeichnen, erhalten wir nach Multiplikation mit $\text{sign}(\cos(\theta))$

$$\frac{d^2 \tilde{N}(v, \theta, \phi)}{dt dA} = \rho v \cos(\theta) p(v) dv \frac{d \cos(\theta) d\phi}{4\pi} . \quad (4.22)$$

Wenn wir die Öffnung als virtuelles Loch irgendwo im Volumen positionieren und über alle Winkel integrieren erhalten wir Null, da gleich viele Teilchen von der einen Seite wie von der anderen Seite durch die Öffnung fliegen. Anders sieht das aus, wenn sich die Öffnung in der Wand befindet, da wir dann nur über $\theta \in (0, \pi/2)$ integrieren dürfen. Wir integrieren als nächstes die beiden Winkel aus. Das liefert

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \cos(\theta) d \cos(\theta) = \pi .$$

Dann ist die Zahl der Teilchen, die pro Zeit- und Flächeneinheit auf die Öffnung treffen, und die eine Geschwindigkeit in $(v, d + dv)$ haben, gegeben durch

$$\frac{d^2 \tilde{N}(v|B)}{dt dA} = \frac{1}{4} \rho v p(v) dv . \quad (4.23)$$

Damit können wir die Effusionsratendichte definieren

EFFUSIONS-RATENDICHTE
$\frac{d^3 \tilde{N}(v B)}{dt dA dv} = \frac{1}{4} \rho v p(v) . \quad (4.24)$

Das ist auch gleichzeitig die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen, die durch die Öffnung fliegen, bzw. unmittelbar hinter der Öffnung beobachtet werden. Wegen des Extrafaktors v ist die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\begin{aligned}
 p_{\text{effusion}}(v) &= \frac{1}{z} v^3 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \\
 z &= \int_0^\infty v^3 e^{-\alpha v^2} dv = \frac{1}{2} \int_0^\infty v^2 e^{-\alpha v^2} d(v^2) \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^\infty x e^{-\alpha x} dx \\
 &= \frac{1}{2} \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \int_0^\infty e^{-\alpha x} dx = \frac{1}{2} \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{2\alpha^2} \\
 z &= \frac{1}{2\alpha^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2.
 \end{aligned}$$

GESCHWINDIGKEITSVERTEILUNG BEI DER EFFUSION
$p_{\text{effusion}}(v) = \frac{m^2}{2(kT)^2} v^3 e^{-\frac{m}{2kT}v^2}$

Ausströmgeschwindigkeit

Daraus erhalten wir die mittlere Ausströmgeschwindigkeit

$$\begin{aligned}
 \langle v \rangle_{\text{effusion}} &= \frac{\int_0^\infty v^4 e^{-\alpha v^2} dv}{\int_0^\infty v^3 e^{-\alpha v^2} dv} \\
 &\stackrel{(4.20)}{=} \frac{\alpha^{-\frac{5}{2}} \Gamma(\frac{5}{2})}{\alpha^{-\frac{4}{2}} \Gamma(\frac{4}{2})} = \alpha^{-\frac{1}{2}} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \\
 &= \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}.
 \end{aligned}$$

Das Interessante hieran ist die $1/\sqrt{m}$ -Abhängigkeit, die man auch *Graham-Gesetz* nennt. Sie wurde und wird technisch ausgenutzt, z.B. Urananreicherung.

Effusionsrate

Schließlich wollen wir noch die Effusionsrate, d.h. die Zahl der Teilchen berechnen, die pro Zeit- und Flächeneinheit, das Volumen verlassen (ungeachtet ihrer Geschwindigkeit). Dazu müssen wir lediglich die Effusionsratendichte in Gleichung (4.24) [Seite 107] über alle Geschwindigkeiten integrieren und wir erhalten unmittelbar

$$\frac{d^2 \tilde{N}(A)}{dAdt} = \frac{1}{4} \rho \langle v \rangle$$

Hierbei ist $\langle v \rangle$ der Mittelwert des Geschwindigkeitsbetrages der Flüssigkeit vor dem Austreten. Die Struktur des Ergebnisses ist im nachhinein trivial, denn links steht die Zahl der Teilchen pro Zeit- und Flächeneinheit, also die Stromdichte. Das Produkt aus Geschwindigkeit und Teilchendichte ist ebenfalls eine Stromdichte. Allerdings steht hier der mittlere Betrag der Geschwindigkeit. Nicht alle Teilchen, die vom Betrag her diese mittlere Geschwindigkeit haben, fliegen jedoch durch das Loch. Offensichtlich effektiv nur 1/4 hiervon. Dieser Faktor kommt von der Winkelintegration.

Wie bereits erwähnt ist $\langle v \rangle$ der Mittelwert der Maxwell-Verteilung aus Gleichung (4.19) [Seite 104], die wir in Gleichung (4.21) [Seite 105] angegeben haben. Damit ist die mittlere Zahl der Teilchen, die pro Zeit- und Flächeneinheit, die Box verlassen

EFFUSIONSRATE	
$\frac{d^2 \tilde{N}(A)}{dAdt} = \rho \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} .$	(4.25)

Auch dieses Gesetz wurde als erstes von Thomas Graham entdeckt.

Druck

Auf mikroskopischem Niveau entsteht Druck durch die Stöße der Teilchen mit der Wand. Wenn ein Teilchen an der Wand, deren Normale in x -Richtung zeigt, reflektiert wird, dann ändert sich die x -Komponente von p_x auf $-p_x$. Das liefert eine Impulsänderung

$$\Delta \vec{p} = -2p_x \vec{e}_x . \quad (*)$$

Der Impulsübertrag auf die Wand ist pro Stoß eines Teilchens mit Geschwindigkeitsbetrag in $(v, v + dv)$ und Winkel in $(\theta, \theta + d\theta)$

$$\Delta p_x(v, \theta) = 2mv \cos(\theta) .$$

Dieser Impulsübertrag ist unabhängig vom Winkel ϕ . In Gleichung (4.22) [Seite 107] haben wir die Zahl der Teilchen angegeben, die pro Zeit- und Flächeneinheit die Wand in der Fläche dA treffen und deren Geschwindigkeit im infinitesimalen Volumen $dvd\theta d\phi$ bei (v, θ, ϕ) liegt:

$$\frac{d^2 \tilde{N}(v, \theta, \phi)}{dt dA} = \rho v \cos(\theta) p(v) dv \frac{d \cos(\theta) d\phi}{4\pi} .$$

Jedes dieser Teilchen überträgt den Impuls (*). Somit ist der gesamte Impulsübertrag pro Zeit- und Flächeneinheit, der von allen Teilchen, die in dt die Fläche dA treffen, gegeben durch

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Delta p_x}{dA dt} &= \int_0^\infty dv \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi [2mv \cos(\theta)] \rho v \cos(\theta) p(v) dv \frac{d \cos(\theta) d\phi}{4\pi} \\ &= \frac{2m}{4\pi} \frac{2\pi}{\rho} \int_0^\infty dv v^2 p(v) \underbrace{\int_0^{\pi/2} d\phi \cos(\theta)^2 d \cos(\theta)}_{=\int_0^1 \xi^2 d\xi = 1/3} \\ &= \frac{m\rho}{3} \int_0^\infty dv v^2 p(v) = \frac{m\rho}{3} \langle v^2 \rangle . \end{aligned}$$

Nach dem 2. und 3. Newton'schen Axiom entspricht die Impulsänderung pro Zeiteinheit der Kraft, die die Teilchen beim Stoß auf die Wand ausübt. Diese wiederum hängt mit dem Druck p zusammen über $p = dF/dA$. Wir haben also

$$p = \frac{dF}{dA} = \frac{d^2 \Delta p_x}{dA dt} = \frac{m\rho}{3} \langle v^2 \rangle .$$

Den Mittelwert $\langle v^2 \rangle$ haben wir in Gleichung (4.21) [Seite 105] zu $\langle v^2 \rangle = \frac{3}{m} k_B T$ berechnet und erhalten damit wieder die thermische Zustandsgleichung:

$$\begin{aligned} p &= \rho k_B T = \frac{N}{V} k_B T \\ pV &= N k_B T . \end{aligned}$$

4.2 Bohr Van-Leuwwen Theorem

Wir wollen nun wechselwirkungsfreie geladene Teilchen in einem Magnetfeld behandeln. Die Hamiltonfunktion lautet

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \left(\vec{p}_i - \frac{q_i}{c} \vec{A}(\vec{x}_i) \right)^2 + V(\mathbf{x}) ,$$

wobei $V(x)$ das skalare Potential darstellt, das von den Teilchenorten abhängt. Die Magnetfeldabhängigkeit steckt im Vektorpotential \vec{A} . Die kanonische Zustandssumme lautet

$$Z(T, N, V, B) = \frac{1}{h^N N!} \int d^N x e^{-\beta V(\mathbf{x})} \underbrace{\int d^N p e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \left(\vec{p}_i - \frac{q_i}{c} \vec{A}(\vec{x}_i) \right)^2}}_{:=I_p} .$$

Mit der Substitution

$$\vec{p}_i - \frac{q_i}{c} \vec{A}(\vec{x}_i) := \vec{z}_i$$

wird aus dem Integral über die Impulse

$$I_p = \int d^N z e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \vec{z}_i^2}$$

eine Größe, die unabhängig vom Magnetfeld ist. Damit ist die gesamte Zustandssumme unabhängig vom Magnetfeld. Aus der Zustandssumme erhalten wir die Magnetisierung über

$$\langle M \rangle = k_B T \nabla_B \ln(Z) = 0 .$$

Wir haben damit das erstaunliche Resultat, dass die Magnetisierung unabhängig vom angelegten Magnetfeld immer Null ist.

Rein klassisch ist die Magnetisierung unabhängig vom Magnetfeld Null. Magnetismus ist ein quantenmechanischer Effekt. Das ist das Bohr van-Leeuwen Theorem.

4.3 Harte Kugeln

Bisher haben wir die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vernachlässigt. Das wollen wir nun ändern. Ein einfaches klassisches Modell-System, das in der Entwicklung der statistischen Physik eine sehr wichtige Rolle gespielt hat,

ist das freie Gas von kugelförmigen Teilchen, die über Stöße miteinander und den Wänden des Behälters, in dem sie sich befinden, wechselwirken.

Der Behälter hat das Volumen V und die Teilchen haben ein *Eigenvolumen* V_K . Außerdem definieren wir noch $v := V/V_K \gg 1$. Es seien N kugelförmige Teilchen mit Radius σ vorhanden. Die Hamiltonfunktion besteht aus der kinetischen Energie $T(\vec{p})$ und der potentiellen Energie $V(\vec{x})$

$$T(\vec{p}) = \frac{1}{2m} \vec{p}^2$$

$$V(\vec{x}) = \begin{cases} 0 & \text{falls alle Paarabstände größer als } 2\sigma \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

Die kanonische Zustandssumme lautet dann

$$Z = \int e^{-\beta T(\vec{p}) - \beta V(\vec{x})} \mathcal{D}_\pi^N = \underbrace{\frac{1}{h^N N!} \left(\int e^{-\beta T(\vec{p})} d^N p \right)}_{Z_p} \underbrace{\left(\int e^{-\beta V(\vec{x})} d^N x \right)}_{Z_x}.$$

Den ersten Beitrag kennen wir schon aus Gleichung (4.12) [\[Seite 96\]](#)

$$Z_p(T, N, V) = \frac{1}{N!} \lambda_T^{-N}.$$

Wir berechnen noch den Beitrag von der Ortsintegration, die für punktförmige Teilchen V^N geliefert hat. Dazu betrachten wir zunächst nur eine Dimension. Das Zentrum jedes Teilchens ist auf jeden Fall schon einmal auf das Intervall $(\sigma, L - \sigma)$ beschränkt. Wir definieren noch zwei Hilfsfunktionen

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{falls: } |x_i - x_j| \geq 2\sigma \quad \forall i, j \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$O(x) = \begin{cases} 1 & \text{falls: } x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_N \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}.$$

Der Beitrag der Ortsintegration zur Zustandssumme ist

$$Z_x = \int e^{-\beta V(\vec{x})} d^N x = \int_\sigma^{L-\sigma} \dots \int_\sigma^{L-\sigma} \Theta(x) d^N x$$

$$= \int_\sigma^{L-\sigma} \dots \int_\sigma^{L-\sigma} \Theta(x) \underbrace{\left(\sum_P O(Px) \right)}_{=1} d^N x,$$

wobei die Summe über alle Permutationen läuft. Allerdings trägt natürlich zu jeder x Konfiguration immer nur eine Permutation P bei, bei der $O(Px) = 1$

ist.

$$Z_x = \sum_P \int_{\sigma}^{L-\sigma} \dots \int_{\sigma}^{L-\sigma} \Theta(x) O(Px) d^N x$$

$$\stackrel{y=Px}{=} \sum_P \int_{\sigma}^{L-\sigma} \dots \int_{\sigma}^{L-\sigma} \Theta(P^{-1}y) O(y) d^N P^{-1}y$$

Sowohl $d^N x$ als auch $\Theta(x)$ sind invariant gegen Umnummerieren der Integrationsvariablen, d.h. $d^N P^{-1}y = d^N y$ und $\Theta(P^{-1}y) = \Theta(y)$. Damit gilt also

$$Z_x = \sum_P \int_{\sigma}^{L-\sigma} \dots \int_{\sigma}^{L-\sigma} \Theta(y) O(y) d^N y$$

$$= N! \int_{\sigma}^{L-\sigma} dy_1 \int_{y_1+2\sigma}^{L-\sigma} dy_2 \dots \int_{y_{N-1}+2\sigma}^{L-\sigma} dy_N .$$

Die Funktionen Θ und O sind in den Integrationsgrenzen berücksichtigt.

Rechts vom Teilchen k befinden sich noch $N - k$ Teilchen, die ein Volumen $2\sigma(N - k)$ einnehmen (Siehe Abbildung). Berücksichtigt man noch den



Abbildung 4.2: Rechts von der Kugel k befinden sich $N - k$ Kugeln, die aneinandergereiht eine Länge $(N - k)2\sigma$ haben.

Radius der k -ten Kugel, so muss gelten

$$x_k \leq L - (2\sigma(N - k) + \sigma) = L - 2N\sigma + \sigma(2k - 1) .$$

Also können wir Z_x weiter vereinfachen zu

$$Z_x = N! \int_{\sigma}^{L-2\sigma N+\sigma(2-1)} dy_1 \dots \int_{y_{k-1}+2\sigma}^{L-2\sigma N+\sigma(2k-1)} dy_k \dots \int_{y_{N-1}+2\sigma}^{L-2\sigma N+\sigma(2N-1)} dy_N .$$

Schließlich substituieren wir noch $y_k = x_k + (2k - 1)\sigma$. Das bedeutet, die Integrationsgrenzen von y_k gehen von

$$y_k \in \left(y_{k-1} + 2\sigma, L - 2N\sigma + (2k - 1)\sigma \right)$$

über in

$$\begin{aligned} x_k &\in \left(y_{k-1} + 2\sigma - (2k - 1)\sigma, L - 2N\sigma + (2k - 1)\sigma - (2k - 1)\sigma \right) \\ &\in \left(\underbrace{y_{k-1} - (2(k - 1) - 1)\sigma}_{x_{k-1}}, L - 2N\sigma \right). \end{aligned}$$

Hiermit lassen sich die Integrale weiter vereinfachen

$$Z_x = N! \int_0^{L-2\sigma N} dx_1 \dots \int_{x_{k-1}}^{L-2\sigma N} dx_k \dots \int_{x_{N-1}}^{L-2\sigma N} dx_N.$$

Für die neuen Integrationsvariablen gilt $0 \leq x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq L - 2\sigma N$. Wir können die Integrationsintervalle in allen Integralen gleich $(0, L - 2\sigma N)$ wählen, wenn wir wieder die Funktion $O(x)$, die für die richtige Ordnung sorgt, einführen. Das ergibt

$$Z_x = N! \int_0^{L-2\sigma N} \dots \int_0^{L-2\sigma N} O(x) d^N x.$$

Außerdem führen wir auch wieder die Summe über die Permutationen ein

$$\begin{aligned} Z_x &= \sum_P \int_0^{L-2\sigma N} \dots \int_0^{L-2\sigma N} O(Px) d^N Px \\ &= \int_0^{L-2\sigma N} \dots \int_0^{L-2\sigma N} \underbrace{\left(\sum_P \Theta(Px) \right)}_{=1} d^N x \\ &= \int_0^{L-2\sigma N} \dots \int_0^{L-2\sigma N} d^N x = (L - \underbrace{2\sigma}_{: = L_0} N)^N \end{aligned}$$

ORTSANTEIL DER ZUSTANDSSUMME

$$Z_x = (L - NL_0)^N := V_{\text{eff}}^N.$$

Das heißt, das Eigenvolumen der Teilchen reduziert in einer Dimension auf das für die Zustandssumme zur Verfügung stehende Volumen $V \rightarrow V_{\text{eff}} = V - V_0$ und die Zustandssumme lautet somit

ZUSTANDSSUMME
$Z(T, N, V) = \frac{V_{\text{eff}}^N}{N!} \lambda_T^{-N} .$

Wir verallgemeinern das Ergebnis auf beliebige Dimensionen und haben damit formal dasselbe Ergebnis wie für punktförmige Teilchen. Die Freie Energie ist dann wie gehabt

$$F = -Nk_B T \left[\ln \left[\frac{V_{\text{eff}}}{N} \lambda_T^{-3} \right] + 1 \right] .$$

Daraus berechnet sich der Druck

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial F(T, N, V)}{\partial V} \right) \Big|_{T, N} \\ &= Nk_B T \left(\frac{\partial \ln(V_{\text{eff}})}{\partial V} \right) \Big|_{T, N} = Nk_B T \frac{1}{V_{\text{eff}}} \frac{\partial V_{\text{eff}}}{\partial V} \\ &= \frac{Nk_B T}{V_{\text{eff}}} , \\ pV_{\text{eff}} &= NK_B T . \end{aligned}$$

Das entspricht, was das effektive Volumen angeht, der van-der-Waals Zustandsgleichung, die eigentlich lautet

VAN-DER-WAALS ZUSTANDSGLEICHUNG
$p_{\text{eff}} V_{\text{eff}} = Nk_B T . \tag{4.26}$

Der effektive Druck ist ein effektiver Druck, der durch die Wechselwirkung der Teilchen untereinander verstärkt wird. Diese Wechselwirkung kommt im einfachen Modell, das wir hier behandelt haben, allerdings nicht vor.

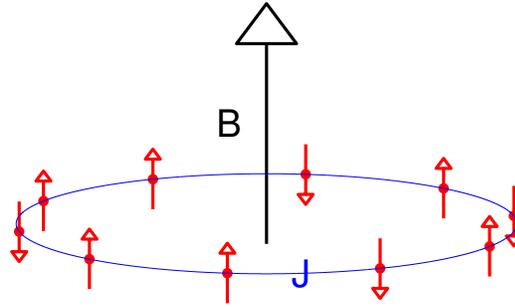


Abbildung 4.3: Anordnung der Ising-Spins auf einer Kette mit periodischen Randbedingungen

4.4 Das Ising-Modell

Wir wollen nun kollektiven Magnetismus untersuchen. Das einfachste Modell hierfür ist das Ising-Modell, das durch folgende Hamilton-Funktion definiert ist

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \mu B \sum_i s_i ,$$

wobei die Spins s_i nur die Werte $s_i = \pm 1$ annehmen können. J ist die Austauschwechselwirkung und die Summe ist auf solche Indizes beschränkt, für die \vec{x}_i und \vec{x}_j nächste Nachbarn-Gitterplätze sind. μ steht hier für das magnetische Moment, nicht für das chemische Potential und B für die magnetische Flussdichte. Dieses Modell wird auch zur Beschreibung von binären Legierungen verwendet. Die Parameter haben dann allerdings eine andere Bedeutung. Das Ising-Modell ist in 1d und 2d exakt lösbar und liefert in 2d sogar einen Phasenübergang. Allerdings sprengt die Lösung für das 2d Problem den zeitlichen Rahmen dieser Vorlesung und wir werden uns auf 1d beschränken. Wir betrachten periodische Randbedingungen ¹ Die Hamilton-Funktion lautet dann

$$H = -J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} - \frac{\mu B}{2} \sum_i (s_i + s_{i+1})$$

(pbc): $s_{i+N} = s_i .$

¹Die Randbedingungen sind im thermodynamischen Limes i.d.R. irrelevant.

Kanonische Zustandsdichte

Die Auswertung ist besonders bequem in der kanonischen Gesamtheit. Die Zustandssumme ist in diesem Fall

$$\begin{aligned} Z(T, N, B) &= \sum_{\{s_i\}=\pm 1} e^{\beta J \sum_i s_i s_{i+1} + \frac{\mu\beta B}{2} \sum_i (s_i + s_{i+1})} \\ &= \sum_{\{s_i\}=\pm 1} \prod_{i=1}^N e^{j s_i s_{i+1} + \frac{b}{2} (s_i + s_{i+1})} . \end{aligned}$$

Es wurden folgende Abkürzungen eingeführt $j = \beta J$ und $b = \mu\beta B$. Mit der Definition der **Transfermatrix**

$$M_{s,s'} := e^{j s s' + \frac{b}{2} (s + s')}$$

mit den Matrixelementen

$$M_{s,s'} = \begin{array}{c|cc} & +1 & -1 \\ \hline +1 & e^{j+b} & e^{-j} \\ -1 & e^{-j} & e^{j-b} \end{array}$$

gilt:

$$Z(T, N, B) = \sum_{\{s_i\}=\pm 1} \prod_{i=1}^N M_{s_i, s_{i+1}} .$$

Wir betrachten zunächst den Fall $N = 2$, dann ist die Zustandssumme

$$Z(T, N = 2, B) = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} M_{s_1, s_2} M_{s_2, s_1} = \sum_{s_1} (M^2)_{s_1, s_1} = \text{tr} \{M^2\}$$

Die Verallgemeinerung ist nun offensichtlich

$$Z(T, N, B) = \text{tr} \{M^N\} .$$

Die Transfermatrix ist reell-symmetrisch und kann mit der Spektraldarstellung wie folgt ausgedrückt werden

$$M = U D U^\dagger ,$$

wobei U die unitäre Matrix der Eigenvektoren und D die Diagonalmatrix der Eigenwerte (d_1, d_2) ist. Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} Z(T, N, B) &= \text{tr} \{M^N\} = \text{tr} \{(U D U^\dagger)^N\} = \text{tr} \{U D^N U^\dagger\} = \text{tr} \{D^N\} \\ &= d_1^N + d_2^N . \end{aligned}$$

Die Eigenwert der Transfermatrix sind

$$\begin{aligned} d_{1/2} &= \frac{e^{j+b} + e^{j-b}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{e^{j+b} - e^{j-b}}{2}\right)^2 + e^{-2j}} \\ &= e^j \left(\cosh(b) \pm \sqrt{\sinh^2(b) + e^{-4j}} \right) \end{aligned}$$

Wir können $d_1 > d_2$ in der Berechnung der Zustandssumme im thermodynamischen Limes ausnutzen

$$Z(T, N, B) = d_1^N \left[1 + \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^N \right].$$

Freie Energie

Die freie Energie lautet dann

$$\begin{aligned} F(T, N, B) &= -k_B T \ln [Z(T, V)] = -k_B T N \ln(d_1) - k_B T \ln \left[1 + \underbrace{\left(\frac{d_2}{d_1} \right)^N}_{\rightarrow 0} \right] \\ &= -N k_B T \ln(d_1). \end{aligned}$$

Magnetisierung

Die Magnetisierung ist definiert als

$$M = \mu \left\langle \sum_i s_i \right\rangle.$$

Der Vergleich mit der Zustandssumme zeigt unmittelbar

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial B} \right) \Big|_{T, N} = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right) \Big|_{T, N} \\ &= -\mu \beta \left(\frac{\partial F}{\partial b} \right) \Big|_{T, N} \\ &= -\mu \beta (-k_B T N) \left(\frac{\partial \ln(d_1)}{\partial b} \right) \Big|_{T, N} \\ &= N \mu \frac{\frac{\partial d_1}{\partial b}}{d_1} = N \mu \frac{\sinh(b) + \frac{\sinh(b) \cosh(b)}{\sqrt{\sinh^2(b) + e^{-4j}}}}{\cosh(b) + \sqrt{\sinh^2(b) + e^{-4j}}} \\ &= N \mu \sinh(b) \frac{1 + \frac{\cosh(b)}{\sqrt{\sinh^2(b) + e^{-4j}}}}{\cosh(b) + \sqrt{\sinh^2(b) + e^{-4j}}} \\ &= N \mu \frac{\sinh(b)}{\sqrt{\sinh^2(b) + e^{-4j}}} \frac{\sqrt{\sinh^2(b) + e^{-4j}} + \cosh(b)}{\cosh(b) + \sqrt{\sinh^2(b) + e^{-4j}}}. \end{aligned}$$

MAGNETISIERUNG DES 1D ISINGMODELLS

$$M(T, N, B) = N\mu \frac{\sinh(\mu\beta B)}{\sqrt{\sinh^2(\mu\beta B) + e^{-4J\beta}}} .$$

Paramagnet

Ohne Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander $J = 0$ erhalten wir

$$M(T, N, B) = N\mu \frac{\sinh(\mu\beta B)}{\sqrt{\sinh^2(\mu\beta B) + 1}} = N\mu \tanh(\mu\beta B) ,$$

das bekannte Ergebnis eines Paramagneten.

Grenzübergänge

Es kommt auf die Reihenfolge der Grenzübergänge an. Wenn wir zunächst $B = 0$ setzen erhalten wir für jede Temperatur $T > 0$

$$M(T, N, B = 0) = 0$$

eine verschwindende Magnetisierung. Wenn wir umgekehrt $B > 0$ wählen und T gegen Null gehen lassen, d.h. $\beta \rightarrow \infty$ ergibt sich

$$M(T, B > 0) = N\mu \frac{\sinh(\mu\beta B)}{\sqrt{\underbrace{\sinh^2(\mu\beta B)}_{\gg 1} + \underbrace{e^{-4J\beta}}_{\ll 1}}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} N\mu .$$

In diesem Grenzfall erhalten wir perfekte Ausrichtung aller Spins, auch wenn wir nun B gegen Null gehen lassen.

Das 1d-Ising-Modell hat einen Phasenübergang bei $T = 0$.

Magnetisierungskurve

Wir wählen die Austauschkopplung J als Energieeinheit, dann verbleiben zwei unabhängige Parameter, T und $\tilde{B} := \mu B$. Wir plotten die Magnetisierung als Funktion von \tilde{B}

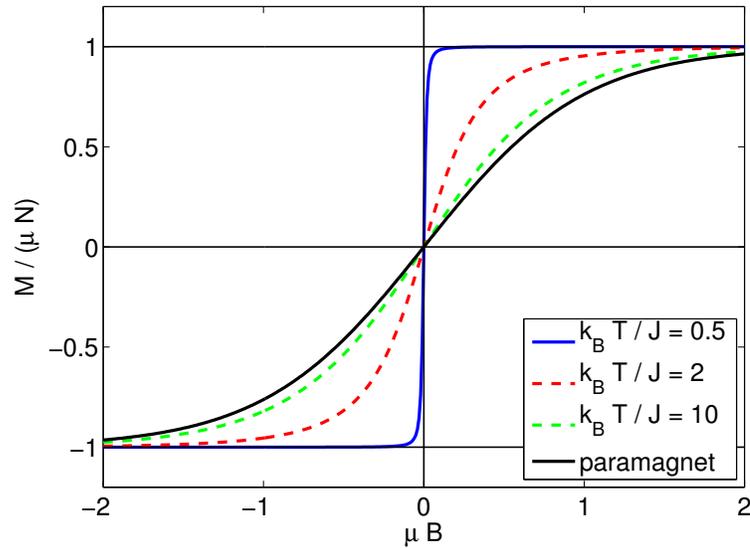


Abbildung 4.4: Magnetisierungskurve des 1d Ising Modells.

Wir sehen anhand des Vergleichs mit dem Resultat für den Paramagneten, dass der Betrag der Magnetisierung durch den Einfluss der Wechselwirkung überall zunimmt. Für tiefe Temperaturen geht die Magnetisierung abrupt in den vollständig polarisierten Zustand.

Kapitel 5

Quantenstatistik

5.1 Einführung

In der Quantenstatistik sind nun noch die Besonderheiten der Quantenmechanik zu berücksichtigen. Es gibt dynamische Variablen eines Objektes, die unverträglich miteinander sind (wie z.B: Ort und Impuls oder L_x und L_y) und zu denen dem Objekt nicht gleichzeitig Werte zugewiesen werden können. Das mag daran liegen, dass das **Ding an sich** nicht mehr im klassischen Sinne ein Teilchen mit Ort und Impuls ist, oder dass Ort und Impuls per se in quantenmechanischen Dimensionen keinen Sinn mehr haben oder dass es nicht möglich ist, die Größen zu messen, ohne das System dabei grundsätzlich zu stören. Damit geht natürlich das Konzept des Phasenraums verloren. Aber selbst wenn man sich auf eine dynamische Variable beschränkt, z.B. auf die Ortskoordinaten der Teilchen, muss man auf Quantenniveau den Determinismus aufgeben. Man kann i.d.R. nicht definitiv vorhersagen, wie ein Experiment ausgehen wird, sondern man kann den Zustand nur durch Wahrscheinlichkeitsamplituden beschreiben, für die man allerdings das Zeitverhalten berechnen kann. Hierbei geht das Gesamtsystem inklusive des Beobachters (Messapparatur) ganzheitlich ein. Es geht noch weiter: der Vielteilchenzustand ist nicht mehr durch Angabe der Ortskoordinaten der einzelnen Teilchen beschreibbar. Wechselwirkende Teilchen verlieren ihre Identität und bilden i.d.R. eine gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichte, die nicht faktorisiert.

Die gesamte Information eines Zustandes wird in der Quantenmechanik durch den Dichteoperator beschrieben, der folgende Eigenschaften hat

- $\hat{\rho}$ ist hermitesch:
 - $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho} \Rightarrow$
 - reelle Eigenwerte p_i

- vollständiger Satz ortho-normaler Eigenvektoren
- Eigenwerte haben die Bedeutung von Wahrscheinlichkeiten:
 - $0 \leq p_i \leq 1$
 - $\sum_i p_i = 1$
 - $\Rightarrow \text{tr} \{ \hat{\rho} \} = 1$
- reine (kohärente) Zustände $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$
- gemischte (inkohärente) Zustände $\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$
 - die $|\psi_i\rangle$ seien orthonormale Vektoren
 - dann sind sie auch die Eigenvektoren von $\hat{\rho}$ mit Eigenwert c_i .

THERMODYNAMISCHE ERWARTUNGSWERTE (einer Observablen O)
$\langle O \rangle = \text{tr} \{ \hat{\rho} \hat{O} \} .$

Soweit betrifft alles die Beschreibung eines Quantenzustandes zu einem festen Zeitpunkt, z.B. die Präparation. Zu einem späteren Zeitpunkt folgt der Dichteoperator aus der Schrödingergleichung

ZEITENTWICKLUNG DES DICHTOPERATORS
$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] ,$

mit H dem Hamiltonoperator des Systems.

Obgleich wir es hier bereits nur noch mit Wahrscheinlichkeiten zu tun haben, kann der Zustandsoperator $\hat{\rho}$ bei einem System, das nur aus wenigen Teilchen besteht, zu jedem Zeitpunkt eindeutig angegeben werden. Im Vergleich mit

der analytischen Mechanik entspricht das der genauen Vorgabe von Anfangsbedingungen und der Möglichkeit, daraus den Phasenraumzustand zu jedem späteren Zeitpunkt exakt berechnen zu können.

Wie in der klassischen statistischen Mechanik ändert sich auch in der Quantenstatistik die Situation drastisch, wenn makroskopisch viele Teilchen beteiligt sind. Wir können dann das System nicht mehr eindeutig präparieren und somit den Dichteoperator eindeutig vorgeben. Erst recht können wir dann nicht mehr angeben, wie der genaue Dichteoperator zu einem späteren Zeitpunkt aussieht. In der klassischen statistischen Mechanik geben wir an, mit welcher Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\pi)$ das System am Phasenraumpunkt π ist.

Das quantenmechanische Gegenstück zu den Phasenraumpunkten sind die reinen Zustände, die zu den Eigenvektoren $|\psi_i\rangle$ des Hamiltonoperators korrespondieren, also

$$\hat{\rho}_i = |\psi_i\rangle\langle\psi_i| .$$

Anstelle der Eigenbasis von \hat{H} kann man auch jede andere orthonormale Basis zur Definition des Dichteoperators verwenden. Die Wahrscheinlichkeiten haben dann eine entsprechend modifizierte Bedeutung.

Die Wahrscheinlichkeitsdichten $p(\pi)$ gehen nun über in die Wahrscheinlichkeiten p_i , mit denen diese Zustände vorliegen, bzw. in den Dichteoperator eingehen

QUANTENSTATISTISCHER DICHTEOperator
$\hat{\rho} = \sum p_i \psi_i\rangle\langle\psi_i .$

Für diese Wahrscheinlichkeiten verwenden wir die Gibbs-Entropie

$$S := -k_B \sum_i p_i \ln(p_i) . \quad (5.1)$$

Da die p_i die Eigenwerte von $\hat{\rho}$ sind, kann die Quanten-Entropie auch wie folgt geschrieben werden

QUANTEN-ENTROPIE
$S := -k_B \text{tr} \{ \hat{\rho} \ln(\hat{\rho}) \} .$

5.2 Gesamtheiten

Man kann nun den MaxEnt-Formalismus wiederholen und man erhält dann die Wahrscheinlichkeiten p_i für die verschiedenen Gesamtheiten. Diese leichte Übung mit MaxEnt liefert die Wahrscheinlichkeiten, die die Dichteoperatoren definieren. Die Ergebnisse hierfür lauten

DICHTEOPERATOR DER MIKROKANONISCHEN GESAMTHEIT
$\hat{\rho}_E^{mkG} = \frac{1}{Z(E, N, V)} \begin{cases} \delta_{E, \hat{H}} ; & \text{diskretes Spektrum} \\ \delta(E - \hat{H}) ; & \text{kontinuierliches Spektrum} \end{cases}$ $Z(E, N, V) = \begin{cases} \text{tr} \{ \delta_{E, \hat{H}} \} ; & \text{diskretes Spektrum} \\ \text{tr} \{ \delta(E - \hat{H}) \} ; & \text{kontinuierliches Spektrum} \end{cases}$ $S(E, N, V) = -k_B \text{tr} \{ \hat{\rho} \ln(\hat{\rho}) \} = k_B \ln [Z(E, N, V)] .$

DICHTEOPERATOR DER KANONISCHEN GESAMTHEIT

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_T^{kG} &= \frac{1}{Z(T, N, V)} e^{-\beta \hat{H}} ; \\ Z(T, N, V) &= \text{tr} \left\{ e^{-\beta \hat{H}} \right\} ; \\ F(T, N, V) &= -k_B T \ln [Z(T, N, V)] .\end{aligned}$$

DICHTEOPERATOR DER GROSSKANONISCHEN GESAMTHEIT

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_T^{gkG} &= \frac{1}{Z(T, \mu)} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} ; \\ Z(T, \mu, V) &= \text{tr} \left\{ e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right\} ; \\ \Omega(T, \mu, V) &= -k_B T \ln [Z(T, \mu, V)] .\end{aligned}$$

5.3 Dritter Hauptsatz

Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass die Entropie für alle Systeme im Limes $T \rightarrow 0$ gegen eine universelle Konstante geht und nicht mehr extensiv ist. Wegen der Äquivalenz reicht es die Entropie in einer Gesamtheit zu berechnen. Wir wählen der Einfachheit halber die mikrokanonische Gesamtheit. Hierin ist die Entropie

$$\begin{aligned}S(E, N, V) &= -k_B \text{tr} \left\{ \hat{\rho}_E^{\text{mkG}} \ln [\hat{\rho}_E^{\text{mkG}}] \right\} \\ &= k_B \ln [Z(E, N, V)] = k_B \ln \left[\text{tr} \left\{ \delta_{E, \hat{H}} \right\} \right] \\ &= k_B \ln [\Gamma(E, N, V)] ,\end{aligned}$$

wobei $\Gamma(E, N, V)$ die Zahl der Zustände zur Energie E darstellt. Für $T \rightarrow 0$ geht die Innere Energie gegen die Grundzustandsenergie E_0 . Also ist die Entropie für $T \rightarrow 0$ durch

$$S \xrightarrow{T \rightarrow 0} k_B \ln [\Gamma(E_0)]$$

gegeben. Die Entropie ist also für $T \rightarrow 0$ durch die Entartung des Grundzustandes gegeben. Natürlich gibt es Systeme, deren Grundzustand nicht entartet ist. Für solche Systeme ist die Entropie Null. Falls jedoch der Grundzustand entartet sein sollte, liegt das i.d.R. an Symmetrien, die aber aufgrund geringer äußerer Störungen aufgehoben werden. Die Aufspaltung kann allerdings sehr klein sein, so dass man experimentell zu sehr tiefen Temperaturen gehen muss, um $S \rightarrow 0$ zu beobachten.

Der Dritte Hauptsatz wird auch **Nernst-Planck-Theorem** genannt. H. Nernst hat aufgrund von Untersuchungen an zahlreichen chemischen Reaktionen die Behauptung aufgestellt, dass bei $T = 0$ Änderungen des Zustandes eines Systems keine Änderung der Entropie mit sich bringt. Planck hat diese Vermutung verallgemeinert und behauptet, dass die Entropie für $T \rightarrow 0$ gegen eine von der Systemgröße unabhängige Konstante geht, und somit Null gesetzt werden kann.

5.4 Beispiel: Der Einstein-Festkörper

5.4.1 Modell

Die Schwingungen der Atome eines Festkörpers werden durch unabhängige harmonische Oszillatoren in drei Dimensionen beschrieben. Die Energie eines einzelnen Oszillators ist

$$E = \hbar\omega \left(n_x + n_y + n_z \right) + \frac{3}{2}\hbar\omega .$$

Die Nullpunktenergie stecken wir in den Energie-Nullpunkt. Die Quantenzahlen können, wie beim eindimensionalen Oszillator die Werte $n_\alpha \in \mathcal{N}_0$ annehmen. Da die einzelnen Oszillatoren unabhängig sind, addieren sich Ihre Beiträge zur Energie.

$$E = \hbar\omega \underbrace{\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} n_i}_{:=M}$$

$$E_M := \hbar\omega M ; \quad M \in \mathcal{N}_0 .$$

Die Gesamtenergien sind also quantisiert in ganzzahligen Vielfachen M von $\hbar\omega$.

5.4.2 Mikrokanonischen Gesamtheit

Zu einer makroskopischen Energie, charakterisiert durch M , gibt es viele Mikrozustände $\{n_i\}$. Für die mikrokanonische Gesamtheit benötigen wir die Zahl Γ_M dieser Mikrozustände.

Zahl der Mikrozustände

Es geht also darum, die Gesamtzahl der Quanten M auf $\mathcal{N} = 3N$ Oszillatoren (Plätze) zu verteilen. Die Quanten sind ununterscheidbar, die Gitterplätze natürlich nicht. Das bedeutet also M Objekte auf \mathcal{N} Boxen zu verteilen. Dieses Problem haben wir in WSD bereits behandelt. Die Lösung war

$$\Gamma_M = \binom{\mathcal{N} + M - 1}{M}.$$

Entropie

Nun ist die Zahl der Gitterplätze wieder makroskopisch $\mathcal{N} \gg 1$. Wir können also $\mathcal{N} - 1$ durch \mathcal{N} ersetzen und die Stirling Formel verwenden, um die Entropie auszuwerten. Wir gehen auch davon aus, dass $M \gg 1$

$$\begin{aligned} S(E_M, N) &= k_B \ln(\Gamma_M) = k_B \left(\ln [(\mathcal{N} - 1 + M)!] - \ln [(\mathcal{N} - 1)!] - \ln [M!] \right) \\ &\approx k_B \left((\mathcal{N} + M) \ln [\mathcal{N} + M] + \mathcal{N} + M - \mathcal{N} \ln [\mathcal{N}] - \mathcal{N} - M \ln M - M \right) \\ &= k_B \left((\mathcal{N} + M) \ln [\mathcal{N} + M] - \mathcal{N} \ln [\mathcal{N}] - M \ln [M] \right) \\ &= k_B \left((\mathcal{N} + M) \left(\ln(\mathcal{N}) + \ln \left[1 + \frac{M}{\mathcal{N}} \right] \right) - \mathcal{N} \ln(\mathcal{N}) - M \ln(M) \right) \\ &= k_B \left(\overbrace{\mathcal{N} \ln(\mathcal{N})}^{(1)} + M \ln(\mathcal{N}) + (\mathcal{N} + M) \ln \left[1 + \frac{M}{\mathcal{N}} \right] - \overbrace{\mathcal{N} \ln(\mathcal{N})}^{(1)} - M \ln [M] \right) \\ &= k_B \left(M \ln(\mathcal{N}) + (\mathcal{N} + M) \ln \left[1 + \frac{M}{\mathcal{N}} \right] - M \ln [M] \right). \end{aligned}$$

Der Ausdruck für die Entropie lautet also

$$S(E_M, N) = k_B \mathcal{N} \left(\left(1 + \frac{M}{\mathcal{N}} \right) \ln \left[1 + \frac{M}{\mathcal{N}} \right] - \frac{M}{\mathcal{N}} \ln \left[\frac{M}{\mathcal{N}} \right] \right). \quad (5.2)$$

Die Entropie ist somit extensiv!

Temperatur

Die Temperatur in der mikrokanonischen Gesamtheit liefert

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) \Big|_{\mathcal{N}} = \frac{1}{\hbar\omega} \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right) \Big|_{\mathcal{N}} \\ &= \frac{k_B}{\hbar\omega} \left(1 + \ln \left[1 + \frac{M}{\mathcal{N}} \right] - 1 - \ln \left[\frac{M}{\mathcal{N}} \right] \right) \\ &= \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \left[1 + \frac{\mathcal{N}}{M} \right]. \end{aligned}$$

TEMPERATUR (<i>Einstein Solid</i>)	
$\beta = \frac{1}{\hbar\omega} \ln \left[1 + \frac{\mathcal{N}}{M} \right]; \quad (5.3)$	(5.3)
$T(E_M, N) = \frac{\hbar\omega}{k_B} \left(\ln \left[1 + \frac{\mathcal{N}}{M} \right] \right)^{-1}.$	(5.4)

Innere Energie

Wir lösen Gleichung (5.3) [\[Seite 128\]](#) zunächst nach M auf

$$\begin{aligned} \beta\hbar\omega &= \ln \left[1 + \frac{\mathcal{N}}{M} \right] \\ \frac{\mathcal{N}}{M} &= e^{\beta\hbar\omega} - 1 \\ M &= \frac{\mathcal{N}}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \end{aligned}$$

Damit lautet die Innere Energie

INNERE ENERGIE (<i>Einstein Solid</i>)	
$E_M(T) = \frac{\mathcal{N}\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} .$	(5.5)

Die Energie ist also extensiv, wie es sein soll. Wir können nun die Entropie auch von $S(M, \mathcal{N})$ in $S(T, \mathcal{N})$ umrechnen, indem wir M/\mathcal{N} durch $1/(e^\gamma - 1)$, mit $\gamma = \beta\hbar\omega$ ersetzen. Wir gehen von Gleichung (5.2) [\[Seite 127\]](#) aus

$$\begin{aligned}
 S(T, N) &= k_B \mathcal{N} \left(\left(1 + \frac{M}{\mathcal{N}}\right) \ln \left[1 + \frac{M}{\mathcal{N}}\right] - \frac{M}{\mathcal{N}} \ln \left[\frac{M}{\mathcal{N}}\right] \right) \\
 &= k_B \mathcal{N} \left(\left(1 + \frac{1}{e^\gamma - 1}\right) \ln \left[1 + \frac{1}{e^\gamma - 1}\right] + \frac{1}{e^\gamma - 1} \ln [e^\gamma - 1] \right) \\
 &= k_B \mathcal{N} \left(\frac{e^\gamma}{e^\gamma - 1} \ln \left[\frac{e^\gamma}{e^\gamma - 1}\right] + \frac{1}{e^\gamma - 1} \ln [e^\gamma - 1] \right) \\
 &= k_B \mathcal{N} \left(\frac{e^\gamma}{e^\gamma - 1} \ln [e^\gamma] - \frac{e^\gamma - 1}{e^\gamma - 1} \ln [e^\gamma - 1] \right) \\
 &= k_B \mathcal{N} \left(\frac{\gamma e^\gamma}{e^\gamma - 1} - \ln [e^\gamma - 1] \right) \\
 &= k_B \mathcal{N} \left(\frac{\gamma e^\gamma}{e^\gamma - 1} - \ln [e^\gamma (1 - e^{-\gamma})] \right) \\
 &= k_B \mathcal{N} \left(\frac{\gamma e^\gamma}{e^\gamma - 1} - \gamma - \ln [1 - e^{-\gamma}] \right) \\
 &= k_B \mathcal{N} \left(\frac{\gamma}{e^\gamma - 1} - \ln [1 - e^{-\gamma}] \right) .
 \end{aligned}$$

Damit liegt die Entropie als Funktion der natürlichen Variablen vor.

ENTROPIE
(*Einstein Solid*)

$$S(T, \mathcal{N}) = k_B \mathcal{N} \left(-\ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}] + \frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right). \quad (5.6)$$

5.4.3 Kanonische Gesamtheit

In der Regel ist es einfacher, die kanonische oder großkanonische Gesamtheit zu verwenden, wie wir am Beispiel des Einstein-Festkörpers gleich sehen werden. Der Unterschied ist, dass nun die Energie, und damit die Gesamtzahl der Quanten M , nicht vorgegeben ist und somit die Zahl der Quanten n_i bei jedem Oszillator uneingeschränkt die Werte Null bis Unendlich annehmen kann.

Kanonische Zustandssumme

Die Zustandssumme ist nun sehr einfach zu berechnen

$$\begin{aligned} Z(T, \mathcal{N}) &= \text{tr} \left\{ e^{-\beta \hat{H}} \right\} = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \hbar \omega \sum_i n_i} \\ &= \prod_i \left(\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n_i} \right). \end{aligned}$$

KANONISCHE ZUSTANDSSUMME
(*Einstein Solid*)

$$Z(T, \mathcal{N}) = \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right)^{\mathcal{N}}.$$

Freie Energie

Somit ist die freie Energie

FREIE ENERGIE <i>(Einstein Solid)</i>
$F(T, \mathcal{N}) = -k_B T \ln(Z) = k_B T \mathcal{N} \ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}] .$

Entropie

Daraus berechnen wir die Entropie

$$\begin{aligned}
 S(T, \mathcal{N}) &= - \left(\frac{\partial F(T, \mathcal{N})}{\partial T} \right) \Big|_{\mathcal{N}} \\
 &= -k_B \mathcal{N} \left(\ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}] + T \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \frac{\partial \beta}{\partial T} \right) \\
 &= k_B \mathcal{N} \left(-\ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}] - T \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \left(\frac{-1}{k T^2} \right) \right) \\
 &= k_B \mathcal{N} \left(-\ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}] + \frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) .
 \end{aligned}$$

Das ist derselbe Ausdruck wie der in Gleichung (5.6) [Seite 130], den wir im Rahmen der mikrokanonischen Gesamtheit berechnet haben. Für $T \rightarrow 0$, also $\beta \rightarrow \infty$ geht die Entropie gegen Null. Das ist im Einklang mit dem Dritten Hauptsatz.

5.4.4 Innere Energie

Aus der Entropie erhalten wir die Innere Energie

$$\begin{aligned}
 U(T, \mathcal{N}) &= - \left(\frac{\partial \ln [Z]}{\partial \beta} \right) \Big|_{\mathcal{N}} = \mathcal{N} \left(\frac{\partial \ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}]}{\partial \beta} \right) \Big|_{\mathcal{N}} \\
 &= \mathcal{N} \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \mathcal{N} \hbar \omega \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} ,
 \end{aligned}$$

auch wieder in Einklang mit dem Ergebnis der mikrokanonischen Gesamtheit. Das entspricht wieder dem vorherigen Ergebnis in Gleichung (5.5) [Seite 129]. Nach dem Äquipartitionsgesetz (Gleichung (2.23) [Seite 69]) sollte die Innere Energie aber $U = \mathcal{N} k_B T$ sein. Wir sehen, dass das Äquipartitionsgesetz für quantenmechanische Oszillatoren nicht gilt. Es gilt erst wieder im klassischen Limes für $\hbar \omega \ll k_B T$.

Wärmekapazität

Als nächstes berechnen wir die Wärmekapazität

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U(T, \mathcal{N})}{\partial T} \right) \Big|_{\mathcal{N}} = \left(\frac{\partial U(T, \mathcal{N})}{\partial \beta} \right) \Big|_{\mathcal{N}} \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right) \\ &= \mathcal{N} k_B \beta^2 \hbar \omega \frac{\hbar \omega e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} . \end{aligned}$$

WÄREMKAAPAZITÄT <i>(Einstein Solid)</i>
$C_V = \mathcal{N} k_B (\beta \hbar \omega)^2 \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2} .$

Für tiefe Temperaturen $\beta \hbar \omega \gg 1$ geht die Wärmekapazität exponentiell gegen Null, da es eine Mindestanregungsenergie gibt. Für sehr hohe Temperaturen $\beta \hbar \omega \ll 1$ verhält sich die Wärmekapazität wie

$$C_V \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \mathcal{N} k_B (\beta \hbar \omega)^2 \frac{1 - \beta \hbar \omega}{(1 - 1 + \beta \hbar \omega)^2} = \mathcal{N} k_B (\beta \hbar \omega)^2 \frac{1}{(\beta \hbar \omega)^2} = \mathcal{N} k_B .$$

Die Wärmekapazität pro Freiheitsgrad geht dann gegen k_B . Abschließend berechnen wir noch den Druck. Da die Freie Energie unabhängig vom Volumen ist, verschwindet der Druck

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) \Big|_{T, \mathcal{N}} = 0 .$$

Das liegt daran, dass die Schwerpunkte der Oszillatoren keine translatorische Bewegung ausführen.

Kapitel 6

Wechselwirkungsfreie Quantensysteme identischer Teilchen

Für wechselwirkungsfreie Quantensysteme identischer Teilchen können zahlreiche Eigenschaften analytisch berechnet werden. Der entscheidende Punkt ist, dass der Hamiltonoperator eine Summe von identischen Einteilchenoperatoren ist, die sich nur im Teilchenindex unterscheiden

$$\hat{H}_N = \sum_{\nu=1}^N \hat{H}_\nu .$$

Dieser Operator beschreibt z.B. ein quantenmechanisches Teilchen in einem externen Potential $V(x)$. Der Hamiltonoperator lautet dann

$$H_\nu = \frac{\hat{p}_\nu^2}{2m} + V(\hat{x}_\nu) .$$

\hat{p}_ν und \hat{x}_ν sind Impuls- und Ortsoperator des ν -ten Teilchen. Abgesehen vom Teilchenindex sind die Hamiltonoperatoren alle identisch und haben somit auch dieselben Eigenwerte ε_i .

6.1 Unterscheidbare Teilchen

Bei unterscheidbaren Teilchen können wir angeben, welches Teilchen sich in welchem Eigenzustand befindet. Der Zustandsvektor

$$|i_1, \dots, i_N\rangle$$

gibt dann an, in welchem Eigenzustand sich die einzelnen Teilchen befinden. Die Gesamtenergie ist dann die Summe über alle Teilchen

$$E_N(\{i_\nu\}) = \sum_{\nu=1}^N \varepsilon_{i_\nu} .$$

Im Fall identischer **unterscheidbarer** Teilchen ist die kanonische Gesamtheit besonders geeignet. Wir müssen in diesem Fall, wie im Beispiel in der [Tabelle \(6.1\)](#) angedeutet, nur angeben, welches Teilchen welchen Quantenzustand besetzt und über alle solchen Verteilungen summieren

Quantenzahl	T_1	T_2	T_3	T_4	Besetzungszahl
1		x			1
2	x			x	2
3					0
4	x	x	x	x	4
5	x	x			2
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
L	x	x		x	3

Tabelle 6.1: *Besetzungszahlen von Einteilchenenergien bei unterscheidbaren Teilchen.*

Die kanonische Zustandssumme lautet in diesem Fall

KANONISCHE ZUSTANDSSUMME
(für identische unterscheidbare Teilchen)

$$\begin{aligned}
 Z(T, N, V) &= \sum_{i_1=1}^L \dots \sum_{i_N=1}^L e^{-\beta \sum_{\nu=1}^N \varepsilon_{i_\nu}} \\
 &= \prod_{\nu=1}^N \sum_{i_\nu} e^{-\beta \varepsilon_{i_\nu}} = \left(\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right)^N \\
 &= Z^N(T, N = 1, V) .
 \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis hatten wir beim Einstein-Solid bereits kennen gelernt. Anhand von [Tabelle \(6.1\)](#) sehen wir, dass die einzelnen Einteilchenenergien mehrfach besetzt sein können. Diese Zahl nennt man **Besetzungszahl**. Zu

einer gegebenen Einteilchenenergie ε gibt es bei N **unterscheidbaren** Teilchen mehrere Möglichkeiten $M(m|N)$ eine Besetzungszahl m zu erhalten. Diese Zahl ist offensichtlich der Binomialkoeffizient

MULTIPLIZITÄT DER BESETZUNGSZAHLEN
(bei *unterscheidbaren Teilchen*)

$$M(m|N) = \binom{N}{m} . \quad (6.1)$$

6.2 Ununterscheidbare Teilchen

Da Fermionen und Bosonen **ununterscheidbare** identische Teilchen sind, ist es prinzipiell nicht mehr möglich anzugeben, welches Teilchen sich in welchem Quantenzustand befindet. Man kann nur noch die Besetzungszahl der Einteilchenzustände angeben. Dabei wird die Multiplizität $M(m|N)$ aus Gleichung (6.1) [\[Seite 135\]](#) zu

MULTIPLIZITÄT DER BESETZUNGSZAHLEN
(bei *ununterscheidbaren Teilchen*)

$$M(m|L) = 1 . \quad (6.2)$$

6.2.1 Besetzungszahldarstellung

Die Zustandssumme läuft nun über die möglichen Besetzungszahlen m_i der Einteilchenniveaus. Da die Summe der Besetzungszahlen gleich der Teilchenzahl ist

$$N = \sum_{i=1}^L m_i$$

ist die großkanonische Gesamtheit besser geeignet¹.

6.2.2 Zustandssumme in der großkanonischen Gesamtheit

Zur Berechnung der Zustandssumme in dieser Darstellung muss man nun lediglich über alle möglichen Besetzungszahl-Konfigurationen $\{n_i\}$ summieren.

$$\begin{aligned} Z(T, \mu, V) &= \text{tr} \left\{ e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \right\} = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i (\varepsilon_i - \mu)n_i} = \sum_{\{n_i\}} \prod_{i=1}^L e^{-\beta (\varepsilon_i - \mu)n_i} \\ &= \prod_{i=1}^L \underbrace{\left(\sum_n e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n} \right)}_{:= Z_{\varepsilon_i}} = \prod_{i=1}^L Z_{\varepsilon_i}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

6.2.3 Großkanonisches Potential

Wir bestimmen zunächst das großkanonische Potential.

$$\begin{aligned} \Omega(T, \mu, V) &= -k_B T \ln [Z(T, \mu, V)] \\ &= -k_B T \sum_i \ln [Z_{\varepsilon_i}]. \end{aligned}$$

Zur Berechnung von Z_ε müssen wir zwischen Fermionen und Bosonen unterscheiden. Die Summe über n läuft bei Fermionen über die Werte $n \in \{0, 1\}$ und bei Bosonen über $n \in \mathcal{N}_0$.

¹Da alle Gesamtheiten äquivalent sind, kann man die mathematisch bequemste Gesamtheit auswählen.

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} Z_\varepsilon(T, \mu) &= 1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} ; && \text{(Fermionen)} \\ Z_\varepsilon(T, \mu) &= (1 - e^{-\beta(\varepsilon-\mu)})^{-1} ; && \text{(Bosonen)} \\ \Rightarrow \quad \ln [Z_\varepsilon(T, \mu)] &= -\sigma \ln [1 - \sigma z e^{-\beta\varepsilon}] . && (6.4) \end{aligned}$$

Wir haben hier folgende Definitionen verwendet

$$\text{Fugazität: } z := e^{\mu\beta} \quad (6.5)$$

$$\sigma = \begin{cases} -1 & \text{für Fermionen ,} \\ +1 & \text{für Bosonen .} \end{cases} \quad (6.6)$$

Das Vorzeichen σ entspricht dem Vorzeichen beim Vertauschen zweier Teilchen. Also ist das großkanonische Potential

GROSSKANONISCHE POTENTIAL	
$\Omega(T, \mu, V) = k_B T \sigma \sum_i \ln [1 - \sigma z e^{-\beta\varepsilon_i}] . \quad (6.7)$	

6.2.4 Innere Energie

Wir wollen nun auch den thermodynamischen Erwartungswert des Hamiltonoperators und des Anzahloperators in eine ähnliche Form bringen. Für die Innere Energie gilt

$$U = \langle H \rangle_{T, \mu} = \frac{1}{Z(T, \mu, V)} \text{tr} \left\{ \hat{H} e^{-\beta\hat{H} + \beta\mu\hat{N}} \right\} ,$$

und wir sehen die allgemeine thermodynamische Relation bestätigt, dass

$$U = - \left(\frac{\partial \ln(Z(T, \mu, V))}{\partial \beta} \right) \Bigg|_{\mu, N} + \mu \langle \hat{N} \rangle$$

ist. Der Zusatzterm stammt vom Faktor β vor der Teilchenzahl. Um diesen Term zu vermeiden, können wir alternativ bei der Ableitung nach β die Fugazität z festhalten. Dann erhalten wir das allgemein (auch für wechselwirkende Teilchen) gültige Ergebnis

INNERE ENERGIE (via Zustandssumme)
$U(T, \mu, V) = - \left(\frac{\partial \ln(Z(T, \mu, V))}{\partial \beta} \right) \Big _{z, N} .$

Es ist überhaupt nicht offensichtlich, dass die eben verwendeten Ableitungen überhaupt das richtige Ergebnis liefern, da im Exponenten des Dichteoperators Operatoren und nicht Zahlen stehen. Der Beweis das die Vorgehensweise auch bei nicht vertauschenden Operatoren immer richtig ist, befindet sich im [Anhang \(D\)](#) [Seite 201]. Bei der zweifachen Ableitung nach λ geht das allerdings i.d.R. nicht mehr so einfach. Dann erhält man zeitabhängige Korrelationsfunktionen.

Wir machen nun mit der Berechnung der Inneren Energie weiter

$$\begin{aligned}
 U &= - \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \right) \Big|_{z, V} \stackrel{(6.3)}{=} - \sum_i \left(\frac{\partial \ln(Z_i)}{\partial \beta} \right) \Big|_{z, V} \\
 &= - \sum_{i=1}^L \frac{\left(\frac{\partial Z_i}{\partial \beta} \right) \Big|_{z, V}}{Z_i} = \sum_{i=1}^L \varepsilon_i \underbrace{\sum_n n \frac{e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n}}{Z_i}}_{\langle n_{\varepsilon_i} \rangle_{T, \mu}} \\
 &= \sum_{i=1}^L \varepsilon_i \langle n_{\varepsilon_i} \rangle_{T, \mu} .
 \end{aligned}$$

INNERE ENERGIE
$U = \langle H \rangle = \sum_{i=1}^L \varepsilon_i \langle n_{\varepsilon_i} \rangle_{T, \mu} ; \tag{6.8}$
$\langle n_{\varepsilon_i} \rangle_{T, \mu} = \sum_n n \frac{e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n}}{Z_{\varepsilon_i}} . \tag{6.9}$

6.2.5 Mittlere Teilchenzahl

Ebenso können wir den thermodynamischen Erwartungswert des Anzahloperators aus der Zustandssumme berechnen

MITTLERE TEILCHENZAHL (via Zustandssumme)
$\begin{aligned} \langle N \rangle_{T,\mu} &= \frac{1}{Z(T, \mu, V)} \operatorname{tr} \left\{ \hat{N} e^{-\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N}} \right\} \\ &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln(Z(T, \mu, V))}{\partial \mu} \right) \Big _{T,N} . \end{aligned}$

Analog zur Herleitung der Inneren Energie erhalten wir hierfür

$$\begin{aligned} \ln(Z) &= \sum_i \ln(Z(\varepsilon_i)) \quad \Rightarrow \\ \langle N \rangle &= \sum_{i=1}^L \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln(Z(\varepsilon_i))}{\partial \mu} \right) \Big|_{T,N} \\ &= \sum_{i=1}^L \frac{1}{\beta} \underbrace{\left(\frac{\partial \ln(Z(\varepsilon_i))}{\partial \mu} \right) \Big|_{T,N}}_{=\langle n_{\varepsilon_i} \rangle_{T,\mu}} . \end{aligned}$$

Das entspricht Gleichung (6.9) [\[Seite 138\]](#).

MITTLERE TEILCHENZAHL
$\langle N \rangle = \sum_{i=1}^L \langle n_{\varepsilon_i} \rangle_{T,\mu} . \tag{6.10}$

6.3 Zustandsdichte

Die Summe über i führt bei d -dimensionalen Problemen zu d -dimensionalen Summen bzw. Integralen². Allerdings kann man unschwer sehen, dass alle Summanden in Ω , U und $\langle N \rangle$ nur über ε_i von i abhängen. Das kann man folgendermaßen ausnutzen. Alle drei Summen sind von der Form

$$\begin{aligned} Q &= \sum_i f(\varepsilon_i) = \sum_i f(\varepsilon_i) \underbrace{\left(\int \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) d\varepsilon \right)}_{=1} \\ &= \int f(\varepsilon) \underbrace{\left(\sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \right)}_{\rho(\varepsilon)} d\varepsilon . \end{aligned}$$

Wir haben die Einteilchen-Zustandsdichte eingeführt

EINTEILCHEN-ZUSTANDSDICHTE
$\rho(\varepsilon) = \sum_i \delta(\varepsilon - E_i) .$

Damit kann man das großkanonische Potential z.B. ausdrücken als

$$\Omega(T, \mu, V) = k_B T \sigma \int \ln [1 - \sigma z e^{-\beta \varepsilon}] \rho(\varepsilon) d\varepsilon .$$

Der Logarithmus ist für die Integration etwas hinderlich. Wir verwenden die partielle Integration, um die Ableitung vom Logarithmus und die Stammfunktion der Zustandsdichte (Verteilungsfunktion) ins Spiel zu bringen:

$$\begin{aligned} \Omega(T, \mu, V) &= -k_B T \sigma \int \left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln [1 - \sigma z e^{-\beta \varepsilon}] \right) \Big|_{T, z} F_\rho(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= -k_B T \sigma \int \frac{(-\sigma z)(-\beta) e^{-\beta \varepsilon}}{1 - \sigma z e^{-\beta \varepsilon}} F_\rho(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= - \int \frac{z}{e^{\beta \varepsilon} - \sigma z} F_\rho(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= - \int \langle n_\varepsilon \rangle_{T, \mu} F_\rho(\varepsilon) d\varepsilon . \end{aligned}$$

²Im [Anhang \(E\) \[Seite 203\]](#) ist eine alternative Herleitung der Umwandlung von der Summe zum Integral gegeben.

Damit lassen sich Ω , U und $\langle N \rangle$ durch ähnliche eindimensionale Integrale ausdrücken

GROSSKANONISCHE VARIABLEN	
$\Omega(T, \mu, V) = - \int \langle n_\varepsilon \rangle_{T, \mu} F_\rho(\varepsilon) d\varepsilon ;$	(6.11)
$U = \int \varepsilon \langle n_\varepsilon \rangle_{T, \mu} \rho(\varepsilon) d\varepsilon ;$	(6.12)
$\langle N \rangle = \int \langle n_\varepsilon \rangle_{T, \mu} \rho(\varepsilon) d\varepsilon .$	(6.13)

Es soll bereits hier darauf hingewiesen werden, dass die Einführung der Zustandsdichte zwar exakt ist, aber Vorsicht angeraten ist, wenn der restliche Integrand divergiert. Dann muss man berücksichtigen, dass die Zustandsdichte eigentlich eine Summe von Delta-Funktionen ist. Der thermodynamische Limes muss dann mit großer Sorgfalt durchgeführt werden. Das werden wir im Rahmen des Bose-Gases zu beachten haben.

6.4 Mittlere Besetzungszahl der Einteilchenzustände

Eine Schlüsselgröße bei nicht-wechselwirkenden Systemen ist die mittlere Besetzungszahl der Einteilchenenergie-Niveaus, die in Gleichung (6.4) [Seite 137] und Gleichung (6.9) [Seite 138] definiert wurde

$$\begin{aligned} \langle n_\varepsilon \rangle_{T, \mu} &= \sum_n n \frac{e^{-\beta(\varepsilon - \mu)n}}{Z_\varepsilon(T, \mu)} ; \\ Z_\varepsilon(T, \mu) &= \sum_n e^{-\beta(\varepsilon - \mu)n} ; \Rightarrow \\ \langle n_\varepsilon \rangle_{T, \mu} &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln(Z_\varepsilon(T, \mu))}{\partial \mu} \right) \Big|_{T, V} . \end{aligned}$$

Aus Gleichung (6.4) [Seite 137] folgt dann

FERMI- UND BOSE-VERTEILUNG	
$\langle n_\varepsilon \rangle_{T\mu} = \frac{z}{e^{\beta\varepsilon} - \sigma z} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - \sigma} ; \quad (6.14)$	
$\text{mit } \sigma = \begin{cases} -1 & \text{Fermionen} \\ +1 & \text{Bosonen} \end{cases}$	

Das ist die Fermi-Dirac- bzw. Bose-Einstein-Verteilung.

6.4.1 Fermi-Dirac Verteilung

Für Fermionen lautet die mittlere Besetzungszahl eines Einteilchenzustandes mit Energie ε

FERMI-DIRAC VERTEILUNG	
$f_D(\varepsilon, T) := \langle n(\varepsilon_\nu) \rangle_T = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} ; \quad 0 \leq f_D(\varepsilon) \leq 1^{(*)}$	
$f_D(\varepsilon, T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \Theta(\varepsilon < \mu) ;$	
$f_D(\varepsilon = \mu, T) = \frac{1}{2} .$	

Die Ungleichung (*) folgt, da die Exponentialfunktion für beliebige reelle Argumente immer positiv ist. Somit gibt es auch keine Einschränkung im chemischen Potential.

Die Abweichung von den beiden Grenzwerten 0 und 1 sind

$$\begin{aligned} \varepsilon < \mu : \quad 1 - f_D(\varepsilon, T) &= \frac{1}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} = \frac{1}{1 + e^{\beta|\varepsilon-\mu|}} < e^{-\beta|\varepsilon-\mu|} ; \\ \varepsilon > \mu : \quad f_D(\varepsilon, T) &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} = \frac{1}{e^{\beta|\varepsilon-\mu|} + 1} < e^{-\beta|\varepsilon-\mu|} . \end{aligned}$$

Das bedeutet, bei $|\varepsilon - \mu| = k_B T$ ist die Abweichung vom Grenzwert (1 bzw, 0) bereits nur noch ein e -tel. Demnach beschränkt sich die Abweichung von

der Stufenfunktion auf den Bereich $k_B T$ um die Fermikante.

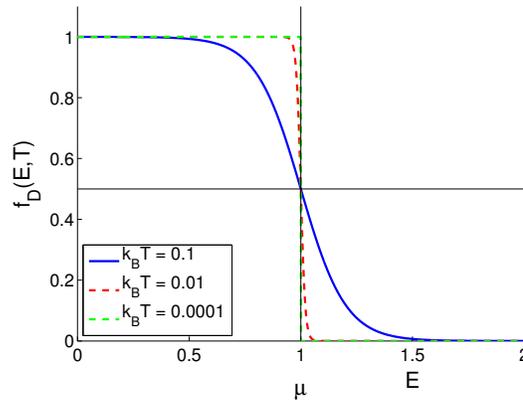


Abbildung 6.1: **Fermi-Dirac-Verteilung**

6.4.2 Bose-Einstein Verteilung

BOSE-EINSTEIN VERTEILUNG

$$f_B(\varepsilon, T) := \langle n(\varepsilon) \rangle_T = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}.$$

Da eine negative Besetzungszahl unphysikalisch, ist muss das chemische Potential kleiner als die Grundzustandsenergie sein ($\mu < \varepsilon_0$). Wir können den Energienullpunkt immer so wählen, dass $\varepsilon_0 = 0$ ist. Mit dieser Konvention muss gelten $\mu < 0$. Da das chemische Potential ja so zu wählen ist, dass eine vorgegeben mittlere Teilchenzahl herauskommt, stellt sich μ bei einer selbstkonsistenten Rechnung immer automatisch richtig ein.

Kapitel 7

Anwendungen

7.1 Das ideale Quantengas

Das ideale Quantengas ist mit das einfachste quantenmechanische Vielteilchensystem, das aber bereits interessante thermodynamische Eigenschaften zeigt. Es besteht aus nicht wechselwirkenden Fermionen oder Bosonen, die in einem Quader eingesperrt sind und ansonsten kein Potential spüren.

7.1.1 Zustandsdichte

Wir betrachten nun freie nicht-relativistische Quantenteilchen in einem Quader. Die quantisierten Einteilchen-Energien sind wie bereits besprochen

$$E_{\vec{l}} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{2\pi\hbar l_i}{L_i} \right)^2 = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\hbar l_i}{L_i} \right)^2 .$$

Zur Berechnung der verschiedenen Größen benötigen wir die Einteilchen-Zustandsdichte unter Berücksichtigung der Entartung:

$$M_S := 2S + 1 .$$

Die Herleitung der Zustandsdichte befindet sich in [Anhang \(F.1\)](#) [\[Seite 207\]](#). Das Ergebnis lautet

EINTEILCHEN ZUSTANDSDICHTE
(freier nicht-relativistischer Teilchen)

$$\rho(\varepsilon) = C_d \varepsilon^{\frac{d}{2}-1} ; \quad (7.1)$$

$$F_{\rho_d} = C_d \frac{2}{d} \varepsilon^{\frac{d}{2}} ; \quad (7.2)$$

$$C_d = M_S V \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{d}{2}} \frac{1}{\Gamma(\frac{d}{2})} . \quad (7.3)$$

7.1.2 Großkanonisches Potential

Damit sind wir nun in der Lage, mithilfe von Gleichung (6.11) [Seite 141] und Gleichung (6.14) [Seite 142] das großkanonische Potential zu berechnen.

$$\Omega(T, \mu, V) = - \int \langle n_\varepsilon \rangle_{T, \mu} F_\rho(\varepsilon) d\varepsilon = - \frac{2C_d}{d} \int \frac{z}{e^{\beta\varepsilon} - \sigma z} \varepsilon^{\frac{d}{2}} d\varepsilon . \quad (7.4)$$

Mit der Substitution $\beta\varepsilon = t$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \beta\Omega(T, \mu, V) &= - \frac{2C_d}{d} (k_B T)^{\frac{d}{2}} \int \underbrace{\frac{z}{e^t - \sigma z} t^{\frac{d}{2}+1} \frac{dt}{t}}_{:= \Gamma(\frac{d}{2}+1) g_{\frac{d}{2}+1}^\sigma(z)} \\ &\stackrel{(7.3)}{=} - M_S V \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{d}{2}} \frac{2}{d \Gamma(\frac{d}{2})} (k_B T)^{\frac{d}{2}} \Gamma(\frac{d}{2} + 1) g_{\frac{d}{2}+1}^\sigma(z) \\ &= - M_S V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{d}{2}} g_{\frac{d}{2}+1}^\sigma(z) . \end{aligned}$$

Das verbleibende Integral wird noch häufiger vorkommen. Wegen der Ähnlichkeit zur Gammafunktion wollen wir es *quantenmechanische Gammafunktion* nennen und wie folgt als Formel schreiben

QUANTENMECHANISCHE GAMMA-FUNKTION
(und Rekursionsformel)

$$g_l^{(\sigma)}(z) := \frac{1}{\Gamma(l)} \int \frac{z}{e^t - \sigma z} t^l \frac{dt}{t}; \quad (7.5)$$

$$z \frac{dg_l^{(\sigma)}(z)}{dz} = g_{l-1}^{(\sigma)}(z); \quad (l > 1). \quad (7.6)$$

Die Rekursionsformel wird im [Anhang \(G.1\)](#) [Seite 209] hergeleitet. Weitere Eigenschaften von $g_l^{(\sigma)}(z)$ werden wir später behandeln. Damit können wir nun das großkanonische Potential angeben

GROSSKANONISCHES POTENTIAL
(bosonischer Korrekturfaktor fehlt noch)

$$\beta \Omega(T, \mu, V) = -M_S V \lambda_T^{-d} g_{\frac{d}{2}+1}^{\sigma}(z); \quad (7.7)$$

$$\lambda_T := \sqrt{\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}}. \quad (\text{thermische de Broglie Wellenlänge}) \quad (7.8)$$

Wir haben wieder die thermische de Broglie Wellenlänge verwendet.

7.1.3 Druck

Aus $\Omega = -pV$ erhalten wir unmittelbar

DRUCK
(bosonischer Korrekturfaktor fehlt noch)

$$\beta p = M_S \lambda_T^{-d} g_{\frac{d}{2}+1}^{\sigma}(z). \quad (7.9)$$

7.1.4 Mittlere Teilchenzahl

Zur Berechnung der mittleren Teilchenzahl verwenden wir Gleichung (6.13) [Seite 141]. Die Rechnung ist sehr ähnlich zu der vom großkanonischen Potential.

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= \int \langle n_\varepsilon \rangle_{T,\mu} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= C_d \int \frac{z}{e^{\beta\varepsilon} - \sigma z} \varepsilon^{\frac{d}{2}} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}.\end{aligned}$$

Mit der Substitution $\beta\varepsilon = t$ erhalten wir

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= C_d (k_B T)^{\frac{d}{2}} \underbrace{\int \frac{z}{e^t - \sigma z} t^{\frac{d}{2}} \frac{dt}{t}}_{:=\Gamma(\frac{d}{2}) g_{\frac{d}{2}}^\sigma(z)} \\ &\stackrel{(7.3)}{=} M_S V \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{d}{2}} \frac{1}{\cancel{\Gamma(\frac{d}{2})}} (k_B T)^{\frac{d}{2}} \cancel{\Gamma(\frac{d}{2})} g_{\frac{d}{2}}^\sigma(z) \\ n := \frac{\langle N \rangle_{T,\mu}}{V} &= M_S \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{d}{2}} g_{\frac{d}{2}}^\sigma(z).\end{aligned}$$

Damit lautet das Endergebnis

<p>MITTLERE TEILCHENDICHTE (bosonischer Korrekturfaktor fehlt noch)</p> <hr style="border: 0.5px solid black;"/> $n(T, z) := n(T, \mu(z)) = M_S \lambda_T^{-d} g_{d/2}^\sigma(z). \quad (7.10)$

Diese Gleichung lässt sich, wenn auch nicht auf elementare Weise, invertieren und man erhält

$$z = z(n, T).$$

Das setzt man in die Gleichung für den Druck ein und hat somit die thermische Zustandsgleichung des idealen Quantengases.

THERMISCHE ZUSTANDGLEICHUNG
(bosonischer Korrekturfaktor fehlt noch)

$$\beta p = M_S \lambda_T^{-d} g_{\frac{d}{2}+1}^\sigma(z(n, T)) . \quad (7.11)$$

7.1.5 Klassischer Grenzfall

Wir betrachten nun den klassischen Grenzfall, hohe Temperaturen und/oder geringe Dichte, d.h. $z \ll 1$. In diesem Fall verwenden wir die führende Ordnung der Reihenentwicklung aus Gleichung (G.1) [Seite 210] $g_l^\sigma(z) = z + O(z^2)$. Die Konsequenzen der Terme höherer Ordnung sind Inhalt weiterführender Vorlesungen.

Zunächst betrachten wir die Dichte gemäß Gleichung (7.10) [Seite 147]

$$\begin{aligned} n &= M_S \lambda_T^{-d} g_{d/2}^\sigma(z) = M_S \lambda_T^{-d} z \quad \Rightarrow \\ z &= \frac{n \lambda_T^d}{M_S} . \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis setzen wir in den Ausdruck für den Druck (Gleichung (7.11) [Seite 148]) ein

$$\begin{aligned} \beta p &= M_S \lambda_T^{-d} g_{\frac{d}{2}+1}^\sigma(z) = M_S \lambda_T^{-d} z = n ; \\ \Rightarrow \quad pV &= N k_B T . \end{aligned}$$

Das ist das bekannte Ergebnis für klassische freie Teilchen. Klassisch gibt es die Unterscheidung zwischen Fermionen und Bosonen nicht. Die kalorische Zustandsgleichung ergibt im klassischen Limes

$$U = \frac{3}{2} pV = \frac{3N}{2} k_B T .$$

Für die Besetzung der Einteilchen-Niveaus erhalten wir

$$\langle n_k \rangle = \frac{z}{e^{\beta E(k')} - \sigma z} = z e^{-\beta E(k)} \frac{1}{1 - \sigma z e^{-\beta E(k)}} \xrightarrow{z \ll 1} e^{-\beta(E(k)-\mu)} + O(z^2) .$$

Wir erhalten also für beiden Teilchenstatistiken die klassische Boltzmann Verteilung.

7.2 Das ideale Bosegas

Da fermionische Systeme ausführlich in der Festkörperphysik behandelt werden, wollen wir uns hier etwas ausführlicher mit bosonischen Systemen beschäftigen. Bosonische Systeme weisen interessante makroskopische Quantenphänomene auf, weil die Besetzungszahl eines Niveaus beliebig anwachsen kann. Wir wollen deshalb das ideale Bose-Gas genauer behandeln.

7.2.1 Bose-Einstein Kondensation (BEC)

Wie bereits mehrfach angedeutet, gibt es eine kleine Komplikation bei Bosonen. Um sie zu verstehen, betrachten wir einmal die Besetzungszahlen des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes für $T \rightarrow 0$. Die Bose-Einstein Verteilung hat die Gestalt

$$f_B(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}.$$

Für den Grundzustand, für den wir $\varepsilon_0 = 0$ gewählt haben, gilt also

$$f_B(\varepsilon_0) = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}.$$

Falls sich im thermodynamischen Limes $\mu \rightarrow 0$ ergeben sollte, dann darf man diesen Beitrag zu den thermodynamischen Erwartungswerten nicht wie wir das bisher getan haben über die Zustandsdichte behandeln, da es auf die Details des Grenzübergangs $V \rightarrow \infty$ ankommt.

Um die Problematik klarzustellen und die richtige Vorgehensweise zu demonstrieren, betrachten wir noch einmal den ursprünglichen Ausdruck für die mittlere Teilchenzahl in Gleichung (6.10) [Seite 139], wobei wir den problematischen Term ($\varepsilon_0 = 0$) separat behandeln

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_{i=0}^L \langle n_{\varepsilon_i} \rangle_{T,\mu} = \sum_{i=0}^L \frac{z}{e^{\beta\varepsilon_i} - z} \\ &= \frac{z}{1 - z} + \sum_{i=1}^L \frac{z}{e^{\beta\varepsilon_i} - z}. \end{aligned}$$

In [Anhang \(H.1\)](#) [Seite 212] wird gezeigt, dass die Beiträge der höheren Einteilchenenergien unproblematisch sind. Wir können die verbleibende Summe also wieder über die Einteilchen-Zustandsdichte in ein Integral umwandeln

$$\langle N \rangle = \frac{1}{z^{-1} - 1} + \frac{V}{(2\pi)^d} \int \frac{z}{e^{\beta\varepsilon} - z} \rho(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Eigentlich müsste man den Term $\varepsilon = 0$ aus dem Integral aussparen, aber er hat im thermodynamischen Limes einen vernachlässigbaren Beitrag. Das ist gerade der Grund, warum dieser Term bei der Umwandlung in ein Integral und der Verwendung der kontinuierlichen Zustandsdichte ohne den Extraterm nicht richtig berücksichtigt wird. Das Integral übernehmen wir nun aus Gleichung (7.10) [Seite 147] und erhalten

MITTLERE DICHTE (für Bosonen)
$\tilde{n}(T, z) := \frac{n(T, z)}{M_S} = \underbrace{\frac{1}{V} \frac{1}{z^{-1} - 1}}_{\tilde{n}_0} + \underbrace{\lambda_1^{-d} T^{d/2} g_{d/2}^{+1}(z)}_{:=\tilde{n}_n(T, z)};$ $\lambda_1 := \sqrt{2\pi \frac{\hbar^2}{mk_B}}.$

Die Teilchen im Grundzustand werden **Kondensat** genannt. Den Beitrag vom Integral nennen wir $n_n(T, z)$. Damit die Besetzungszahlen der Einteilchen-Niveaus nicht unphysikalische (negative) Werte annehmen können, muss $-\infty < \mu < \min_i \varepsilon_i = 0$ sein. Daraus folgt $0 < z < 1$. Wir wollen dies ausnutzen, um die Funktion $g_l^{+1}(z)$ weiter auszuwerten.

Die Details der Rechnung befinden sich im **Anhang (G.3)** [Seite 210] und das Ergebnis lautet

POLYLOGARITHMUS (de Jonquièrè's Funktion)
$g_l^{+1}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^l}. \quad (7.12)$

Diese Funktion hat folgende Eigenschaften

$$\begin{aligned} g_l^{+1}(z) &\geq 0 ; \\ g_l^{+1}(0) &= 0 ; \\ \frac{d}{dz} g_l^{+1}(z) &\stackrel{(7.12)}{=} \frac{1}{z} g_{l-1}^{+1}(z) > 0 ; \\ g_l^{+1}(1) &= \zeta(l) . \end{aligned}$$

Das heißt, $g_l^{+1}(z)$ beginnt für $z = 0$ bei Null, ist monoton steigend und hat im Intervall $0 < z < 1$ am rechten Rand den maximalen Wert $\zeta(l)$ gegeben durch die Riemannsche Zeta-Funktion. Speziell gilt

$$\zeta(3/2) = 2.612 ; \quad \zeta(5/2) = 1.3415 .$$

Wir betrachten im Folgenden zunächst dreidimensionale Systeme ($d = 3$) dann gilt

MITTLERE DICHTEN (für Bosonen in 3d)	
$\tilde{n}(T, z) := \tilde{n}_0 + \tilde{n}_n(z) ;$	(7.13a)
$\tilde{n}_0 := \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} ;$	(7.13b)
$\tilde{n}_n(z) := \lambda_1^{-3} T^{3/2} g_{3/2}^{+1}(z) .$	(7.13c)

Im physikalisch erlaubten Bereich der z -Werte ist somit $g_{3/2}^1(z) \leq \zeta(3/2)$. Damit gibt es für den Beitrag $\tilde{n}_n(z) \leq \tilde{n}_C$, der vom Integral stammt eine Obergrenze \tilde{n}_C :

KRITISCHE DICHTEN	
$\tilde{n}_C := \tilde{n}_n(T, z = 1) ;$	(7.14)
$= \lambda_T^{-3} \zeta(3/2) .$	(7.15)

Bose Kondensation setzt also ein, wenn

$$\lambda_T^3 \geq \frac{\zeta(3/2)}{\tilde{n}} = \zeta(3/2) \underbrace{\frac{V}{\tilde{N}}}_{:=v} = \zeta(3/2) r^3 .$$

Hierbei ist v das mittlere Volumen pro Teilchen und r der mittlere Abstand der Teilchen.

Bose Kondensation setzt demnach ein, wenn die thermische de Broglie Wellenlänge den mittleren Teilchenabstand übersteigt.

A) Wir beginnen mit $n < \tilde{n}_C$:

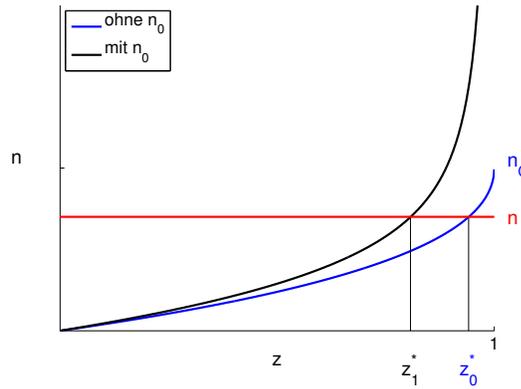


Abbildung 7.1: Dichte als Funktion der Fugazität z . Die blaue Kurve ist das Ergebnis ohne Kondensatanteil ($\tilde{n}_n(T, z)$) und die schwarze enthält die Kondensatdichte.

Für $n < \tilde{n}_C$ gibt es bereits ohne Kondensatanteil, wie in Abbildung 7.1 zu erkennen ist, immer eine Lösung für $n_n(T, z_0^*) = n$ mit

$$z_0^* < 1 . \quad (7.16)$$

Die tatsächliche Lösung bei endlichem V ist z_1^* . Nun ist der Zusatzterm monoton steigend

$$\frac{d}{dz} \frac{1}{1-z} = \frac{1}{(1-z)^2} > 0 .$$

Damit sind beide Beiträge in Gleichung (7.13) [Seite 151] positiv und monoton steigend und es gilt zum einen für alle $V < \infty$:

$$z_1^* < z_0^* < 1$$

und zum anderen folgt hieraus

$$\tilde{n}_0 = \frac{1}{V} \frac{z_1^*}{1 - z_1^*} \stackrel{z_1^* < z_0^*}{<} \frac{1}{V} \frac{z_0^*}{1 - z_0^*}.$$

Wegen $z_0^* < 1$ (Gleichung (7.16) [Seite 152]) ist $z_0^*/(1 - z_0^*)$ eine endliche Konstante C^* und unabhängig von V . Wir erhalten schließlich

$$\tilde{n}_0 < \frac{C^*}{V} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 0.$$

Daraus folgt, dass in diesem Fall die Kondensatdichte im thermodynamischen Limes verschwindet und deshalb das chemische Potential eindeutig über z_0^* bestimmt ist.

Für $\tilde{n} < \tilde{n}_C$ ist $\tilde{n}_0 = 0$.

B) Wir betrachten nun $\tilde{n} > \tilde{n}_C$:

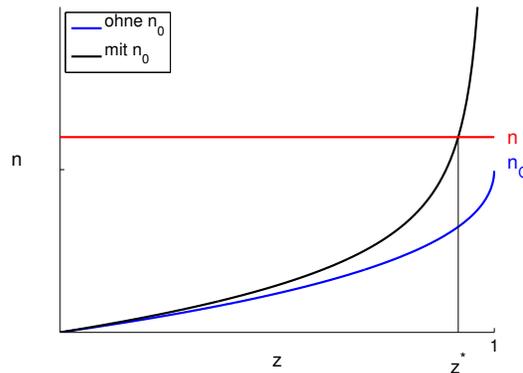


Abbildung 7.2: Dichte als Funktion der Fugazität z . Die blaue Kurve ist das Ergebnis ohne Kondensatanteil ($\tilde{n}_n(T, z)$) und die schwarze enthält die Kondensatdichte.

In diesem Fall werden wir zeigen, dass im thermodynamischen Limes, also für $V \rightarrow \infty$, die Fugazität gegen 1 und das chemische Potential gegen 0 geht und dass

$$\tilde{n}_0 = \tilde{n} - \tilde{n}_C > 0$$

vorliegt.

Für $\tilde{n} > \tilde{n}_C$ muss $\tilde{n}_0 > 0$ sein. Der Zustand ε_0 ist makroskopisch besetzt. Es liegt Bosekondensation vor.

Beweis

Die Fugazität z^* folgt nun aus der Gleichung

$$\tilde{n} = \frac{1}{V} \frac{z^*}{1 - z^*} + \tilde{n}_n(T, z^*). \quad (*)$$

Aus der Abbildung sehen wir, dass $z^* \xrightarrow[V \rightarrow \infty]{} 1$, da von der blauen Kurve kein Beitrag kommt und die schwarze Kurve mit zunehmendem Volumen sich immer mehr an die vertikale Gerade bei $z = 1$ anschmiegt. Mathematisch sieht man das wie folgt. Aus (*) erhalten wir

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{V} \frac{z^*}{1 - z^*} + n_n(T, z^*) < \frac{1}{V} \frac{z^*}{1 - z^*} + \underbrace{n_n(T, 1)}_{=\tilde{n}_C} \\ \Rightarrow \quad (n - \tilde{n}_C) &< \frac{1}{V} \frac{z^*}{1 - z^*} \\ (n - \tilde{n}_C)(1 - z^*) &< \frac{1}{V} z^* \\ (n - \tilde{n}_C) &< z^* \left(\frac{1}{V} + (n - \tilde{n}_C) \right) \\ \frac{(n - \tilde{n}_C)}{\frac{1}{V} + (n - \tilde{n}_C)} &< z^* \leq 1. \end{aligned}$$

Die letzte Ungleichung folgt aus der Definition von z . Für $V \rightarrow \infty$ geht die linke Seite gegen 1 und somit $z^* \rightarrow 1$

q.e.d. ✓

Das bedeutet wegen $z^* = e^{\beta\mu^*}$, dass $\beta\mu^* \xrightarrow[V \rightarrow \infty]{} 0$.

Wir wollen nun eine Reihenentwicklung in μ^* durchführen.

$$\begin{aligned} \tilde{n} &= \frac{1}{V} \frac{1 + \beta\mu^*}{(-\beta\mu^*)} + O(\mu^*) + \tilde{n}_C \\ &= \frac{1}{V} \frac{1}{(-\beta\mu^*)} + \left(\tilde{n}_C - \frac{1}{V} \right) + O(\beta\mu^*) \\ \beta\mu^* &= -\frac{1}{V(\tilde{n} - \tilde{n}_C + \frac{1}{V})} + O\left((\mu^*)^2\right) \\ \beta\mu^* &= -\frac{1}{V(\tilde{n} - \tilde{n}_C)} + O(V^{-2}) + O\left((\mu^*)^2\right). \quad (*) \end{aligned}$$

In führender Ordnung geht μ^* also wie

$$\beta\mu^* = -\frac{1}{V} \frac{1}{\tilde{n} - \tilde{n}_C}$$

gegen Null. Somit sind beide Term, die in (*) weggelassen wurden von der Ordnung $O(V^{-2})$.

Daraus folgt für die Kondensat-Dichte

$$\begin{aligned} \tilde{n}_0 &= \frac{1}{V} \frac{z^*}{1 - z^*} = \frac{1}{V} \frac{1 + \beta\mu^*}{(-\beta\mu^*)} = \frac{1}{V} \frac{1}{(-\beta\mu^*)} - \frac{1}{V} = (\tilde{n} - \tilde{n}_C) - \frac{1}{V} \\ &= (\tilde{n} - \tilde{n}_C) - \frac{1}{V}. \end{aligned}$$

IM THERMODYNAMISCHEN LIMES GILT
(in der Kondensatphase, d.h. $T < T_C$ oder $n > \tilde{n}_C$)

$$\begin{aligned} \tilde{n}_0 &= \tilde{n} - \tilde{n}_C - \frac{1}{V} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \tilde{n} - \tilde{n}_C ; \\ \beta\mu^* &= -\frac{1}{V} \frac{1}{\tilde{n} - \tilde{n}_C} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 0 ; \\ z^* &= 1 - \beta\mu^* \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 1 . \end{aligned} \tag{7.17}$$

T_C wird weiter unten definiert.

Es gibt keine Bose Kondensation in 1d und 2d.

Der Grund, dass es in 1d und 2d keine Bose-Einstein Kondensation gibt ist einfach. Gemäß Gleichung (7.10) [Seite 147] ist die normale Dichte

$$\tilde{n}_n(z) = \Lambda_T^{-d} g_{d/2}^1(z) .$$

Wir hatten allgemein gezeigt, dass $g_{d/2}^1(z)$ in der Variablen z eine monoton steigende Funktion ist, die für $z = 1$ mit $\zeta(d/2)$ übereinstimmt. Der Tabelle (G.5) entnehmen wir, dass

$$\zeta(2/2) = \zeta(2/2) = \infty .$$

Damit gibt es für alle Dichten \tilde{n} eine Lösung der Gleichung

$$\tilde{n}_n(z^*) = \tilde{n} .$$

Der Rest der Argumentation geht wie in [Abschnitt \(7.2.1\) \[Seite 152\]](#). Demzufolge ist auch im thermodynamischen Limes $z^* < 1$ und daraus folgt, dass der Korrekturterm im thermodynamischen Limes wie $1/V$ verschwindet.

Ist Kondensation nicht etwas Triviales?

Haben wir nicht eigentlich eine triviale Beobachtung gemacht, denn mit abnehmender Temperatur werden wegen der Bose-Verteilung immer mehr Bosonen in den Zustand minimaler Einteilchenenergie $\varepsilon_0 = 0$ gehen. Eine hierfür typische Temperatur erhalten wir aus der Bedingung

$$\begin{aligned} \beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) &= \beta\varepsilon_1 \geq 1 \\ \Rightarrow \quad k_B T &\leq \varepsilon_1 = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{\pi}{L^2} ; \\ \text{bzw.} \quad 1 &\leq \frac{2\pi\hbar^2\beta}{m} \frac{\pi}{L^2} = \frac{\lambda_{TB}^2}{L^2} \pi \\ \text{also} \quad L &\lesssim \lambda_T . \end{aligned}$$

Dieser Übergang findet also statt, wenn die thermische de Broglie Wellenlänge die Ausdehnung des Systems übertrifft.

Bose Kondensation hingegen tritt auf, wenn die de Broglie Wellenlänge die mittlere Teilchenabstand übertrifft.

Eine kleinere Wellenlänge bedeutet höhere Temperatur und somit tritt die Bose-Kondensation schon bei viel höheren Temperaturen auf. Das Verhältnis dieser Temperaturen ist

$$\frac{T_C}{T} = \frac{\lambda_T^2}{\lambda_C^2} = \frac{L^2}{L_1^2} = \left(\frac{V}{V_1} \right)^{2/3} = N^{2/3} \approx 10^{\frac{2 \cdot 24}{3}} = 10^{16} .$$

Wir werden sehen, dass die Bosekondensation bei $O(1K)$ auftritt. Das heißt, dass der triviale Übergang hingegen erst bei $10^{-16}K$ zu erwarten wäre. Das bedeutet, dass es sich bei BEC tatsächlich um einen echten Phasenübergang handelt.

BEC ist ein echter Phasenübergang.

Dimensionsabhängigkeit der BEC

Wir betrachten noch einmal die Bestimmungsgleichung für das chemische Potential in Gleichung (7.13) [Seite 151]. Für Dimensionen $d = 1, 2$ divergiert $g_{\frac{d}{2}}(z = 1)$, denn

$$g_{\frac{d}{2}}(z = 1) = \zeta\left(\frac{d}{2}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{d/2}}.$$

Wir allgemein gezeigt, dass g bei $z = 0$ mit Null beginnt und monoton steigt. Somit gibt es bereits ohne den Kondensatterm immer eine Lösung z^* . In [Anhang \(H\) \[Seite 212\]](#) wird gezeigt, dass dann auch keine Bosekondensation entsteht.

Das ideale Bosegas hat keine BEC Phase in 1d und 2d.

Verschiedene Bedingungen für BEC

Für BEC hatten wir in Gleichung (7.14) [Seite 151] die Bedingung

$$\tilde{n} > \tilde{n}_C = \Lambda T^{3/2}.$$

Daraus kann man zwei Bedingungen ablesen

KONDENSATBEDINGUNGEN			
$\tilde{n} > \tilde{n}_C(T)$	$:= \Lambda T^{3/2};$	(7.18)	
$T < T_C(\tilde{n})$	$:= \left(\frac{\tilde{n}}{\Lambda}\right)^{2/3};$	(7.19)	
$\Lambda = \lambda_1^{-3} \zeta(3/2);$		(7.20)	
$\zeta(3/2) T_C^{3/2} = \tilde{n} \lambda_1^3.$		(7.21)	

Für $T < T_C$, also im Kondensatbereich, ist im thermodynamischen Limes $z = 1$ (siehe Gleichung (7.17) [Seite 155]) und für die Kondensatdichte gilt

$$\begin{aligned} \tilde{n}_0 &= \tilde{n} - \Lambda T^{3/2} \\ &= \tilde{n} \left[1 - \left(\frac{T}{(\tilde{n}/\Lambda)^{2/3}} \right)^{3/2} \right] \stackrel{(7.19)}{=} \tilde{n} \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \right]. \end{aligned}$$

Damit ist die

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER KONDENSATDICHTE

$$\tilde{n}_0 = \tilde{n} \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \right].$$

Das bedeutet, dass unterhalb von T_C eine makroskopische Zahl von Teilchen in dem ($k = 0$) Grundzustand kondensieren.

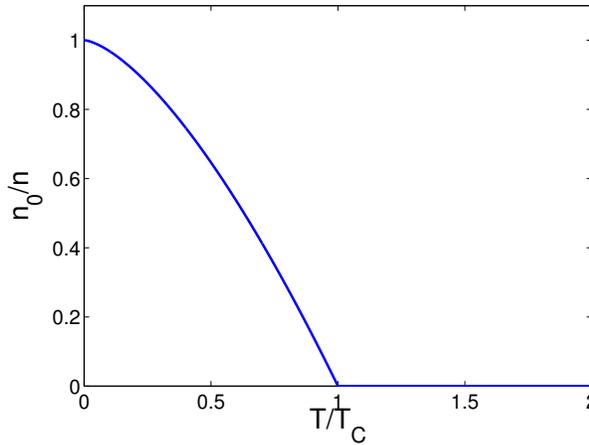


Abbildung 7.3: Anteil der Bosonen im Einteilchen-Grundzustand (condensate fraction).

Wir sehen, dass die Kondensatdichte für $T \rightarrow 0$ gegen die gesamte Dichte geht und somit alle Teilchen im Grundzustand kondensieren. Im Kondensatgebiet ist die Dichte des normalen Anteils der Flüssigkeit

$$\tilde{n}_n := \tilde{n} - \tilde{n}_0 = \lambda_T^{-3} \zeta(3/2) = \Lambda T^{3/2}. \quad (7.22)$$

Mit den Werten für ${}^4\text{He}$, d.h. Dichte $\rho = 75.4 \text{ kg m}^{-3}$, Masse $m_{{}^4\text{He}} = 6.6610^{-27} \text{ kg}$, sowie $\zeta(5/2) = 1.3415$ liegt die **Übergangstemperatur bei ${}^4\text{He}$ bei 3.13K** . Das ist überraschend nahe am Wert für den λ -Übergang in ${}^4\text{He}$ ($T_\lambda = 2.18\text{K}$), an dem in Helium der Übergang von superfluider Flüssigkeit zur normalen Flüssigkeit stattfindet. Die physikalischen Eigenschaften von ${}^4\text{He}$ sind sehr faszinierend, würden aber den zeitlichen Rahmen dieser Vorlesung sprengen.

Außerhalb des Kondensatgebietes verschwindet die Kondensatdichte proportional zu V^{-1} und es folgt

DICHTE (außerhalb der Kondensatphase, d.h. insbesondere $T > T_C$)	
$\tilde{n}(T, z) = \lambda_1^{-3} T^{3/2} g_{3/2}^1(z) ;$	(7.23)
$\tilde{n}_0 = 0 .$	(7.24)

7.2.2 Großkanonisches Potential

Wir hatten bereits das großkanonische Potential ohne die spezielle Behandlung des ε_0 -Terms in Gleichung (7.7) [Seite 146] berechnet, mit dem Ergebnis

$$\frac{\beta \Omega(T, \mu, V)}{V} = -M_S \lambda_1^{-3} T^{3/2} g_{\frac{3}{2}}^\sigma(z) . \quad (7.25)$$

Dieser Beitrag zum großkanonischen Potential ist extensiv. Zu diesem Ergebnis der normalen Phase kommt von Gleichung (6.7) [Seite 137] noch der $\varepsilon_0 = 0$ Term

$$\frac{\beta \Omega_{\varepsilon_0}}{V} = M_S \frac{\ln(1-z)}{V}$$

hinzu. Außerhalb der Kondensatphase ist $z < 1$, und dieser Beitrag liefert keinen extensiven Beitrag zum Potential und kann gegenüber Gleichung (7.25) [Seite 159] vernachlässigt werden. Innerhalb der Kondensatphase gilt

$$1 - z = |\beta \mu| = \frac{(\tilde{n}_C - \tilde{n}_0)}{V} ; \text{ und somit } \frac{\beta \Omega_{\varepsilon_0}}{V} \propto \frac{\ln(V)}{V} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 0 .$$

Der Korrekturterm verschwindet also im thermodynamischen Limes.

Achtung: Wenn man das großkanonische Potential noch verwenden will, um durch partielle Ableitungen andere thermodynamische Variablen zu berechnen, wie z.B. die Teilchenzahl, darf man diesen Korrekturterm noch nicht weglassen, da er beim Differenzieren eine Form bekommen kann, die im thermodynamischen Limes nicht verschwindet! Das heißt, man sollte den thermodynamischen Limes erst im Endergebnis durchführen.

7.2.3 Druck

Aus dem großkanonischen Potential erhalten wir wegen ($p = -\Omega/V$) unmittelbar den Druck. Hierbei bleibt die Form des Kondensatterms erhalten

und er trägt im thermodynamischen Limes nicht zum Druck bei. Das ist einleuchtend, da die Teilchen im Kondensat keinen Impuls ($k = 0$) besitzen. Der Druck ist also durch Gleichung (7.25) [Seite 159] gegeben

DRUCK ALS FUNKTION VON T UND z	
$p(T, z) = M_S \begin{cases} k_B \lambda_1^{-3} g_{5/2}^1(z) T^{5/2} ; & \text{außerhalb der Kondensationsphase} \\ k_B \lambda_1^{-3} \zeta(5/2) T^{5/2} ; & \text{innerhalb der Kondensationsphase} \end{cases} .$	(7.26)

p-T-Phasendiagramm

Da $g_{5/2}^1(z)$ eine monoton steigende Funktion ist, nimmt der Druck mit zunehmendem z zu bis zum Maximalwert bei $z = 1$, beim Eintritt in die Kondensatphase. Das heißt dann auch, dass zu beliebiger aber fester Temperatur T der Druck nicht größer werden kann als der kritische Druck:

KRITISCHER DRUCK (DAMPFDRUCK) (bei fester Temperatur)	
$p_C(T) = M_S k_B \lambda_1^{-3} \zeta(5/2) T^{5/2} .$	(7.27)

Dieser Druck wird auch als **Dampfdruck** bezeichnet. Es ergibt sich dann das in Abbildung 7.4 dargestellte p - T -Phasendiagramm.

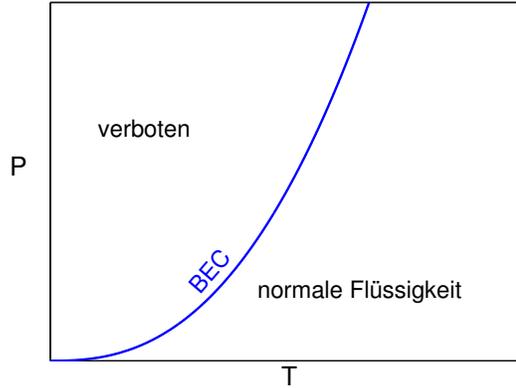


Abbildung 7.4: p - T -Phasendiagramm. Der Bereich oberhalb der Linie ist nicht erreichbar. Für p - T -Wertepaare im unteren Bereich liegt eine normale Flüssigkeit vor und genau auf der Linie ist der Zwei-Phasen-Bereich, bei dem ein Gemisch aus normaler Flüssigkeit und dem Kondensat existiert.

Um den Druck als Funktion der Temperatur und der Dichte (thermische Zustandsgleichung) angeben zu können, muss zunächst die Gleichung (7.23) [Seite 159] für die Dichte $n(T, z)$ invertiert werde, um $z(T, n)$ zu erhalten. Das Ergebnis setzt man dann in $p(T, z(n))$ ein und erhält schließlich $p(T, n)$. Numerisch ist es einfacher, zu gegebenem z sowohl $p(T, z)$ als auch $n(T, z)$ zu berechnen und damit im p, n, T Koordinatensystem einen Punkt einzutragen. Dann kann man sich interessierende Schnitte hierdurch anschauen, z.B. $p(T)|_n$ oder $p(n)|_T$.

Druck als Funktion der Dichte

Zu jeder Temperatur T existiert eine kritische Dichte $\tilde{n}_C = \Lambda T^{3/2}$ und es gibt somit bei beliebiger aber fester Temperatur immer einen Übergang in die Kondensationsphase.

Außerhalb der Kondensatphase ($0 < z < 1$) gilt für festes T

$$\frac{\partial \tilde{n}(T, z)}{\partial z} = \lambda_T^{-3} \frac{d}{dz} g_{3/2}^1(z) = \lambda_T^{-3} \frac{g_{1/2}^1(z)}{z} > 0.$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial p}{\partial \tilde{n}} \right|_T &= \left. \frac{\partial p}{\partial z} \right|_T \left. \frac{\partial z}{\partial \tilde{n}} \right|_T = k_B \Lambda T^{5/2} \frac{d g_{5/2}^1(z)}{dz} \frac{dz}{d\tilde{n}} \\ &= k_B \Lambda T^{5/2} \underbrace{\frac{g_{3/2}^1(z)}{z}}_{>0} \frac{dz}{d\tilde{n}} > 0. \end{aligned}$$

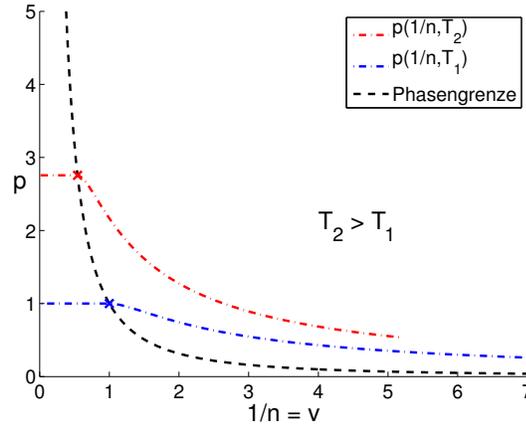


Abbildung 7.5: *Druck als Funktion der inversen Dichte bzw. des spezifischen Volumens. Bei fester Teilchenzahl entspricht das dem $P - V$ -Diagramm. Gestrichelte Linie ist die Phasengrenze. Unterhalb befindet sich die Kondensationsphase.*

Der Druck nimmt also mit zunehmender Dichte zu, wie es intuitiv und aus Stabilitätsgründen auch sein sollte.

Innerhalb der Kondensationsphase hingegen hängt der Druck, bei festem Temperatur, nicht von der Dichte ab. Das bedeutet, wenn wir das Volumen verkleinern, bzw. die Teilchenzahl erhöhen, steigt der Druck nicht mehr an. Das heißt:

Die spezifische Dichte des Kondensats ist $n_C = \infty$,
bzw. das spezifische Volumen ist $v_C = 0$.

Es gilt für den Übergangspunkt

$$p_C = d_p T^{5/2}; \quad (\text{Gleichung(7.27)[Seite160]})$$

$$\tilde{n}_C = d_n T^{3/2}; \quad (\text{Gleichung(7.18)[Seite157]}) .$$

Das ergibt eine Phasengrenze bei

$$\frac{p}{d_p} = \left(\frac{d_n}{\tilde{n}} \right)^{-5/3}$$

Das ist die gestrichelte Kurve in Abbildung 7.5. Im Kondensationsbereich haben wir ein Phasengemisch vorliegen.

7.2.4 Landau-Kriterium

Wir untersuchen nun die physikalische Ursache für das Auftreten einer reibungsfreien Strömung. Hierzu betrachten wir einen makroskopischen Körper

der Masse M , der sich mit der Geschwindigkeit \vec{V} durch eine Flüssigkeit bewegt. Der Impuls des Körpers beträgt dann $\vec{P} = M\vec{V}$ und seine kinetische Energie lautet $E_{kin} = M\vec{V}^2/2$. Wir nehmen nun an, dass durch diese Bewegung des Körpers in der Flüssigkeit eine Anregung mit Wellenvektor \vec{k} erzeugt wird. Der Impuls des *Quasiteilchens* beträgt dann $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ und seine Energie wird durch eine Dispersion $E(\vec{k})$ beschrieben. Nach der Anregung des Quasiteilchens bewege sich der makroskopische Körper mit der Geschwindigkeit \vec{V}' , so dass dessen Impuls $\vec{P}' = M\vec{V}'$ beträgt und seine kinetische Energie lautet $E'_{kin} = M\vec{V}'^2/2$. Wir stellen für diesen Prozess die Impulsbilanz

$$\begin{aligned} M\vec{V} &= M\vec{V}' + \hbar\vec{k} \\ \vec{V}' &= \vec{V} - \frac{\hbar\vec{k}}{M} \end{aligned} \quad (*)$$

und die Energiebilanz auf

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}M\vec{V}^2 &= \frac{1}{2}M\vec{V}'^2 + E(\vec{k}) ; \\ \frac{1}{2}M\vec{V}'^2 &\stackrel{(*)}{=} \frac{1}{2}M\left(\vec{V}^2 + \left(\frac{\hbar}{M}\right)^2\vec{k}^2 - 2\frac{\hbar}{M}\vec{V}\vec{k}\right) \\ &= \frac{1}{2}M\vec{V}^2 + \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2M} - \hbar\vec{k}\vec{V} . \end{aligned}$$

Damit erhalten wir also

$$\begin{aligned} \hbar\vec{k}\vec{V} &= \underbrace{\frac{1}{2}M\vec{V}^2 - \frac{1}{2}M\vec{V}'^2}_{E(\vec{k})} + \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2M} . \\ &= E(\vec{k}) + \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2M} . \end{aligned}$$

Daraus können wir folgende Ungleichung ableiten

$$\hbar|\vec{k}| |\vec{V}| \geq \hbar\vec{k}\vec{V} = E(\vec{k}) + \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2M} \geq E(\vec{k}) .$$

Damit der makroskopische Körper Energie an das Fluid angeben kann, muss also gelten

BEDINGUNG FÜR DISSIPATION

$$|\vec{V}| \geq \min_{\vec{k}} \frac{E(\vec{k})}{\hbar|\vec{k}|}.$$

Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, dann ist es nicht möglich das Quasiteilchen (die Anregung) zu erzeugen und damit einen dissipativen Prozess zu haben. Diese kritische Geschwindigkeit wurde erstmalig von Landau abgeleitet. Wenn die rechte Seite eine untere Schranke hat, bedarf es offensichtlich einer Mindestgeschwindigkeit des Körpers um Reibungsverluste in der Flüssigkeit zu generieren. Für Geschwindigkeiten $V > V_{cr}$ können Quasiteilchen erzeugt werden, d.h. die Bewegung des makroskopischen Körpers kann abgebremst werden. Umgekehrt heißt das, dass sich der makroskopische Körper für Geschwindigkeiten $V < V_{cr}$ reibungsfrei in der Flüssigkeit bewegen kann. Diese Mindestgeschwindigkeit ist somit

MINDESTGESCHWINDIGKEIT

$$V_{cr} = \min_{\vec{k}} \frac{E(\vec{k})}{\hbar|\vec{k}|}.$$

Wenn die Dispersion des idealen Bosegases vorliegt ($E(\vec{k}) \propto k^2$), dann ist die rechte Seite Null und es ist immer möglich, dissipative Prozesse zu generieren.

Das ideale Bosegas ist hiernach keine Supraflüssigkeit, trotz BEC.

Für das Auftreten von Superfluidität ist es deshalb notwendig, dass eine Wechselwirkung zwischen den Teilchen vorliegt.

Wenn man die Wechselwirkung der Bosonen berücksichtigt, haben die tiefliegenden Anregungen (Phononen) eine lineare Dispersion $E(\vec{k}) = c\hbar|\vec{k}|$. Dann ist die kritische Geschwindigkeit gerade gleich der Phononengeschwindigkeit.

$$V_{cr} = c.$$

Bei superfluidem Helium dagegen besitzt die Dispersionsrelation $E(\vec{k})$ bei einem von Null verschiedenen Wellenvektor \vec{k} ein sogenanntes Rotonenmini-

mum. Für $\vec{k} \rightarrow 0$ liegt die Phonondispersion vor. Für \vec{k} am Rotonenminimum ist $E(\vec{k}_{rot}) < \hbar c|\vec{k}|$. Daraus folgt:

$$V_{cr} = \min_{\vec{k}} \frac{E(\vec{k})}{\hbar|\vec{k}|} = \frac{E(\vec{k}_{rot})}{\hbar|\vec{k}_{rot}|} < \frac{\hbar c|\vec{k}_{rot}|}{\hbar|\vec{k}_{rot}|} = c$$

dass die kritische Geschwindigkeit V_{cr} kleiner ist als die Phonongeschwindigkeit c . Ein quantitativer Vergleich mit dem Experiment zeigt aber, dass die auf diese Weise gewonnene Landau-Geschwindigkeit V_{cr} bei superfluidem Helium zu groß ist. Bei der Herleitung des Landau-Kriteriums wurde die Ausbildung von Wirbeln vernachlässigt, die zu einer weiteren Verringerung der kritischen Geschwindigkeit führen.

Nach Landau muss es eine Grenzgeschwindigkeit, eine Energielücke über dem Grundzustand geben, ab der erst Phononen oder Rotonen erzeugt werden können. Diese ist verantwortlich für die Eigenschaften des SF.

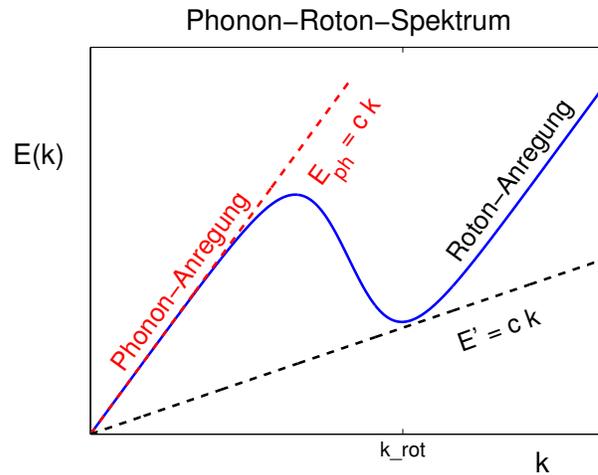


Abbildung 7.6: Phonon-Roton-Dispersion

7.2.5 Thermodynamische Potentiale

Innere Energie

Die innere Energie erhalten wir aus Gleichung (6.12) [Seite 141] als

$$\begin{aligned} U &= \int \varepsilon \frac{z}{e^{\beta\varepsilon} - z} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= C_d \int \frac{z}{e^{\beta\varepsilon} - z} \varepsilon^{\frac{d}{2}} d\varepsilon. \end{aligned}$$

Wenn wir das mit Gleichung (7.4) [Seite 145] vergleichen, stellen wir fest, dass

$$U = -\frac{d}{2}\Omega = \frac{d}{2}pV .$$

Damit haben wir in drei Dimensionen die

KALORISCHE ZUSTANDSGLEICHUNG
$U = \frac{3}{2}pV .$

Wenn wir das Ergebnis für den Druck einsetzen, erhalten wir

$$\frac{U}{Nk_B} = \frac{3}{2\tilde{n}}\lambda_1^{-3}T^{5/2}g_{5/2}^1(z) = \frac{3}{2}T\frac{\lambda_T^{-3}}{\tilde{n}}g_{5/2}^1(z) , \quad (7.28)$$

wobei im Kondensatbereich $z = 1$ einzusetzen ist. Zur Erinnerung: Im klassischen Modell haben wir hierfür $U/(Nk_B) = \frac{3}{2}T$ erhalten.

Wärmekapazität (specific heat)

Wir berechnen nun die Wärmekapazität unter Verwendung von Gleichung (7.28) [Seite 166]

$$\frac{C_V}{Nk_B} := \left. \frac{\partial(U/Nk_B)}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2\tilde{n}}\lambda_1^{-3}T^{5/2}g_{5/2}^1(z) \right) \right|_{V,N} .$$

Da V und N konstant gehalten werden, ist auch die Dichte \tilde{n} konstant und wir haben

$$\frac{C_V}{k_B N} = \frac{3}{2\tilde{n}}\lambda_1^{-3} \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(T^{5/2}g_{5/2}^1(z) \right) \right|_{V,N} . \quad (7.29)$$

Wir werten diese Formel für die beiden Temperatur-Bereiche $T \lesseqgtr T_C$ getrennt aus.

A) $T < T_C$

Für $T < T_C$ ist $z \equiv 1$ und aus Gleichung (7.29) [Seite 166] folgt

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{5}{2} \frac{3}{2\tilde{n}}\lambda_1^{-3}T^{3/2}g_{5/2}^1(1) = \frac{15}{4\tilde{n}}\zeta(5/2)\lambda_1^{-3}T^{3/2} .$$

Die Gleichung (7.19) [Seite 157] besagt

$$\tilde{n} = \lambda_1^{-3} \zeta(3/2) T_C^{3/2}$$

und somit erhalten wir

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \underbrace{\frac{15 \zeta(5/2)}{4 \zeta(3/2)}}_{=1.925} \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2}. \quad (7.30)$$

Zur Erinnerung: Im klassischen Modell haben wir hierfür $\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{3}{2}$ erhalten.

B) $T > T_C$

Für $T > T_C$ liefert auch z einen Beitrag zur Ableitung

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Nk_B} &= \frac{15}{4\tilde{n}} \underbrace{\lambda_1^{-3} T^{3/2}}_{\lambda_T^{-3}} g_{5/2}^1(z) + \frac{3}{2\tilde{n}} \underbrace{\lambda_1^{-3} T^{5/2}}_{=T\lambda_T^{-3}} \underbrace{\frac{d}{dz} g_{5/2}^1(z)}_{\stackrel{(7.6)}{=} g_{3/2}^1(z)/z} \frac{dz}{dT} \Big|_{V,N} \\ &= \frac{15}{4\tilde{n}} \lambda_T^{-3} g_{5/2}^1(z) + \frac{3}{2\tilde{n}} T \lambda_T^{-3} g_{3/2}^1(z) \frac{z'}{z}. \end{aligned}$$

Unter Ausnutzung von Gleichung (7.23) [Seite 159] [$\tilde{n} = \lambda_T^{-3} g_{3/2}^1(z)$] können wir dies weiter vereinfachen zu

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}^1(z)}{g_{3/2}^1(z)} + \frac{3}{2} T \frac{z'}{z}.$$

Wir benötigen noch z'/z . Die Fugazität hängt nicht nur von β sondern auch von μ ab. Da N konstant sein soll, muss sich μ mit der Temperatur ändern. Aus $n = N/V = \text{konst}$ folgt wieder mit Gleichung (7.23) [Seite 159]

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d\tilde{n}}{dT} = \frac{d}{dT} \lambda_T^{-3} g_{3/2}^1(z) = \lambda_1^{-3} \frac{d}{dT} T^{3/2} g_{3/2}^1(z) \\ &= \lambda_1^{-3} \left(\frac{3}{2} T^{1/2} g_{3/2}^1(z) + T^{3/2} \frac{d}{dz} g_{3/2}^1(z) z' \right) \\ &= \lambda_1^{-3} \left(\frac{3}{2} T^{1/2} g_{3/2}^1(z) + T^{3/2} g_{1/2}^1(z) \frac{z'}{z} \right); \\ \Rightarrow \quad \frac{z'}{z} &= -\frac{3}{2T} \frac{g_{3/2}^1(z)}{g_{1/2}^1(z)}. \end{aligned}$$

Damit haben wir schließlich das Endergebnis für die

WÄRMEKAPAZITÄT	
$\frac{C_V}{Nk_B} = \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}^1(z)}{g_{3/2}^1(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}^1(z)}{g_{1/2}^1(z)} & \text{für } T > T_C \quad (a) \\ \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} & \text{für } T \leq T_C \quad (b) \end{cases} \quad (7.31)$	
$\frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} = 1.925 .$	

Wir wollen nun $C_V(T)$ als Funktion von T plotten. Für $T < T_C$ ist das einfach, denn es gilt universell für alle Dichten Gleichung (7.31) [Seite 168] (b). Für $T > T_C$ gehen wir folgendermaßen vor. Bei vorgegebener (festgehaltener) Dichte gilt, wie bereits mehrfach verwendet,

$$\tilde{n} = \lambda_1^{-3} T^{3/2} g_{3/2}^1(z) .$$

Diese Formel gilt für alle $T \geq T_C$. Wir wählen speziell $T = T_C$. In diesem Fall ist $z = 1$ und wir erhalten

$$\tilde{n} = \lambda_1^{-3} T_C^{3/2} g_{3/2}^1(1) .$$

Division der beiden Gleichungen liefert

$$1 = \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} \frac{g_{3/2}^1(z)}{\zeta(3/2)} ; \quad \Rightarrow \quad \frac{T}{T_C} = \left[\frac{g_{3/2}^1(z)}{\zeta(3/2)}\right]^{-2/3} . \quad (7.32)$$

Für spätere Zwecke formen wir das noch um für den Fall $z \ll 1$

$$\begin{aligned} g_{3/2}^1(z) &= \zeta(3/2) \left(\frac{T}{T_C}\right)^{-3/2} ; \\ z \ll 1 \Rightarrow z &= \zeta(3/2) \left(\frac{T}{T_C}\right)^{-3/2} . \end{aligned} \quad (7.33)$$

Um die spezifische Wärme für $T \geq T_C$ zu plotten, gehen wir folgendermaßen vor. Wir geben einen Wert für $z \in (0, 1)$ vor, berechnen aus Gleichung (7.32) [Seite 168] die zugehörige Temperatur und werten dann C_V für dieses z und diese Temperatur aus. Im Grenzfall für $T \rightarrow \infty$, bzw. $\beta \rightarrow 0$ geht $z \rightarrow 0$. Für

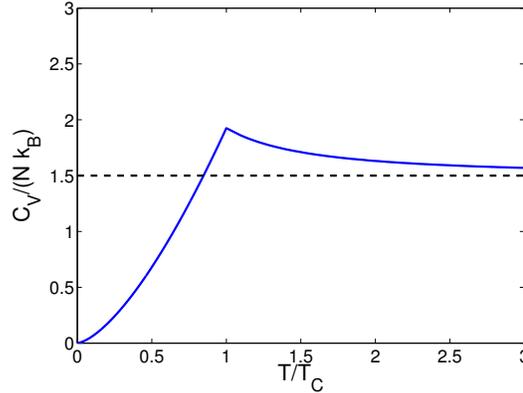


Abbildung 7.7: Wärmekapazität des idealen Bosegases. Gestrichelte Linie: klassisches Ergebnis

kleine Werte von z gilt $g_l(z) \approx z$ und somit erhalten wir in diesem Grenzfall

$$\frac{C_V}{Nk_B} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{15}{4} - \frac{9}{4} = \frac{3}{2}.$$

Das ist, so wie es sein sollte, der klassische Wert für das ideale Gas bei dem ja $U = \frac{3}{2}Nk_B T$ gilt.

Die in Abbildung ?? abgebildete spezifische Wärme hat Ähnlichkeit mit der von ${}^4\text{He}$, allerdings divergierte letztere bei T_C .

7.2.6 Entropie und latente Wärme

Ausgehend von

$$\begin{aligned} \frac{\Omega(Z(V, \mu, T))}{Vk_B M_S} &= -T \lambda_T^{-3} g_{5/2}^1(z) + \frac{1}{V} \ln(1-z) \\ &= -T^{5/2} \lambda_1^{-3} g_{5/2}^1(z) + \frac{1}{V} \ln(1-z) \end{aligned}$$

berechnen wir die Entropie über $S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} \Big|_{\mu, V}$

$$\begin{aligned} \frac{S}{Vk_B M_S} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(T^{5/2} \lambda_1^{-3} g_{5/2}^1(z) \right) \Big|_{\mu, V} - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T}{V} \ln(1-z) \right) \Big|_{\mu, V} \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left(T^{5/2} \lambda_1^{-3} g_{5/2}^1(z) \right) \Big|_{\mu, V} - \frac{1}{V} \ln(1-z). \end{aligned} \quad (7.34)$$

Wir betrachten nun den thermodynamische Limes. Der letzte Term in Gleichung (7.34) [Seite 169] verschwindet: Für $T > T_C$ ist $z < 1$ dann verschwindet er wie $1/V$. Für $T \leq T_C$ gilt $z = 1 + O(V^{-1})$ und der Korrekturterm geht wie $\ln[V]/V \rightarrow 0$.

Das bedeutet aber auch, da der Korrekturterm vom Kondensat stammt:

Es gibt keinen Beitrag zur Entropie vom Kondensat.

Die Entropie des Kondensats ist Null.

Es bleibt also nur der erste Term in Gleichung (7.34) [Seite 169] über

$$\frac{S}{Vk_B M_S} = \frac{\partial}{\partial T} \left(T^{5/2} \lambda_1^{-3} g_{5/2}^1(z) \right) \Big|_{\mu, V}. \quad (7.35)$$

Wir behandeln die beiden Temperatur-Bereiche weder getrennt

A) $T < T_C$

Hier ist im thermodynamische Limes $z = 1$ und somit T -unabhängig und wir erhalten

$$\frac{S}{Vk_B M_S} = \frac{5}{2} T^{3/2} \lambda_1^{-3} g_{5/2}^1(1) = \frac{5}{2} \lambda_T^{-3} \zeta(5/2), \quad (7.36)$$

bzw.

$$\frac{S}{k_B} = V M_S \lambda_T^{-3} \cdot \frac{5}{2} \zeta(5/2).$$

Aus Gleichung (7.22) [Seite 158] wissen wir, dass im Kondensat die Dichte der Teilchen in der normalen Phase durch $n_n = M_S \lambda_T^{-3} \zeta(3/2)$ gegeben ist. Demnach gilt

$$\frac{S}{k_B} = \frac{5 \zeta(5/2)}{2 \zeta(3/2)} \cdot N_n(T),$$

Wobei $N_n(T)$ die Gesamtzahl der Teilchen ist, die sich nicht im Kondensat befinden. Das heißt, die Entropie pro Teilchen im normalen Zustand ist

$$\frac{S}{N_n} = \frac{5 \zeta(5/2)}{2 \zeta(3/2)} k_B.$$

Da die Entropie der Teilchen im Kondensat Null ist, ist die Entropie-Differenz pro Teilchen zwischen normalem und kondensiertem Zustand

$$\frac{\Delta S}{N_n} = \frac{5 \zeta(5/2)}{2 \zeta(3/2)} k_B.$$

Daraus erhält man die

LATENTE WÄRME (<i>pro Teilchen</i>)
$L := T \frac{\Delta S}{N} = \frac{5}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} k_B T . \quad (7.37)$

Das ist die Energie, die freigesetzt wird, wenn ein **normales Teilchen** in ein **Kondensat-Teilchen** umgewandelt wird.

Damit erhalten wir eine **gemischte Phase**, in der zwei Phasen koexistieren, wie bei einem **Phasenübergang erster Ordnung** (z.B. Wasser \leftrightarrow Eis).

B) Clausius-Clapeyron-Gleichung

Bei einem Phasenübergang erster Ordnung sollte im Koexistenzbereich die Clausius-Clapeyron-Gleichung gelten. Dazu benötigen wir die Ableitung des Dampfdrucks nach der Temperatur. Mit dem Dampfdruck aus Gleichung (7.27) [Seite 160] lautet die gesuchte Ableitung

$$p_C(T) = M_S k_B \lambda_1^{-3} \zeta(5/2) T^{5/2} ;$$

$$\frac{dp_C(T)}{dT} = \frac{5}{2} M_S k_B \lambda_1^{-3} \zeta(5/2) T^{3/2} = \frac{5}{2} M_S k_B \lambda_T^{-3} \zeta(5/2) .$$

Die rechte Seite kann man mit der Formel für die kritische Dichte nach Gleichung (7.18) [Seite 157]

$$n_C = M_S \lambda_T^{-3} \zeta(3/2)$$

umformen in

$$\frac{dp_C(T)}{dT} = \frac{5}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} k_B n_C$$

und das wiederum mit Gleichung (7.37) [Seite 171] in

$$\frac{dp_C(T)}{dT} = \frac{L}{T} n_C .$$

Schließlich benötigen wir noch den Unterschied der spezifischen Volumina der beiden koexistierenden Phasen

$$\Delta v = v_C - 0 = \frac{1}{n_C} .$$

Damit haben wir in der Tat die

CLAUSIUS-CLAPEYRON-GLEICHUNG (für ideale Bosonen)
$\frac{dp_C(T)}{dT} = \frac{L}{T\Delta v}.$

C) Nun wenden wir uns abschließend dem Bereich $T > T_C$ zu.

Oberhalb von T_C ist $z < 1$ und die Fugazität trägt auch zur Ableitung in Gleichung (7.34) [Seite 169] bei

$$\begin{aligned}
 \frac{S}{Vk_B M_S} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(T^{5/2} \lambda_1^{-3} g_{5/2}^1(z) \right) \\
 &= \frac{5}{2} \lambda_T^{-3} g_{5/2}^1(z) + \lambda_1^{-3} T^{5/2} \underbrace{\left(\frac{d}{dz} g_{5/2}^1(z) \right)}_{\stackrel{(7.6)}{=} g_{3/2}^1(z) / z} \frac{dz}{dT} \\
 &= \frac{5}{2} \lambda_T^{-3} g_{5/2}^1(z) + \lambda_T^{-3} T g_{3/2}(z) z^{-1} z \frac{(-\mu)}{k_B T^2} \\
 &= \frac{5}{2} \lambda_T^{-3} g_{5/2}^1(z) + \underbrace{\lambda_T^{-3} g_{3/2}(z)}_{\tilde{n}} \frac{(-\mu T)}{k_B T^2} \\
 &= \frac{5}{2} \lambda_T^{-3} g_{5/2}^1(z) - \beta \mu \tilde{n}.
 \end{aligned}$$

Wir vergleichen dieses Ergebnisse mit dem für die Kondensat-Phase aus Gleichung (7.36) [Seite 170]

$$\frac{S}{Vk_B M_S} = \begin{cases} \frac{5}{2} \lambda_T^{-3} g_{5/2}^1(1) & \text{für } T \leq T_C \\ \frac{5}{2} \lambda_T^{-3} g_{5/2}^1(z) - \beta \mu \tilde{n} & \text{für } T > T_C \end{cases}$$

und stellen fest, dass wir beide zusammenfassen können, da für $T \leq T_C$ $z = 1$ und $\mu = 0$ vorliegt. Zusammen mit $\mu\beta = \ln[z]$ erhalten wir

ENTROPIE DES IDEALEN BOSEGASES

$$\frac{S}{Vk_B M_S} = \frac{5}{2} \lambda_T^{-3} g_{5/2}^1(z) - \ln[z] \tilde{n} .$$

Um die Entropie als Funktion der Temperatur zu plotten, gehen wir ähnlich vor wie bei der spezifischen Wärme. Für $T \leq T_C$ verwenden wir

$$\frac{S}{Vk_B M_S} = \frac{5}{2} \lambda_1^{-3} \zeta(5/2) T^{3/2} .$$

Wir können diesen Ausdruck noch etwas umgestalten, wenn wir die Definition von T_C in Gleichung (7.19) [Seite 157] ins Spiel bringen

$$T_C^{-3/2} := \left\{ \left(\frac{\tilde{n}}{\Lambda} \right)^{2/3} \right\}^{-3/2} = \frac{\Lambda}{\tilde{n}} = \frac{\lambda_1^{-3} \zeta(3/2)}{\tilde{n}}$$

$$\Rightarrow \lambda_1^{-3} = \frac{\tilde{n} T_C^{-3/2}}{\zeta(3/2)} .$$

Demnach gilt also auch

$$\frac{S}{Vk_B M_S} = \tilde{n} \frac{5}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} .$$

Für den Bereich $T > T_C$ geben wir einen erlaubten Wert für die Fugazität ($z \in (0, 1)$) vor und ordnen der Fugazität über Gleichung (7.32) [Seite 168] die Beziehung

$$\frac{T}{T_C} = \left[\frac{g_{3/2}^1(z)}{\zeta(3/2)} \right]^{-2/3} \quad (7.38)$$

die Temperatur T/T_C zu, die wir als Abszissenwert für den Plot verwenden. Des weiteren eliminieren wir aus dem Ausdruck für die Entropie

$$\frac{S}{Vk_B M_S} = \frac{5}{2} \lambda_T^{-3} g_{5/2}^1(z) - \ln[z] \tilde{n}$$

die thermische de Broglie Wellenlänge. Für $T > T_C$ gilt gemäß Gleichung (7.23) [Seite 159]

$$\tilde{n} = \lambda_T^{-3} g_{3/2}^1(z) \Rightarrow \lambda_T^{-3} = \frac{\tilde{n}}{g_{3/2}^1(z)} .$$

und somit enthält der Ausdruck für die Entropie nur noch die Fugazität und die Dichte

$$\frac{S}{Vk_B M_S} = \tilde{n} \left(\frac{5 g_{5/2}^1(z)}{2 g_{3/2}^1(z)} - \ln[z] \right); \quad (7.39)$$

$$\text{bzw.} \quad \frac{S}{Nk_B M_S} = \frac{5 g_{5/2}^1(z)}{2 g_{3/2}^1(z)} - \ln[z]. \quad (7.40)$$

Nachdem wir unter Vorgabe von z das zugehörige Verhältnis T/T_C bestimmt haben, können wir diese Formel nun problemlos auswerten. Der resultierende Graph ist in Abbildung 7.8 abgebildet.

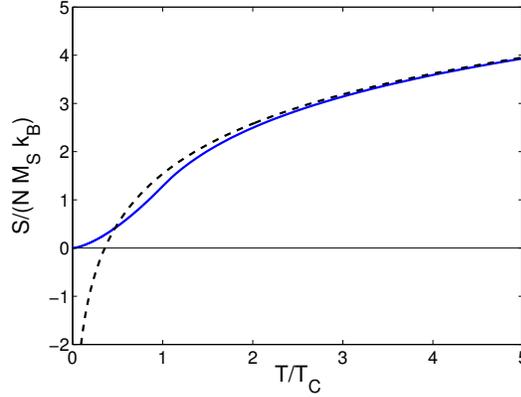


Abbildung 7.8: Entropie des idealen Bosegases. Gestrichelte Linie: klassisches Ergebnis

Interessant ist wieder der Vergleich mit dem klassischen Ergebnis. Dazu gehen wir wieder von hohen Temperaturen aus, so dass $z \ll 1$ und nutzen aus, dass dann $g_l^1(z) \approx 1$ ist. Das Argument z des Logarithmus in Gleichung (7.40) [Seite 174] ersetzen wir gemäß Gleichung (7.33) [Seite 168] durch $\zeta(3/2)(T/T_C)^{-3/2}$ und erhalten somit

$$\frac{S}{Vk_B M_S} = \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left[\frac{T}{T_C} \right] - \ln[\zeta(3/2)]. \quad (7.41)$$

Das Vergleichen wir mit dem klassischen Ergebnis in Gleichung (4.14) [Seite 97] wiedergegeben ist. Dort hatten wir die Spinartung noch nicht eingeführt. Wenn wir das nachträglich machen, lautet das klassische Ergebnis in 3 Dimensionen

$$\frac{S}{Nk_B M_S} = \frac{5}{2} + \ln \left(\frac{\lambda_T^{-3}}{\tilde{n}} \right) = \frac{5}{2} + \ln \left(\frac{T^{3/2}}{\tilde{n} \lambda_1^3} \right).$$

Nun können wir über Gleichung (7.21) [Seite 157] die Parameterkombination $\tilde{n}\lambda_1^3$ durch $\zeta(3/2)T_C^{3/2}$ ersetzen. Das ermöglicht uns auch im klassischen Fall als Temperatureinheit T_C (aus der quantenmechanischen Rechnung) zu verwenden, obwohl es im klassischen Fall keinen Phasenübergang gibt. Wir erhalten somit

$$\frac{S}{Nk_B M_S} = \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left[\frac{T}{T_C} \right] - \ln [\zeta(3/2)] .$$

Das stimmt in der Tat mit dem obigen Grenzfall des quantenmechanischen Ergebnisses in Gleichung (7.41) [Seite 174] überein.

Für den Plot der klassischen Ergebnisse geben wir natürlich nicht mehr z vor, sondern direkt T/T_C .

Wir sehen auch in Abbildung 7.8, dass sich das quantenmechanische Ergebnis für $T/T_C > 1$ dem klassischen annähert. Wir erkennen aber auch, dass das klassische für tiefe Temperaturen falsch wird und eine divergierende Entropie besitzt. Im Gegensatz zum klassischen ist das quantenmechanische Ergebnis im Einklang mit dem 3. Hauptsatz, die Entropie geht gegen Null.

7.2.7 Ist ${}^4\text{He}$ ein ideales Bosegas?

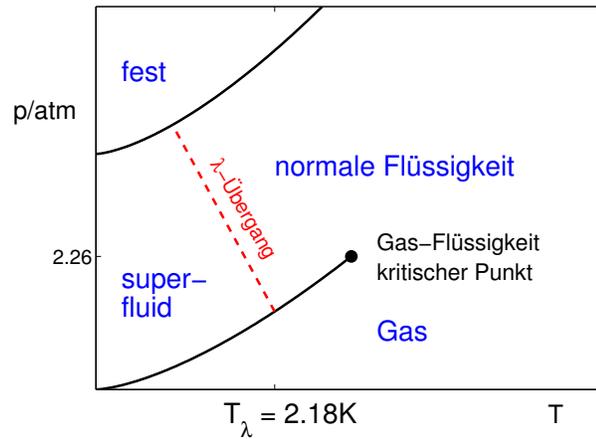
Wir wollen abschließend untersuchen, in wieweit flüssiges ${}^4\text{He}$ durch ein ideales Bosegas beschrieben werden kann.

Das Thema Bose-Kondensation und Supraflüssigkeit hat bereits zu zwei Nobelpreisen geführt

- 2003: Alexei Abrikossow, Witali Ginsburg, Anthony James Leggett **für bahnbrechende Arbeiten in der Theorie über Supraleiter und Supraflüssigkeiten.**
- 2001: Eric A. Cornell, Wolfgang Ketterle, Carl E. Wieman **für die Erzeugung der Bose-Einstein-Kondensation in verdünnten Gasen aus Alkaliatomen, und für frühe grundsätzliche Studien über die Eigenschaften der Kondensate.**

Flüssiges Helium ist eine außergewöhnliche Flüssigkeit, die in einer von zwei Phasen vorliegen kann, normales Helium (He I) oder superfluides Helium (He II). Diese beiden Phasen werden durch den so genannten Lambda-Phasenübergang getrennt, der bei etwa $T = 2.2\text{K}$ liegt. Die Bezeichnung rührt daher, dass der Temperaturverlauf der Wärmekapazität bei T_C Ähnlichkeit mit dem griechischen Buchstaben λ hat. Experimentell findet man bei T_C eine logarithmische Divergenz.

Kann man annehmen, dass dieser Übergang, wenn auch durch die Zweiteilchen-Wechselwirkung modifiziert, mit dem BEC-Übergang idealer Bosonen beschrieben werden kann? Dafür spricht zumindest die gute Übereinstimmung

Abbildung 7.9: Phasendiagramm von ${}^4\text{He}$.

der der Übergangstemperatur, für die wir im idealen Bosegasmodell für ${}^4\text{He}$ $T_C = 3.13\text{K}$ berechnet haben. Ebenso stimmt die Tatsache überein, dass zwei Phasen koexistieren: eine superfluide Phase, die dem Bose-Einstein-Kondensat entspricht und eine normale Phase, die den Atomen in angeregten Zuständen zugeordnet ist.

Eine weitere Übereinstimmung liegt in der Beobachtung, dass die Teilchen in der superfluiden Phase keine Entropie besitzen.

Allerdings gibt es auch:

- ${}^3\text{He}$ wird ebenfalls bei sehr tiefen Temperaturen superfluid. Hierbei handelt es sich aber um ein System von Fermionen, bei dem es die Bose-Einstein-Kondensation in der elementaren Form nicht gibt.
- Der λ -Übergang ist kein Phasenübergang erster Ordnung, sodass es sich zumindest nicht um eine reine Bose-Einstein-Kondensation handeln kann.
- BEC: in der P-T-Ebene ist $P_C \propto T^{5/2}$ also ansteigend, während die λ -Linie mit der Temperatur abfällt.
- Landau's Argument, dass das ideale Bosegas nicht superfluide sein kann. Man kann sogar zeigen, dass Supraflüssigkeit nur bei wechselwirkenden Bosonen auftritt.

7.2.8 BEC in lasergekühlten Atomen in einer Magnetfalle

Die genauere theoretische Behandlung von ^4He ist schwierig, da es wegen der großen Dichte sehr starke Wechselwirkungen aufweist. Man tut sich wesentlich leichter bei Systemen mit geringerer Dichte und schwächerer Wechselwirkung. Dies ist der Fall bei BEC in magnetisch eingeschlossenen lasergekühlten verdünnten atomaren Gasen.

Neutrale Alkali-Atome lassen sich wegen ihres magnetischen Moments in einem geeignet Magnetfeld einfangen und mithilfe von Lasern abkühlen.

- Alkali-Atome haben ein Valenzelektron (s-Orbital), wichtig für effizientes Laser-Kühlen
- Man verwendet solche Isotope, bei denen der Gesamtspin von Elektron und Kern ganzzahlig ist und Bosestatistik vorliegt.
- Alle Atome haben ein magnetisches Moment, das zum magnetischen Einschluss nötig ist.

Die ersten Experimente, die mit dem Nobelpreis in Physik ¹ ausgezeichnet wurden, wurden an Rubidium-Atomen ($A = 86$) und Natrium-Atomen ($A = 23$) durchgeführt.

Wie wurde BEC in diesen Systemen beobachtet? Die Atome sind durch die Magnetfalle in einem parabel-förmigen Potential gefangen. Das heißt, es handelt sich um harmonische Oszillatoren. Der Grundzustand des harmonischen Oszillators hat eine Ausdehnung $a_0 = (\hbar/m\omega)^{1/2}$. Die Ausdehnung des ν -ten angeregten Zustandes ist ungefähr $R_\nu = \nu^{1/2}a_0$. Die Zahl der thermisch besetzten Niveaus ohne BEC ist $\nu_{max} = \frac{k_B T}{\hbar\omega}$. Damit wäre die Ausdehnung ohne BEC

$$R_T = \frac{k_B T}{\hbar\omega} a_0 \gg a_0 .$$

Für $T > T_C$ sieht man also eine nahezu homogene Dichteverteilung mit Radius $R_{T_C} \gg a_0$. Aber unterhalb von T_C ist nun ein endlicher Teil der Bosonen-Wolke im Grundzustand, der die Ausdehnung a_0 besitzt. Man erkennt im Experiment mit abnehmender Temperatur (für $T < T_C$), das zunehmende Anwachsen eines scharfen Peaks im Zentrum.

Inzwischen gelingt es, 100 bis zu 10^{10} Atome in einem relativ kleinen Volumen einzufangen. Hiermit kommt man zu sehr tiefen Temperaturen $T = 10^{-8}K - 5 \cdot 10^{-5}K$ und geringen Dichten $n = (10^{11} - 10^{15})\text{cm}^{-3}$ (statt 10^{24}).

¹ Physik-Nobelpreis 2001: Wolfgang Ketterle, Eric A. Cornell und Carl E. Wieman: *für die Erzeugung der Bose-Einstein-Kondensation in verdünnten Gasen aus Alkaliatomen und für frühe grundsätzliche Studien über die Eigenschaften der Kondensate.*

Das verwendete Magnetfeld erzeugt ein harmonisches Potential, das wir der Einfachheit halber isotrop annehmen

$$V(\vec{x}) = \frac{m\omega^2}{2} \vec{x}^2 .$$

Das führt zu den bekannten quantisierten Energien

$$E_{\vec{l}} = \hbar\omega \sum_{i=1}^d l_i ,$$

wobei wir die Nullpunktsenergie in das chemische Potential absorbieren. Die Quantenzahlen sind $l_i \in \mathbb{N}_0$. Die Berechnung von T_C ist sehr ähnlich wie im Fall freier Bosonen. Falls Kondensation eintritt, muss im thermodynamischen Limes $z = 1$ sein, da nur dann $n_0 > 0$ ist. Die Übergangstemperatur ist die, bei der $z = 1$ erstmals vorliegt, und die Gesamtteilchenzahl noch im normalen Zustand ist, wir haben also die Bedingung

$$\tilde{N} = \tilde{N}_n(T_C, z = 1) .$$

Zur Erinnerung: $\tilde{N} = N/(2S + 1)$. Die Zahl der Bosonen \tilde{N}_n im Normalzustand ist über Gleichung (6.10) [Seite 139] ohne Spezialbehandlung des ε_0 -Terms gegeben

$$N_n(T_C, z = 1) = \sum_{l_1, \dots, l_d=0}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta_C \hbar\omega \sum_i l_i} - 1} .$$

Da die Berechnung der Zustandsdichte etwas aufwendiger ist, wollen wir hier einen alternativen Weg, der auf der Summenformel aus [Anhang \(E\) \[Seite 203\]](#) beruht, einschlagen. Im vorliegenden Fall ist $\delta_i = \frac{\hbar\omega}{k_B T_C}$ und

$$\Delta V = \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_C} \right)^d$$

Mit der Gleichung (E.3) [Seite 206] wandeln wir die Summe in ein Integral um

$$\tilde{N} \stackrel{!}{=} \left(\frac{k_B T_C}{\hbar\omega} \right)^d \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \frac{1}{e^{\sum_i x_i} - 1} d^d x . \quad (7.42)$$

Der relative Fehler hierbei ist gemäß [Anhang \(E\) \[Seite 203\]](#) von der Ordnung

$$\delta = \frac{\hbar\omega}{k_B T_C} . \quad (7.43)$$

Die experimentellen Werte für ω liegen bei $(100-1000)s^{-1}$ und $T_C = O(10^{-7}K)$. Damit erhalten wir eine Abschätzung für δ

$$\delta = \frac{\hbar\omega}{k_B T_C} \lesssim \frac{1.1 \cdot 10^{-34} \cdot 10^3}{1.4 \cdot 10^{-23} \cdot 10^{-7}} = 8 \cdot 10^{-2}.$$

Damit ist δ noch klein genug, um die Summe durch das einfache Integral zu approximieren. Wir berechnen nun das Integral in Gleichung (7.42) [Seite 178]

$$\begin{aligned} \tilde{N} &= \left(\frac{k_B T_C}{\hbar\omega} \right)^d \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \frac{e^{-\sum_l x_l}}{1 - e^{-\sum_l x_l}} d^d x \\ &= \left(\frac{k_B T_C}{\hbar\omega} \right)^d \sum_{m=0}^\infty \int_0^\infty \dots \int_0^\infty e^{-(m+1)\sum_l x_l} d^d x \\ &= \left(\frac{k_B T_C}{\hbar\omega} \right)^d \sum_{m=0}^\infty \left(\int_0^\infty e^{-(m+1)x} dx \right)^d \\ &= \left(\frac{k_B T_C}{\hbar\omega} \right)^d \sum_{m=0}^\infty \left(\frac{1}{m+1} \right)^d. \end{aligned}$$

Somit laute das gesuchte Ergebnis

ÜBERGANGSTEMPERTUR FÜR BEC IN DER HARMONISCHEN FALLE
$\tilde{N} = \left(\frac{k_B T_C}{\hbar\omega} \right)^d \zeta(d). \quad (7.44)$

$\tilde{N} = \left(\frac{k_B T_C}{\hbar\omega} \right)^d \zeta(d). \quad (7.44)$

Eine wichtige Eigenschaft ist, dass nun auch für $d = 2$ BEC existiert, da $\zeta(3) = 1.2021$ und $\zeta(2) = 1.6449$ und lediglich $\zeta(1) = \infty$.

Die Übergangstemperaturen, die man hiermit bei gegebenen experimentellen Teilchenzahlen und Fallen-Frequenzen ω erhält, bewegen sich im Nano- bis Mikro-Kelvin-Bereich. Natürlich ist das nur eine grobe Abschätzung, da vernachlässigt wurde, dass die Teilchen untereinander wechselwirken. Die Werte geben aber die richtige Größenordnung.

Gleichung (7.44) [Seite 179] vermittelt den Eindruck, dass aufgrund des

geänderten Einschlusspotentials ein anderes universelles Potenzgesetz² für T_C vorliegt als in Gleichung (7.19) [Seite 157]. Dort hatten wir für $d = 3$ die Abhängigkeit

$$\tilde{n} = \lambda_{T_C}^{-3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

gefunden. Der Eindruck täuscht aber, da wir in Gleichung (7.44) [Seite 179] auf der linken Seite nicht die Dichte sondern die gesamte Teilchenzahl stehen haben. Es existiert kein fixes Volumen beim harmonischen Oszillator. Wir können das Volumen aber wie folgt abschätzen. Die mittlere quadratische radiale Ausdehnung der Oszillatoren ist gemäß QM I

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle_n &:= 3 \langle x^2 \rangle_n = 3a_0^2 n ; \\ a_0^2 &:= \frac{\hbar}{m\omega} . \end{aligned}$$

Uns interessiert die Ausdehnung bei der Temperatur T_C . Der zugehörige thermodynamische Erwartungswert für r^2 liefert

$$\langle r^2 \rangle_{T_C} = 3a_0^2 \langle n \rangle_{T_C} = \frac{3a_0^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \stackrel{\beta_C\hbar\omega \ll 1}{=} \frac{3a_0^2 k_B T_C}{\hbar\omega} .$$

Damit erhalten wir schließlich für das mittlere Volumen bei T_C

$$\begin{aligned} \langle V \rangle_{T_C} &= \frac{4\pi}{3} \langle r^2 \rangle_{T_C}^{3/2} = \frac{4\pi a_0^3 3^{3/2}}{3} \left(\frac{k_B T_C}{\hbar\omega} \right)^{3/2} \\ \Rightarrow \left(\frac{k_B T_C}{\hbar\omega} \right)^{3/2} &= \frac{\langle V \rangle_{T_C}}{4\pi\sqrt{3}a_0^3} . \end{aligned}$$

Das setzen wir in Gleichung (7.44) [Seite 179] für $d = 3$ ein und erhalten

$$\begin{aligned} \tilde{N} &= \left(\frac{k_B T_C}{\hbar\omega} \right)^{3/2} \left(\frac{k_B T_C}{\hbar\omega} \right)^{3/2} \zeta(3) = \frac{V}{4\pi\sqrt{3}a_0^3} \left(\frac{k_B T_C}{\hbar\omega} \right)^{3/2} \zeta(3) \\ \tilde{n} &= \frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi\sqrt{3}} \left(\frac{k_B T_C}{2\pi a_0^2 \hbar\omega} \right)^{3/2} \zeta(3) = \frac{\sqrt{2\pi}}{2\sqrt{3}} \left(\frac{m\omega k_B T_C}{2\pi\hbar\omega} \right)^{3/2} \zeta(3) \\ &= \underbrace{\sqrt{\frac{\pi}{6}} \left(\frac{m k_B T_C}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}}_{\lambda_{T_C}^{-3}} \zeta(3) . \end{aligned}$$

²Das ist insofern verwunderlich, als die Potenz unabhängig von der Krümmung des Potentials ist.

 ÜBERGANGSTEMPERATUR FÜR BEC IN DER HARMONISCHEN FALLE

$$\tilde{n} = \underbrace{\zeta(3)}_{=0.8698} \sqrt{\frac{\pi}{6}} \lambda_1^{-3} T_C^{3/2} ;$$

$$\lambda_1^{-3} = \left(\frac{k_B m}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} .$$

Wir haben also doch dasselbe Potenzgesetz; lediglich mit einem geänderten Vorfaktor.

7.2.9 Warum gibt es BEC nur in Quantensystemen?

Der Grund ist die Ununterscheidbarkeit der Teilchen. Wir betrachten noch einmal den Fall diskreter Einteilchen-Energien ε_i für $i = 1, \dots, L$. Jedes Teilchen kann sich in einer der Einteilchen-Energien ε_i befinden. Die Gesamtenergie ist dann die Summe über die besetzten Einteilchen-Energien

$$E = \sum_{\nu=1}^N \varepsilon_{i_\nu} ,$$

hierbei gibt i_ν an, in welchem Einteilchen-Zustand sich das ν -te Teilchen befindet. Alternativ können wir die Energie aber auch als

$$E(\{n_i\}) = \sum_{i=1}^L \varepsilon_i n_i ,$$

schreiben, wobei n_i angibt, wie viele Teilchen den Zustand i besetzen. Diese Besetzungszahlen können die Werte $0, \dots, \infty$ annehmen, allerdings ist bei der (mikro-) kanonischen Gesamtheit die Bedingung für die Teilchenzahl zu erfüllen

$$\sum_{i=1}^L n_i = N .$$

Zu jeder Energie $E(\{n_i\})$, die durch die Besetzungszahlen gegeben ist, tragen

MULTIPLIZITÄT UNTERSCHIEDBARER TEILCHEN

$$M(\{n_i\}) = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

verschiedene Konfigurationen $\{i_\nu\}$ bei (Multinomial-Koeffizient). Das heißt, die Wahrscheinlichkeit, die Teilchen mit diesen Besetzungszahlen anzutreffen ist zusammen mit dem Boltzmann-Faktor

$$P(\{n_i\}) = \frac{1}{Z} \frac{N!}{\prod_i n_i!} e^{-\beta E(\{n_i\})} .$$

Um den wesentlichen Grund für oder gegen BEC zu verstehen, können wir den Boltzmann-Faktor vereinfachen. Wir ersetzen ihn durch eine Stufenfunktion: Alle Energien unterhalb $k_B T$ haben dann dieselbe Wahrscheinlichkeit und die oberhalb haben Wahrscheinlichkeit Null. Innerhalb des erlaubten Energiefensters sollen L Zustände liegen, die nun alle dieselbe Wahrscheinlichkeit $1/L$ haben. Die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Verteilung von Besetzungszahlen vereinfacht sich dann zu

$$P(\{n_i\}) = \frac{N!}{\prod_i n_i!} L^{-N} .$$

Wir gehen davon aus, dass die Anzahl der im Energiefenster $k_B T$ liegenden Zustände kleiner ist als die Zahl der Bosonen (nur dann tritt BEC auf). Die wahrscheinlichste Verteilung der Besetzungszahlen ist die Gleichverteilung mit

$$m := \frac{N}{L}$$

Teilchen pro Einteilchen-Niveau. Wir berechnen nun das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von der Gleichverteilung zu der, die im BEC vorliegt, nämlich

alle Teilchen im untersten Niveau

$$\begin{aligned}
 q &:= \frac{P(\text{gleichverteilt})}{P(\text{alle in einer Zelle})} = \frac{\frac{N!}{(m!)^L} L^{-N}}{\frac{N!}{N!(0)^{L-1}} L^{-N}} = \frac{N!}{(m!)^L} = \frac{N!}{\left(\left(\frac{N}{L}\right)!\right)^L} \\
 \ln(q) &\approx N \ln(N) - N - L \left(\frac{N}{L} \ln \left(\frac{N}{L} \right) - \frac{N}{L} \right) \\
 &= N \ln(N) - N - N \ln \left(\frac{N}{L} \right) + N \\
 &= N \ln(L) ; \\
 q &\approx e^{N \ln(L)} = L^N \gg 1 .
 \end{aligned}$$

Bei ununterscheidbaren Teilchen hingegen hat, wie wir das bereits diskutiert haben, jede Besetzungszahlenverteilung dieselbe apriori Wahrscheinlichkeitsdichte und somit ist

$$q = 1 .$$

Wir sehen also, dass im klassischen Fall unterscheidbarer Teilchen eine extrem starke Entropie-Kraft in Richtung Gleichverteilung vorliegt, die von den Boltzmannfaktoren nicht mehr überstimmt werden kann. Bei ununterscheidbaren Teilchen fehlt dieser Anteil des Entropie-Terms.

7.3 Hohlraum-Strahlung (Black-Body Radiation)

Wir betrachten als letzte Anwendung die Wärmestrahlung. Ein Beispiel für Wärmestrahlung ist die Infrarot-Strahlung durch einen gewöhnlichen Heizstrahler oder am Lagerfeuer. Neben dem Wärmetransport durch Konvektion gibt es eben auch noch die Wärmestrahlung. Eine Person in der Nähe der Heizquelle spürt die abgestrahlte Energie des Feuers, auch wenn die umgebende Luft sehr kalt ist. Wärmestrahlung wird erzeugt, wenn thermische Energie aus der Bewegung von Ladungsträgern im Material (Elektronen und Protonen) in elektromagnetische Strahlung umgewandelt wird. Das Sonnenlicht enthält elektromagnetische Strahlung die durch das extrem heiße Plasma der Sonne erzeugt wird. Klarerweise kommt diese Energie nicht per Konvektion auf die Erde.

Wikipedia Definition:

Ein schwarzer Körper (auch: schwarzer Strahler, Planck'scher Strahler) ist in der Physik ein idealisierter Körper, der auf ihn treffende elektromagnetische Strahlung bei jeder Wellenlänge vollständig absorbiert. Er ist zugleich

eine ideale thermische Strahlungsquelle, die elektromagnetische Strahlung mit einem charakteristischen, nur von der Temperatur abhängigen Spektrum aussendet, und dient als Grundlage für theoretische Betrachtungen sowie als Referenz für praktische Untersuchungen elektromagnetischer Strahlung. Der Begriff 'schwarzer Körper' wurde 1860 von Gustav Kirchhoff geprägt.

7.3.1 Modellsystem

Als Modellsystem betrachten wir eine leere Box, deren Wände Atome enthält, die sowohl für die thermische Energie (Temperatur) zuständig sind als auch für die Prozesse der Absorption und Emission von Photonen. Diese Photonen gehen in den Hohlraum der Box und bilden dort stehende elektromagnetische Wellen aus. Über die genauen Prozesse in der Wand brauchen wir uns hier keine Gedanken zu machen. Die Wände stellen für unser Modell lediglich ein Wärmebad und Photonenreservoir dar.

Für Photonen gibt es allerdings keine Teilchenzahlerhaltung (genauso wie für Phononen, Magnonen usw.). Wenn man ein System an ein Wärmebad an-koppelt, muss generell die Freie Energie bzgl. aller Parameter, die nicht durch die Randbedingungen festgelegt sind, minimal werden. Da im vorliegenden Fall auch N variabel ist, muss gelten

$$\left(\frac{\partial F(T, N, V)}{\partial N} \right) \Big|_{T, V} = 0 .$$

Andererseits ist die linke Seite per definitionem das chemischen Potential. Somit gilt im Fall, dass keine Teilchenzahlerhaltung vorliegt,

$$\begin{aligned} \mu &= 0 ; \\ F &= \Omega . \end{aligned}$$

Die Photonen im Hohlraum wechselwirken mit den Atomen in der Wand. Hierbei werden Photonen erzeugt und vernichtet und deren Energie ausgetauscht. Das führt dazu, dass sich ein thermisches Gleichgewicht einstellt, bei dem die Temperatur durch die Wand vorgegeben ist. Photonen (elektromagnetische Wellen, Lösungen der freien Maxwell-Gleichungen) beschreiben masselose Anregungen mit einer linearen Dispersion

$$\varepsilon(\vec{k}) = \hbar\omega(\vec{k}) = \hbar c k ,$$

wobei k der Betrag des Wellenzahlvektors \vec{k} ist. Der Hohlraum sei, wie in den vorherigen Beispielen, quaderförmig mit den Abmessungen (L_x, L_y, L_z) . Wir verwenden *offene Randbedingungen*. D.h. die Schwingungen werden nach $\sin(k_\alpha x_\alpha)$ entwickelt. Das führt zur Quantisierung der Wellenzahlen

$$k_\alpha = \frac{\pi}{L_\alpha} l_\alpha , \tag{7.45}$$

wobei $l_\alpha \in \mathcal{N}_0$. Zu beachten ist aber:

Den Zustand mit $\vec{k} = \vec{0}$ gibt es nicht, da er kein Schwingungsquant enthält. Somit gibt es auch keine Kondensation.

Die Verteilungsfunktion und die Zustandsdichte für Photonen entnehmen wir Gleichung (F.1) [Seite 208] im Anhang (F.2) [Seite 208].

Wir müssen nun noch berücksichtigen, dass wir nicht nur über alle k -Vektoren, sondern auch über zwei Polarisationsrichtungen summieren müssen, was einen zusätzlichen Faktor 2 liefert.

VERTEILUNGSFUNKTION UND ZUSTANDSDICHTE
(von Photonen in 3d)

$$\rho(\varepsilon) = C_{ph} \varepsilon^2 ; \quad (7.46)$$

$$F_\rho(\varepsilon) = \frac{C_{ph}}{3} \varepsilon^3 ; \quad (7.47)$$

$$C_{ph} = \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3} . \quad (7.48)$$

7.3.2 Großkanonisches Potential

Das großkanonische Potential kann mithilfe von Gleichung (6.11) [Seite 141] und Gleichung (6.14) [Seite 142] für **Bosonen** berechnet werden. Es ist noch zu berücksichtigen, dass wegen $\mu = 0$ die Fugazität den Wert $z = 1$ hat

$$\Omega(T, V) = - \int \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} F_\rho(\varepsilon) d\varepsilon .$$

Damit ist das großkanonische Potential

$$\begin{aligned} \Omega(T, V) &\stackrel{(7.47)}{=} - \frac{V}{3\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \varepsilon^4 \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \\ &\stackrel{(G.4)}{=} - \frac{V}{3\pi^2 (\hbar c)^3} (k_B T)^4 \zeta(4) \Gamma(4) . \end{aligned} \quad (7.49)$$

Mit $\zeta(4) = \pi^4/90$ und $\Gamma(4) = 6$ erhalten wir schließlich

$$\Omega(T, V) = - \frac{V \pi^2 (k_B T)^4}{45 (\hbar c)^3} .$$

GROSSKANONISCHES POTENTIAL

$$\Omega(T, V) = -V \frac{\alpha}{3} T^4 ; \quad (7.50)$$

$$\alpha := \frac{\pi^2 (k_B)^4}{15 (\hbar c)^3} ; \quad (\text{Stefan-Boltzmann Konstante}) . \quad (7.51)$$

7.3.3 Strahlungsdruck

Aus Gleichung (7.50) [\[Seite 186\]](#) lesen wir unmittelbar den Strahlungsdruck ab

STRAHLUNGSDRUCK

$$p = -\Omega/V = \frac{\alpha}{3} T^4 .$$

7.3.4 Entropie

Auch die Entropie ist aus dem großkanonischen Potential leicht zu ermitteln

$$S(T, V) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right) \Big|_V .$$

Sie genügt der Formel

ENTROPIE

$$S(T, V) = \frac{4\alpha}{3} VT^3$$

7.3.5 Spektrales Emissionsvermögen (Planck'sche Strahlungsformel)

Die Innere Energie des idealen Quantengases lautet gemäß Gleichung (6.12) [Seite 141]

$$U = \langle H \rangle = \int \varepsilon \rho(\varepsilon) \langle n_\varepsilon \rangle_{T,\mu} d\varepsilon .$$

Damit ist der Energieinhalt, der in den Photonen im Einteilchen-Energie Intervall $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ steckt, gleich dem Integranden. Das spektrale Emissionsvermögen ist diese mittlere Energie pro Volumeneinheit, also

$$S(\varepsilon) = \frac{1}{V} \rho(\varepsilon) \varepsilon \langle n_\varepsilon \rangle_{T,\mu} \quad (7.52)$$

Das Ergebnis ist leicht zu verstehen. Die Oszillator-Eigenmoden (Photonen) sind durch \vec{k} charakterisiert. Im thermischen Gleichgewicht gibt es hiervon $\langle n_{\varepsilon_{\vec{k}}} \rangle$ viele. Der Energieinhalt aller Photonen im Hohlraum, die diese Wellenzahl besitzen, ist also $\varepsilon_{\vec{k}} \langle n_{\varepsilon_{\vec{k}}} \rangle$. Das erklärt bereits die beiden letzten Faktoren von Gleichung (7.52) [Seite 187]. Beim spektralen Emissionsvermögen analysiert man nun nicht nach dem Wellenzahlvektor \vec{k} , sondern nach der Energie ε , der einzelnen Photonen, die den Hohlraum durch ein kleines Loch verlassen. Die Einteilchen-Zustandsdichte $\rho(\varepsilon)$ gibt an, wie viele \vec{k} -Eigenmoden zur Energie ε beitragen.

I Hinzu kommt nun noch der Faktor 2 der Polarisation.

Da die Energie $\varepsilon_{\vec{k}}$ nur vom Betrag abhängt, erhalten wir vom Volumen der Kugelschale den Faktor $k^2 \propto \varepsilon^2$. Damit ist das spektrale Emissionsvermögen, d.h. die mittlere Energie pro Volumeneinheit, die in Form von Quanten der Energie ε ausgesandt wird, zusammen mit der Zustandsdichte aus Gleichung (7.48) [Seite 185]

PLANCK'SCHE STRAHLUNGSFORMEL

$$S(\varepsilon, T) d\varepsilon = \frac{\varepsilon^3}{\pi^2 (\hbar c)^3} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon ; \quad (7.53)$$

$$S(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega .$$

Wir betrachten die beiden Grenzfälle $\hbar\omega \gg k_B T$ bzw. $\hbar\omega \ll k_B T$, die von historischer Bedeutung sind. Im ersten Fall erhalten wir

WIENSCHES STRAHLUNGSFORMEL
$S(\omega, T)d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\beta\hbar\omega} d\omega ; \quad \text{für } \hbar\omega \gg k_B T .$

und im zweiten

KLASSISCHE RAYLEIGHT-JEANS FORMEL
$S(\omega, T)d\omega = \frac{\omega^2 k_B T}{\pi^2 c^3} ; \quad \text{für } \hbar\omega \ll k_B T .$

7.3.6 Innere Energie und mittlere Teilchenzahl

Wir rechnen nun die Innere Energie tatsächlich aus. Dazu müssen wir lediglich die Planck'sche Strahlungsformel Gleichung (7.53) [Seite 187] über ε integrieren

$$U = \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \varepsilon^4 \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} .$$

Das ist wieder dasselbe Integral wie beim großkanonischen Potential in Gleichung (7.49) [Seite 185]. Der Ausdruck hier unterscheidet sich nur um einen Faktor (-3). Wir haben also

INNERE ENERGIE
$U = -3\Omega = V\alpha T^4 ; \quad \text{(Stefan-Boltzmann Gesetz) .}$

Mittlere Teilchenzahl

Schließlich ist die mittlere Teilchenzahl gemäß Gleichung (6.13) [\[Seite 141\]](#)

$$\begin{aligned}
 \langle N \rangle &= \int \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &\stackrel{(G.4)}{=} C_{ph} \int \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \varepsilon^3 \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \\
 &= C_{ph} (k_B T)^3 \zeta(3) \Gamma(3) \\
 &\stackrel{(7.48)}{=} \frac{V}{\pi^2} \frac{2}{(\hbar c)^3} (k_B T)^3 \zeta(3) .
 \end{aligned}$$

MITTLERE TEILCHENZAHL <i>(von Photonen)</i>
$\langle N \rangle = V \frac{2 \zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 .$

Setzen wir die Zahlenwerte und $\zeta(3) = 1.20$ ein, dann finden wir bei Zimmertemperatur in einem 1cm^3

$$\langle N \rangle \approx 5 \cdot 10^8 .$$

Anhang A

Ehrenfestmodell

A.1 Stationäre Verteilung

Wir wollen hier die Stationäre Verteilung des Ehrenfest-Modells bestimmen, für das die folgende Differenzen-Differentialgleichung abgeleitet werden soll.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m) &= P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m) [(\lambda_2 - \lambda_1)m - \lambda_2 N] \\ &+ P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m + 1) \lambda_1(m + 1) \\ &+ P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m - 1) \lambda_2[N - (m - 1)] . \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Dazu führen wir das folgende erzeugende Funktional ein

$$\Phi(x, t) = \sum_{m=0}^N P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m) x^m .$$

Als nächstes werden wir die Differenzen-Differentialgleichung in eine partielle Differentialgleichung für $\Phi(x, t)$ umwandeln. Dazu multiplizieren wir eq:app:ef:1 mit x^m und summieren über m . Die linke Seite ergibt, wenn wir Summe und Ableitung vertauschen,

$$\frac{d}{dt} \sum_{m=0}^N P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m) x^m = \frac{\partial}{\partial t} \Phi(x, t) .$$

Im letzten Schritt haben wir berücksichtigt, dass $\Phi(x, t)$ eine Funktion mit zwei Variablen ist, und wir deshalb nun eine partielle Ableitung haben. Die-

selben Operationen auf die rechte Seite angewandt ergeben

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Phi(x, t) &= (\lambda_2 - \lambda_1) \underbrace{\sum_{m=0}^N P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m) x^m m}_{=x \frac{\partial}{\partial x} \Phi(x, t)} - \lambda_2 N \underbrace{\sum_{m=0}^N P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m) x^m}_{=\Phi(x, t)} \\ &+ \lambda_1 \sum_{m=0}^{N-1} P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m+1) x^m (m+1) + \lambda_2 N \sum_{m=1}^N P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m-1) x^m \\ &- \lambda_2 \sum_{m=1}^N P(\mathcal{N}_1^{(t)} = m-1) x^m (m-1). \end{aligned}$$

Wir haben ausgenutzt, dass $P(\mathcal{N}_1^{(t)} = 0) = 0$ und $P(\mathcal{N}_1^{(t)} = N+1) = 0$ ist. Diese Gleichung formen wir weiter um.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Phi(x, t) &= (\lambda_2 - \lambda_1) x \frac{\partial}{\partial x} \Phi(x, t) - \lambda_2 N \Phi(x, t) \\ &+ \lambda_1 \sum_{n=1}^N P(\mathcal{N}_1^{(t)} = n) x^{n-1} n \\ &+ \lambda_2 N \sum_{n=0}^{N-1} P(\mathcal{N}_1^{(t)} = n) x^{n+1} - \lambda_2 \sum_{n=0}^{N-1} P(\mathcal{N}_1^{(t)} = n) x^{n+1} n. \end{aligned}$$

Die Summe im dritten Term können wir wegen des Faktors n bei $n = 0$ loslaufen lassen. Die Summen der letzten beiden Terme können wir jeweils bis $n = N$ erstrecken, da die Zusatzterme sich gegenseitig kompensieren.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Phi(x, t) &= (\lambda_2 - \lambda_1) x \frac{\partial}{\partial x} \Phi(x, t) - \lambda_2 N \Phi(x, t) \\ &+ \lambda_1 \underbrace{\sum_{n=0}^N P(\mathcal{N}_1^{(t)} = n) x^{n-1} n}_{\frac{\partial}{\partial x} \Phi(x, t)} \\ &+ \lambda_2 N \underbrace{\sum_{n=0}^N P(\mathcal{N}_1^{(t)} = n) x^{n+1}}_{=x \Phi(x, t)} - \lambda_2 \underbrace{\sum_{n=0}^N P(\mathcal{N}_1^{(t)} = n) x^{n+1} n}_{=x^2 \frac{\partial}{\partial x} \Phi(x, t)}; \\ \frac{\partial}{\partial t} \Phi(x, t) &= (\lambda_2 - \lambda_1) x \frac{\partial}{\partial x} \Phi(x, t) - \lambda_2 N \Phi(x, t) + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial x} \Phi(x, t) + \lambda_2 N x \Phi(x, t) - \lambda_2 x^2 \frac{\partial}{\partial x} \Phi(x, t) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \Phi(x, t) \left((\lambda_2 - \lambda_1) x + \lambda_1 - \lambda_2 x^2 \right) + \Phi(x, t) \left(-\lambda_2 N + \lambda_2 N x \right) \\ &= -\lambda_2 \frac{\partial}{\partial x} \Phi(x, t) \left(x^2 - \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right) x - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) \lambda_2 N \Phi(x, t) \left(x - 1 \right). \end{aligned}$$

Wir definieren nun $\tau = \lambda_2 t$ und $q = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ und erhalten damit

$$\frac{d}{d\tau} \Phi(x, \tau) = -\Phi'(x, \tau) \left(x^2 - (1 - q)x - q \right) + N\Phi(x, \tau) \left(x - 1 \right).$$

Weiter gilt

$$\begin{aligned} x^2 - (1 - q)x - q &= (x - 1)(x + q) \\ \frac{d}{d\tau} \Phi(x, \tau) &= \left(-(x + q) \Phi'(x, \tau) + N\Phi(x, \tau) \right) (x - 1). \end{aligned}$$

Die stationäre Lösung $\frac{\partial}{\partial t} \Phi(x, t) = 0$ ergibt also

$$\begin{aligned} \Phi'(x, \tau = \infty) (x + q) &= N\Phi(x, \infty) \\ \Phi(x, \tau = \infty) &= c(x + q)^N \end{aligned}$$

Mit der richtigen Normierung, $\Phi(1, t) = 1$, erhalten wir schließlich

$$\begin{aligned} \Phi(x, \infty) &= (1 + q)^{-N} (x + q)^N \\ &= \left(\frac{1}{1 + q} x + \frac{q}{1 + q} \right)^N = \left(\frac{1}{1 + q} x + 1 - \frac{1}{1 + q} \right)^N. \end{aligned}$$

Wir erinnern uns an das erzeugende Funktional der Binomial-Verteilung

$$P(n|N, q_1, q_2) \longrightarrow \Phi_b(x) = (1 - q_1 + q_1 x)^N.$$

Offensichtlich entspricht $q_1 = \frac{1}{1+q} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2}$. Wir haben oben hergeleitet, dass $\lambda_\alpha = c/V_\alpha$ ist. daraus folgt

$$\begin{aligned} q_1 &= \frac{\frac{1}{V_2}}{\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}} = \frac{V_1}{V} \\ q_2 &= \frac{V_2}{V}, \end{aligned}$$

und damit ist die gesuchte stationäre Verteilung

$$P(\mathcal{N}_1^{(t \rightarrow \infty)} = n) = \binom{N}{n} q_1^n q_2^{N-n}.$$

A.2 Mittlere Zeit bis zum Gleichgewicht

Wir wollen hier die Gleichung (1.5) [Seite 13] zur Bestimmung der mittleren Zeit, bis das System im Ehrenfestmodell das Gleichgewicht erreicht, lösen. Die zu lösende Gleichung lautet

$$D_n = \frac{n}{N} D_{n-1} + \left(1 - \frac{n}{N}\right) D_{n+1} + 1.$$

Wir gehen davon aus, dass N gerade ist und verwenden stattdessen $N = 2N'$

$$D_n = D_{n+1} - \frac{n}{2N'} \left(D_{n+1} - D_{n-1} \right) + 1. \quad (\text{A.2})$$

Die Taylorentwicklung von $D_{n\pm 1}$ um n liefert

$$\begin{aligned} D_n &= D_n + D'_n + \frac{1}{2}D''_n - \frac{n}{N'}D'_n + 1 \\ 0 &= D''_n + 2\left(1 - \frac{n}{N'}\right)D'_n + 2. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Mit $G := D'$ haben wir die lineare inhomogene DGL erster Ordnung

$$G'_n + 2\left(1 - \frac{n}{N'}\right)G_n = -2 \quad (\text{A.4})$$

zu lösen. Wir betrachten zunächst die homogene DGL

$$\begin{aligned} G' &= -2\left(1 - \frac{n}{N'}\right)G \\ \frac{dG}{G} &= 2\frac{n - N'}{N'} dn \\ \ln(G) &= c + \frac{(n - N')^2}{N'} \\ G &= ge^{\frac{(n - N')^2}{N'}}. \end{aligned}$$

Für die inhomogene DGL lassen wir auch g von n abhängen und erhalten dann für die Gleichung (A.4) [\[Seite 193\]](#)

$$\begin{aligned} G' &= G\frac{2(n - N')}{N'} + g'e^{\frac{(n - N')^2}{N'}} \\ G' + \frac{2(N' - n)}{N'}G &= -2 \quad \Rightarrow \quad g' = -2e^{-\frac{(N' - n)^2}{N'}} \\ g &= a - 2 \int_{-\infty}^n e^{-\frac{(N' - t)^2}{N'}} dt. \end{aligned}$$

Mit der Substitution

$$\begin{aligned} \frac{(N' - t)^2}{N'} &=: z^2; \\ N' - t &= \sqrt{N'}z; \\ dt &= -\sqrt{N'}dz \end{aligned}$$

folgt

$$\begin{aligned} g &= a + 2\sqrt{N'} \int_{-\infty}^{\frac{N'-n}{\sqrt{N'}}} e^{-z^2} dz = \tilde{a} + 2\sqrt{N'} \int_0^{\frac{N'-n}{\sqrt{N'}}} e^{-z^2} dz \\ &= \tilde{a} + \sqrt{N'\pi} \Phi\left(\frac{N'-n}{\sqrt{N'}}\right). \end{aligned}$$

Damit gilt für die Ausgangsgröße

$$D'_n = G_n = \left(\tilde{a} + \sqrt{N'\pi} \Phi\left(\frac{N'-n}{\sqrt{N'}}\right) \right) e^{\frac{(N'-n)^2}{N'}}.$$

Wir sind eigentlich an $n = 0$ interessiert. Hierfür lautet die Gleichung (A.2) [\[Seite 193\]](#)

$$\begin{aligned} D_0 &= D_1 + 1 \\ D_1 - D_0 &= -1 \\ D'_0 &= -1. \end{aligned}$$

Mit dieser Anfangsbedingung bestimmen wir den Parameter \tilde{a}

$$\begin{aligned} D'_0 &= \left(\tilde{a} + \sqrt{N'\pi} \Phi(\sqrt{N'}) \right) e^{N'} = -1 \\ \tilde{a} &= -\sqrt{N'\pi} \Phi(\sqrt{N'}) - e^{-N'}. \end{aligned}$$

Damit wird aus der Dgl

$$\begin{aligned} D'_n &= - \left[e^{\frac{(N'-n)^2}{N'} - N'} + \sqrt{N'\pi} \left(\Phi(\sqrt{N'}) - \Phi\left(\frac{N'-n}{\sqrt{N'}}\right) \right) e^{\frac{(N'-n)^2}{N'}} \right] \\ D_n &= C + \int_0^n D'_z dz \\ D_{N'} = 0 &\Rightarrow C = - \int_0^{N'} D'_z dz \\ D_n &= - \int_n^{N'} D'_z dz. \end{aligned}$$

Die gesuchte mittlere Laufzeit ist also

$$D_0 = \int_0^{N'} \left(e^{\frac{(N'-t)^2}{N'} - N'} + \sqrt{N'\pi} \left(\Phi(\sqrt{N'}) - \Phi\left(\frac{N'-t}{\sqrt{N'}}\right) \right) e^{\frac{(N'-t)^2}{N'}} \right) dt.$$

Wir verwenden wieder die Substitution:

$$\frac{(N' - t)^2}{N'} = z^2; \quad N' - t = \sqrt{N'}z; \quad dt = -\sqrt{N'}dz$$

und erhalten

$$D_0 = \sqrt{N'} \int_0^{\sqrt{N'}} \left(e^{z^2 - N'} + \sqrt{N'}\pi \left(\Phi(\sqrt{N'}) - \Phi(z) \right) e^{z^2} \right) dz .$$

Der erste Summand liefert mit der Substitution $z = t\sqrt{N'}$

$$\begin{aligned} D_0^{(1)} &= \sqrt{N'} \int_0^{\sqrt{N'}} e^{z^2 - N'} dz = N' \int_0^1 e^{-N'(1-t^2)} dt \\ &= \sqrt{N'} \text{Dawson}F(\sqrt{N'}) \xrightarrow{N' \rightarrow \infty} \frac{1}{2} . \end{aligned}$$

Die anderen Summanden sind

$$\begin{aligned} D_0^{(2)} &= N' \sqrt{\pi} \int_0^{\sqrt{N'}} e^{z^2} \left(\Phi(\sqrt{N'}) - \Phi(z) \right) dz \\ &= N' \sqrt{\pi} \int_0^{\sqrt{N'}} e^{z^2} \left(\left(\Phi(\sqrt{N'}) - 1 \right) - \left(\Phi(z) - 1 \right) \right) dz \\ &= -2N' \int_0^{\sqrt{N'}} e^{z^2} \left(\int_{\sqrt{N'}}^{\infty} e^{-x^2} dx - \int_z^{\infty} e^{-x^2} dx \right) dz \\ &= -2N' \int_0^{\sqrt{N'}} e^{z^2} \left(\int_0^{\infty} e^{-(t+\sqrt{N'})^2} dt - \int_0^{\infty} e^{-(t+z)^2} dt \right) dz . \quad (\text{A.5}) \end{aligned}$$

Der erste Term liefert

$$\begin{aligned} T_1 &:= -2N' \int_0^{\sqrt{N'}} e^{z^2} \int_0^{\infty} e^{-(t+\sqrt{N'})^2} dt dz = -2N' \left(\int_0^{\sqrt{N'}} e^{z^2 - N'} dz \right) \left(\int_0^{\infty} e^{-t^2 - 2t\sqrt{N'}} dt \right) \\ &= -2N' \left(\sqrt{N'} \int_0^1 e^{-N'(1-x^2)} dx \right) \left(\int_0^{\infty} e^{-t^2 - 2t\sqrt{N'}} dt \right) \\ &= -2 \left(N' \int_0^1 e^{-N'(1-x^2)} dx \right) \left(\sqrt{N'} \int_0^{\infty} e^{-t^2 - 2t\sqrt{N'}} dt \right) \\ &= -2 \underbrace{\left(\sqrt{N'} \text{Dawson}(\sqrt{N'}) \right)}_{\rightarrow 1/2} \underbrace{\left(e^{N'} \sqrt{N'} \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1 - \Phi(\sqrt{N'})) \right)}_{\rightarrow 1/2} \xrightarrow{N' \rightarrow \infty} -\frac{1}{2} \end{aligned}$$

Der zweite Term in Gleichung (A.5) [Seite 195] liefert

$$\begin{aligned}
 T_2 &:= 2N' \int_0^{\sqrt{N'}} e^{z^2} \int_0^\infty e^{-(t+z)^2} dt dz = 2N' \int_0^{\sqrt{N'}} \int_0^\infty e^{-t^2-2tz} dt dz \\
 &= 2N' \int_0^\infty dt e^{-t^2} \int_0^{\sqrt{N'}} e^{-2tz} dz = 2N' \int_0^\infty dt e^{-t^2} \frac{1 - e^{-2t\sqrt{N'}}}{2t} \\
 &= N' \int_0^\infty e^{-\frac{t^2}{N'}} \frac{1 - e^{-2t}}{t} dt .
 \end{aligned}$$

Wir spalten dieses Integral auf in zwei Teile auf, um die Divergenz unter Kontrolle zu bekommen

$$T_2 = N' \left(\int_0^\xi e^{-\frac{t^2}{N'}} \frac{1 - e^{-2t}}{t} dt + \int_\xi^\infty e^{-\frac{t^2}{N'}} \frac{1 - e^{-2t}}{t} dt \right) .$$

Wir wählen $1 \ll \xi \ll \sqrt{N'}$, so dass wir im ersten Integral $t^2/N' \ll 1$ haben und somit liefert das erste Integral

$$\begin{aligned}
 \int_0^\xi e^{-\frac{t^2}{N'}} \frac{1 - e^{-2t}}{t} dt &= \int_0^\xi \frac{1 - e^{-2t}}{t} dt \\
 &= \gamma + \ln(2\xi) + \underbrace{\Gamma(0, 2\xi)}_{\ll 1 \text{ (da } \xi \gg 1)} .
 \end{aligned}$$

Hierbei ist $\gamma = 0.5771$ die Euler-Konstante und $\Gamma(\nu, x)$ ist die unvollständige Gamma-Funktion. Das zweite Integral liefert entsprechend

$$\begin{aligned}
 \int_\xi^\infty e^{-\frac{t^2}{N'}} \frac{1}{t} dt &= \frac{1}{2} \int_{\frac{\xi^2}{N'}}^\infty \frac{e^{-z}}{z} dz \\
 &= \frac{1}{2} \Gamma\left(0, \frac{\xi^2}{N'}\right) \\
 &= -\frac{1}{2} (\gamma + \ln(\xi^2/N')) \\
 &= -\frac{\gamma}{2} - \ln(\xi) + \frac{1}{2} \ln(N') .
 \end{aligned}$$

Damit haben wir

$$T_2 = N' \left(\frac{\gamma}{2} + \ln(2) + \frac{1}{2} \ln(N') , \right)$$

und das Endergebnis lautet

$$\begin{aligned}
 D_0 &= D_0^1 + T_1 + T_2 \\
 &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + N' \left(\frac{\gamma}{2} + \ln(2) + \frac{1}{2} \ln(N') \right) \\
 &= N' \left(\frac{\gamma}{2} + \ln(2) + \frac{1}{2} \ln(N') \right) \\
 &= \frac{N}{2} \left(\frac{\gamma}{2} + \ln(2) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{N}{2}\right) \right) \\
 &= \frac{N}{4} \left(\underbrace{\gamma + \ln(2)}_{1.27} + \ln(N) \right).
 \end{aligned}$$

Nun ist ja N makroskopisch und wir erhalten schließlich das einfache Ergebnis

$$D_0 = \frac{N}{4} \ln(N).$$

Das $N \ln(N)$ -Verhalten kann mit einer groben, aber sehr einfachen und anschaulichen Abschätzung ebenfalls erhalten. Die mittlere Zahl der Schritte, die nötig ist um von $N_1 = 0$ nach $N_1 = N'$ mit t rw-Schritten zu gelangen, sei $n(t)$. Die Änderungsrate entspricht grob der Driftgeschwindigkeit, also $P_r - P_l = (1 - \frac{n}{2N'}) - \frac{n}{2N'} = 1 - \frac{n}{N'}$. Also gilt

$$\begin{aligned}
 \dot{n} &= 1 - \frac{n}{N'} \\
 \frac{dn}{1 - \frac{n}{N'}} &= dt \\
 n(t=0) &= 0 \\
 t &= -N'(\ln(1 - \frac{n}{N'})) = N'(\ln(N') - \ln(N' - n)).
 \end{aligned}$$

Die Zeit bis zu $n = N' - 1$ ist demnach $t = N' \ln(N')$.

Anhang B

Sattelpunktsnäherung für $\Gamma(x)$

$$\begin{aligned}\Gamma(x) &= \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt \\ &= \int_0^{\infty} e^{-t+(x-1)\ln(t)} dt .\end{aligned}$$

Wir entwickeln das Argument Φ der Exponentialfunktion um ihr Maximum

$$\begin{aligned}\Phi &= -t + (x-1)\ln(t) \\ \frac{d\Phi}{dt} &= -1 + \frac{x-1}{t} = 0 ; \Rightarrow t^* = x-1 \\ \Phi(t^*) &= -t^* + (x-1)\ln(t^*) = (x-1)\ln(x-1) - (x-1) \\ \left. \frac{d^2\Phi}{dt^2} \right|_{t^*} &= -\frac{x-1}{(t^*)^2} = -\frac{1}{x-1} \\ e^{\Phi} &\approx e^{\Phi^*} e^{-\frac{1}{2(x-1)}(t-t^*)^2} \\ \Gamma(x) &\approx e^{\Phi^*} \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2(x-1)}(t-t^*)^2} dt \\ &\approx (x-1)^{(x-1)} e^{-x+1} \sqrt{2\pi(x-1)} \\ &\approx (x-1)^{(x-1/2)} e^{-(x+1)} \sqrt{2\pi} \\ N! = \Gamma(N+1) &\approx N^{(N+1/2)} e^{-N} \sqrt{2\pi} .\end{aligned}$$

Anhang C

Volumen einer d -dimensionalen Kugel

Das Volumen einer d -dimensionalen Kugel mit Radius R erhält man aus

$$\begin{aligned} V_d(R) &= \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \theta(x^2 \leq R^2) d^d x = \Omega_d \int_0^R r^d \frac{dr}{r} \\ &= \Omega_d \frac{R^d}{d} . \end{aligned}$$

Den d -dimensionalen Raumwinkel Ω_d berechnen wir mit dem d -dimensionalen Gauss-Integral. Einerseits gilt

$$I_d := \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\vec{x}^2} d^d x = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right)^d = \pi^{d/2} .$$

Andererseits können wir das Integral aber auch über Kugelkoordinaten berechnen

$$I_d = \Omega_d \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^d \frac{dr}{r}$$

Substitution $r = \sqrt{t}$ führt zu

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \Omega_d \underbrace{\int_0^\infty e^{-t} t^{d/2} \frac{dt}{t}}_{\Gamma(\frac{d}{2})} \\
 &= \frac{\Gamma(\frac{d}{2})}{2} \Omega_d \\
 \Omega_d &= \frac{2 \pi^{\frac{d}{2}}}{\Gamma(\frac{d}{2})} \\
 V_d(R) &= R^d \frac{2\pi^{\frac{d}{2}}}{d \Gamma(\frac{d}{2})} = R^d \frac{\pi^{\frac{d}{2}}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)}
 \end{aligned}$$

Die Ergebnisse sind also

VOLUMEN UND RAUMWINKEL EINER d -DIMENSIONALEN KUGEL	
$\Omega_d = \frac{2 \pi^{\frac{d}{2}}}{\Gamma(\frac{d}{2})} ;$	(C.1)
$V_d(R) = R^d \frac{\pi^{\frac{d}{2}}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} ;$	(C.2)
$= R^d \frac{\pi^{\frac{d}{2}}}{(\frac{d}{2})!} ;$	(für gerades d) . (C.3)

Anhang D

Konsequenz nicht kommutierender Operatoren bei Ableitungen von Zustandssummen

Zustandssummen werden häufig als erzeugende Funktionale zur Berechnung von Erwartungswerten verwendet. Wir zeigen hier, dass das auch bei nicht kommutierenden Operatoren funktioniert.

Wir betrachten den allgemeinen Fall einer Zustandssumme der Form

$$F(\lambda) := \text{tr} \left\{ e^{\alpha(\hat{A} + \lambda \hat{B})} \right\} .$$

Hiervon wollen wir die Ableitung nach λ bestimmen. Da die Operatoren i.d.R. nicht vertauschen kann die Exponentialfunktion nicht faktorisiert werden. Es gilt vielmehr

$$e^{\alpha(\hat{A} + \lambda \hat{B})} = e^{\alpha \hat{A}} e^{\alpha \lambda \hat{B}} + O(\alpha^2 \lambda [\hat{A}, \hat{B}]) . \quad (\text{D.1})$$

Wir benötigen aber die Faktorisierung, um die Ableitung berechnen zu können. Es gilt wegen Gleichung (D.1) [\[Seite 201\]](#)

$$e^{\alpha(\hat{A} + \lambda \hat{B})} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left(e^{\epsilon \hat{A}} e^{\epsilon \lambda \hat{B}} \right)^M ;$$
$$\epsilon := \frac{\alpha}{M} .$$

Also gilt für die Zustandssumme

$$F(\lambda) = \lim_{M \rightarrow \infty} \text{tr} \left\{ \left(e^{\epsilon \hat{A}} e^{\epsilon \lambda \hat{B}} \right)^M \right\} = \lim_{M \rightarrow \infty} \text{tr} \left\{ \prod_{k=1}^M e^{\epsilon \hat{A}} e^{\epsilon \lambda \hat{B}} \right\} .$$

Wenn wir nach λ ableiten führt die Produktregel dazu, dass wir der Reihe nach die einzelnen Faktoren abzuleiten haben. Mit der Definition $\prod_{k=1}^0 = 1$ können wir die Ableitung wie folgt durchführen

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} F(\lambda) &= \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{l=1}^M \text{tr} \left\{ \left[\prod_{k=1}^{l-1} e^{\epsilon \hat{A}} e^{\epsilon \lambda \hat{B}} \right] \left[\frac{d}{d\lambda} e^{\epsilon \hat{A}} e^{\epsilon \lambda \hat{B}} \right] \left[\prod_{k=l+1}^M e^{\epsilon \hat{A}} e^{\epsilon \lambda \hat{B}} \right] \right\} \\ &= \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{l=1}^M \text{tr} \left\{ \left[\prod_{k=1}^{l-1} e^{\epsilon \hat{A}} e^{\epsilon \lambda \hat{B}} \right] \left[e^{\epsilon \hat{A}} e^{\epsilon \lambda \hat{B}} \epsilon \hat{B} \right] \left[\prod_{k=l+1}^M e^{\epsilon \hat{A}} e^{\epsilon \lambda \hat{B}} \right] \right\} \\ &= \epsilon \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{l=1}^M \text{tr} \left\{ \prod_{k=1}^l e^{\epsilon \hat{A}} e^{\epsilon \lambda \hat{B}} \left[\hat{B} \right] \prod_{k=l+1}^M e^{\epsilon \hat{A}} e^{\epsilon \lambda \hat{B}} \right\}. \end{aligned}$$

Wegen der Invarianz der Spur gegen zyklisches Vertauschen der Faktoren erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} F(\lambda) &= \epsilon \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{l=1}^M \text{tr} \left\{ \hat{B} \left(e^{\epsilon \hat{A}} e^{\epsilon \lambda \hat{B}} \right)^M \right\} \\ &= \epsilon \underbrace{\sum_{l=1}^M}_{= \frac{\alpha}{M} M = \alpha} \text{tr} \left\{ \hat{B} e^{\alpha(\hat{A} + \lambda \hat{B})} \right\}. \end{aligned}$$

Also sehen wir bestätigt, dass wir die Ableitung, wie oben vermutet, verwenden dürfen, auch wenn die beteiligten Operatoren nicht miteinander kommutieren.

ABLEITUNG DER ZUSTANDSSUMME
$\frac{d}{d\lambda} F(\lambda) = \alpha \text{tr} \left\{ \hat{B} e^{\alpha(\hat{A} + \lambda \hat{B})} \right\}.$

Bei der zweifachen Ableitung nach λ geht das nicht mehr so einfach. Dann erhält man zweitabhängige Korrelationsfunktionen.

Anhang E

Umwandlung von Summen in Integrale

Wir wollen hier eine andere Begründung für die Umwandlung von Summen in Integrale vorstellen. Bei den Summen handelt es sich um d -dimensionale Summen über k -Punkte eines kubischen Gitters mit

$$\left(\vec{k}_{\vec{l}}\right)_{\alpha} = \frac{2\pi l_{\alpha}}{L}$$
$$S = \sum_{\vec{l}} f(\vec{k}_{\vec{l}}) .$$

Wir wollen diese Summe in folgender Form verallgemeinern

$$S = \underbrace{\sum_{l_1=N_{1,a}}^{N_{1,b}} \dots \sum_{l_d=N_{d,a}}^{N_{d,b}}}_{:=\sum_{\vec{l}}} f(\vec{x}_{\vec{l}}) ;$$
$$\vec{x}_{\vec{l}} := (\delta_1 l_1, \dots, \delta_d l_d)^T ;$$
$$\delta_i \ll 1 .$$

Die Vektoren $\vec{x}_{\vec{l}}$, über die summiert wird, decken einen Hyperkubus ab, dessen i -te Kante von $\delta_i N_{i,a}$ bis $\delta_i N_{i,b}$ geht. Stattdessen betrachten wir nun ein Integral über einen Hyperkubus, mit leicht modifizierten Kanten. Die i -te Kante soll nun von $\delta_i(N_{i,a} - 1/2)$ bis $\delta_i(N_{i,b} + 1/2)$ reichen. Dieser Kubus ist aufgebaut aus Einheitszellen der Größe

$$\Delta V := \prod_{i=1}^d \delta_i .$$

Das Integral soll lauten

$$I := \frac{1}{\Delta V} \int_{\delta_1(N_{1,a}-1/2)}^{\delta_1(N_{1,b}+1/2)} \cdots \int_{\delta_d(N_{d,a}-1/2)}^{\delta_d(N_{d,b}+1/2)} f(\vec{x}) d^d x .$$

Wir unterteilen nun das Integrationsvolumen in Teilvolumina der Größe ΔV , deren Zentren gerade die Punkte $\vec{x}_{\vec{l}}$ sind, also

$$I = \frac{1}{\Delta V} \sum_{\vec{l}} \int_{-\delta_1/2}^{\delta_1/2} \cdots \int_{-\delta_d/2}^{\delta_d/2} f(\vec{x}_{\vec{l}} + \vec{x}) d^d x .$$

Als nächstes entwickeln wir den Integranden um $\vec{x}_{\vec{l}}$ herum bis zur 2. Ordnung. Der Beitrag erster Ordnung verschwindet hierbei, da Integrale vom Typ

$$\int_{-\delta/2}^{+\delta/2} x dx = 0$$

vorkommen. Die Reihenentwicklung liefert dann

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{\Delta V} \sum_{\vec{l}} f(\vec{x}_{\vec{l}}) \overbrace{\int_{-\delta_1/2}^{\delta_1/2} \cdots \int_{-\delta_d/2}^{\delta_d/2} d^d x}^{\Delta V} \\ &+ \frac{1}{\Delta V} \sum_{\vec{l}} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 f(\vec{x})}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{\vec{x}=\vec{x}_{\vec{l}}} \underbrace{\int_{-\delta_1/2}^{\delta_1/2} \cdots \int_{-\delta_d/2}^{\delta_d/2} x_i x_j d^d x}_{\delta_{ij} \cdot J} . \end{aligned}$$

Das Integral J liefert

$$\begin{aligned} \int_{-\delta_1/2}^{\delta_1/2} \cdots \int_{-\delta_d/2}^{\delta_d/2} x_i^2 d^d x &= \left(\prod_{l \neq i} \delta_l \right) \int_{-\delta_i/2}^{+\delta_i/2} x_i^2 dx_i = \prod_{l \neq i} \delta_l \cdot \frac{2 (\delta_i/2)^3}{3} = \Delta V \frac{\delta_i^2}{12} \\ I &= \sum_{\vec{l}} f(\vec{x}_{\vec{l}}) + \frac{1}{12} \sum_{\vec{l}} \left(\sum_{i=1}^d \delta_i^2 \frac{\partial^2 f(\vec{x})}{\partial x_i^2} \Big|_{\vec{x}=\vec{x}_{\vec{l}}} \right) . \end{aligned}$$

Die Summe über die zweiten Ableitungen kann auch wieder über ein ähnliches Integral abgeschätzt werden. Für die kleinen Größen definieren wir

$$\delta_i = c_i \cdot \delta ,$$

wobei $c_i = O(1)$ und $\delta \ll 1$. Dann sehen wir, dass der relative Fehler der Summenformel von der Ordnung $O(\delta^2)$ ist, vorausgesetzt, die zweiten Ableitungen divergieren nicht. Damit haben wir

SUMMENFORMEL

$$\sum_{\vec{l}} f(\vec{x}_l) = \frac{1}{\Delta V} \int_{\delta_1(N_{1,a}-1/2)}^{\delta_1(N_{1,b}+1/2)} \cdots \int_{\delta_d(N_{d,a}-1/2)}^{\delta_d(N_{d,b}+1/2)} f(\vec{x}) d^d x \cdot \left(1 + O(\delta^2)\right). \quad (\text{E.1})$$

Diskrete Werte mit $l_i \in \mathbb{Z}$:

Wenn der Hyperkubus der diskreten Werte l_i die Kanten $-\infty$ bis $+\infty$ hat, dann erstreckt sich das Integral über den gesamten \mathbb{R}^d , also

SUMMENFORMEL IM \mathbb{Z}^d

$$\sum_{\vec{l}} f(\vec{x}_l) = \frac{1}{\Delta V} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{x}) d^d x \cdot \left(1 + O(\delta^2)\right). \quad (\text{E.2})$$

Diskrete Werte mit $l_i \in \mathbb{N}_0$:

Wenn der Hyperkubus der diskreten Werte l_i die Kanten 0 bis $+\infty$ hat, dann erstreckt sich das Integral zur Koordinate i eigentlich von $-\delta_i/2$ bis ∞ . Falls aber ein relativer Fehler der Ordnung $O(\delta)$ akzeptabel ist, kann man auch das Integrationsintervall $(0, \infty)$ wählen, denn

$$\begin{aligned} \int_{-\delta/2}^{\infty} f(x) dx &= \int_{-\delta/2}^0 f(x) dx + \int_0^{\infty} f(x) dx \\ &= f(0) \frac{\delta}{2} + \int_0^{\infty} f(x) dx + O(\delta^2). \end{aligned}$$

Der erste Term führt somit zu einer Näherung der Ordnung $O(\delta)$. Mit dieser Genauigkeit lautet die Summenformel dann

SUMMENFORMEL IM \mathbb{N}_0^d

$$\sum_{\vec{l}} f(\vec{x}_l) = \frac{1}{\Delta V} \int_0^\infty \dots \int_0^\infty f(\vec{x}) d^d x \cdot \left(1 + O(\delta)\right). \quad (\text{E.3})$$

Man erhält dasselbe Ergebnis, wenn die diskreten Werte bei $l_i = 1$ beginnen.

Anhang F

Zustandsdichten

F.1 Quadratische Dispersion

Wir wollen hier die Zustandsdichte freier nicht-relativistischer Teilchen in d Dimensionen bestimmen. Der einfachste Weg geht über die Verteilungsfunktion. Inklusive der Spinentartung M_S lautet die Verteilungsfunktion

$$\begin{aligned} F_d(E) &:= M_S \sum_{\vec{l}} \theta \left[\frac{\hbar^2 \vec{k}^2(\vec{l})}{2m} < E \right] \\ &= M_S \frac{V}{(2\pi)^d} \sum_{\vec{l}} \theta \left[\frac{\hbar^2 \vec{k}^2(\vec{l})}{2m} < E \right] \Delta^d k \\ &= \frac{M_S V}{(2\pi)^d} \int \theta \left[E - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right] d^d k \\ &= \frac{M_S V}{(2\pi)^d} V_d \left(R = \sqrt{2mE/\hbar^2} \right) \\ &= \frac{M_S V}{(2\pi)^d} \frac{(2mE)^{\frac{d}{2}}}{\hbar^d} \frac{\pi^{\frac{d}{2}}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} \\ &= M_S V \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{d}{2}} \frac{2}{d \Gamma(\frac{d}{2})} E^{\frac{d}{2}} . \end{aligned}$$

Die Zustandsdichte erhalten wir aus der Ableitung nach E

$$\begin{aligned} \rho(E) &= \frac{d}{dE} F_d(E) = M_S V \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{d}{2}} \frac{2}{d \Gamma(\frac{d}{2})} \frac{d}{2} E^{\frac{d}{2}-1} \\ &= M_S V \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{d}{2}} \frac{1}{\Gamma(\frac{d}{2})} E^{\frac{d}{2}-1} . \end{aligned}$$

F.2 Lineare Dispersion

Wir beschränken uns hier auf drei Dimensionen. Die Dispersionsbeziehung lautet

$$\varepsilon(\vec{k}) = \hbar c |\vec{k}|$$

und die erlaubten k -Werte sind

$$(\vec{k}_l)_i := \frac{\pi}{L_i} l_i ; \quad l_i \geq 0 .$$

Damit wird die Verteilungsfunktion zu

$$\begin{aligned} F(\varepsilon) &:= \frac{V}{\pi^3} \sum_{\substack{\vec{l} \\ l_i \geq 0}} \theta [\hbar c k(\vec{l}) < \varepsilon] \Delta^3 k \\ &= \frac{V}{\pi^3} \frac{4\pi}{8} \int_0^\infty \theta [\varepsilon - \hbar c k] k^2 dk . \end{aligned}$$

Der Faktor $4\pi/8$ stammt von der Winkelintegration unter Berücksichtigung, dass die Integration nur den ersten Oktanten umfasst. Die Verteilungsfunktion ist dann

$$F(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{\frac{\varepsilon}{\hbar c}} k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{3} \left(\frac{\varepsilon}{\hbar c} \right)^3 = \frac{V \varepsilon^3}{6\pi^2 \hbar^3 c^3} .$$

Die Zustandsdichte erhalten wir aus der Ableitung

$$\rho(\varepsilon) = \frac{dF(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{3V \varepsilon^2}{6\pi^2 \hbar^3 c^3} .$$

Wir fassen die Ergebnisse zusammen

VERTEILUNGSFUNKTION UND ZUSTANDSDICHTE
(für lineare Dispersion (3d))

$$\begin{aligned} \rho(\varepsilon) &= C_{ph} \varepsilon^2 ; \\ F(\varepsilon) &= \frac{C_{ph}}{3} \varepsilon^3 ; \\ C_{ph} &:= \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} . \end{aligned} \tag{F.1}$$

Anhang G

Quantenmechanische Gammafunktion

G.1 Rekursionsformel für die quantenmechanische Gammafunktion

Wir leiten für die quantenmechanische Gammafunktion

$$g_l^{(\sigma)}(z) = \frac{1}{\Gamma(l)} \int_0^\infty \frac{z}{e^t - \sigma z} t^{l-1} dt$$

für $l > 1$ eine nützliche Rekursionsformel her.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} g_l^{(\sigma)}(z) &= \frac{1}{\Gamma(l)} \int_0^\infty \frac{e^t - \sigma z + \sigma z}{(e^t - \sigma z)^2} t^{l-1} dt = \frac{1}{\Gamma(l)} \int_0^\infty \frac{e^t}{(e^t - \sigma z)^2} t^{l-1} dt \\ &= -\frac{1}{\Gamma(l)} \int_0^\infty t^{l-1} \frac{d}{dt} \frac{1}{e^t - \sigma z} dt \\ &\stackrel{\text{part.Int.}}{=} -\frac{1}{\Gamma(l)} \underbrace{t^{l-1} \frac{1}{e^t - \sigma z} \Big|_0^\infty}_0 + \frac{(l-1)}{\Gamma(l)} \int_0^\infty t^{l-2} \frac{1}{e^t - \sigma z} dt \\ &= \frac{1}{\Gamma(l-1)} \int_0^\infty t^{l-2} \frac{1}{e^t - \sigma z} dt = \frac{1}{z} g_{l-1}^\sigma(z) M. \end{aligned}$$

G.2 Reihenentwicklung für die quantenmechanische Gammafunktion

Für $z \ll 1$ wollen wir eine Reihenentwicklung in z um $z = 0$ durchführen

$$\begin{aligned}
 g_l^\sigma(z) &= \frac{1}{\Gamma(l)} \int_0^\infty t^{l-1} \frac{z}{e^t - \sigma z} dt = \frac{z}{\Gamma(l)} \int_0^\infty e^{-t} t^{l-1} \frac{1}{1 - \sigma z e^{-t}} dt \\
 &= \frac{z}{\Gamma(l)} \int_0^\infty e^{-t} t^{l-1} \left(\sum_{n=0}^\infty [\sigma z e^{-t}]^n \right) dt \\
 &= \frac{1}{\Gamma(l)} \sum_{n=0}^\infty z^{n+1} \sigma^n \int_0^\infty e^{-(n+1)t} t^{l-1} dt \\
 &= \frac{\sigma}{\Gamma(l)} \sum_{m=1}^\infty [z\sigma]^m \int_0^\infty e^{-mt} t^{l-1} dt \\
 &= \frac{\sigma}{\Gamma(l)} \sum_{m=1}^\infty \frac{[z\sigma]^m}{m^l} \underbrace{\int_0^\infty e^{-x} x^{l-1} dx}_{=\Gamma(l)} .
 \end{aligned}$$

Das Ergebnis lautet

REIHENENTWICKLUNG VON $g_l^\sigma(z)$ (in z um $z = 0$)	
$g_l^\sigma(z) = \sigma \sum_{m=1}^\infty \frac{[z\sigma]^m}{m^l}$	(G.1a)
$= z + \sigma \frac{z^2}{2^l} + \dots$	(G.1b)

G.3 Bosonischen Gammafunktion

Im Fall von Bosonen ($\sigma = +1$) vereinfacht sich die Reihenentwicklung aus Gleichung (G.1) [\[Seite 210\]](#) zu

$$g_l^{+1}(z) = \sum_{m=1}^\infty \frac{[z]^m}{m^l} . \quad (\text{G.2})$$

Das Ergebnis ist bekannt unter den Bezeichnungen

POLYLOGARITHMUS (de Jonquière's Funktion)	
$g_l^{+1}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^l} .$	(G.3)

Speziell für $z = 1$ erhalten wir

BOSONISCHE GAMMAFUNKTION	
$g_l^{+1}(1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^l} = \zeta(n) .$	(G.4)

Hier ist $\zeta(l)$ die Riemann'sche ζ -Funktion. Einige Werte der ζ -Funktion, die wir benötigen werden, sind

SPEZIELLE WERTE DER RIEMANN'SCHEN	
$\zeta(1) = \infty$	(G.5a)
$\zeta(2) = 1.645$	(G.5b)
$\zeta(3) = 1.202$	(G.5c)
$\zeta(1/2) = \infty$	(G.5d)
$\zeta(3/2) = 2.612$	(G.5e)
$\zeta(5/2) = 1.3415 .$	(G.5f)

Anhang H

Bosonischer Korrekturterm

H.1 Beitrag der höheren Zustände zum Kondensat

Wir betrachten den Beitrag des angeregten Zustandes $\varepsilon_{\vec{k}_i}$ zur Dichte

$$\langle n_{\varepsilon_i} \rangle := \frac{1}{V} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{k}_i} - \mu)} - 1} .$$

Der Faktor der Spinentartung wurde unterdrückt, da er die wesentliche Aussage nicht beeinflusst. Diese Beiträge tragen nur zur Bose Kondensation bei, wenn die Exponentialfunktion im thermodynamischen Limes gegen 1 geht. Wie wir bereits wissen, sind die Einteilchen-Energien größer oder gleich Null und das chemische Potential geht nähert sich dem Wert Null von unten. Das heißt, nur Energien in der Nähe des Grundzustandes können, wenn überhaupt, zum Kondensat beitragen.

Es ist noch wichtig, anzumerken, dass beim Übergang in den Thermodynamischen Limes zunächst der Grenzübergang $V \rightarrow \infty$ durchgeführt werden muss, bevor man $T \rightarrow 0$ betrachtet kann, da sonst die finite-size gaps falsche Ergebnisse liefern!

Für beliebig kleines aber festes T gehen alle Energien in der Nähe des Grundzustandes $\beta\varepsilon_{\vec{k}_i}$ im t.d.L. gegen Null, da die Energie des angeregten Zustandes freier Teilchen in einem Quader mit den Kantenlängen $L_\alpha := c_\alpha L$ gegeben ist durch

$$\varepsilon_{\vec{k}_i} = \frac{2(\pi\hbar)^2}{mL^2} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{l_\alpha^2}{c_\alpha^2} = C L^{-2} . ,$$

und die Energien in der Nähe des Grundzustandes sind durch feste endliche

Werte l_α gekennzeichnet¹, das heißt auch C bleibt im thermodynamischen Limes endlich. Dann sind diese Energien alle proportional zu L^{-2} , bzw. proportional zu $V^{-2/3}$. Deshalb können wir wieder eine Reihenentwicklung heranziehen, da sowohl die Einteilchenenergien als auch μ gegen Null gehen, Wir bestimmen nun die Bose-Besetzungszahlen der Grundzustandsenergie ($\varepsilon_0 = 0$) und einer beliebigen weiteren Energie $\varepsilon_{\vec{k}_l}$ in der Nähe des Grundzustandes und nutzen dabei aus, dass $-\beta\mu = \left(V(\tilde{n} - \tilde{n}_C)\right)^{-1}$ ist. Wir erhalten somit

$$\begin{aligned}\langle n_{\varepsilon_0} \rangle &= \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} = \frac{1}{(-\beta\mu)[1 + O(|\beta\mu|)]} = V(\tilde{n} - \tilde{n}_C) \left[1 + O\left(\frac{1}{V}\right)\right]; \\ \langle n_{\varepsilon_{\vec{k}_l}} \rangle &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{k}_l} - \mu)} - 1} = \frac{1}{\beta(\varepsilon_{\vec{k}_l} - \mu)} \left[1 + O\left(\frac{1}{V}\right)\right]; \\ \frac{\langle n_{\varepsilon_0} \rangle}{\langle n_{\varepsilon_{\vec{k}_l}} \rangle} &= \frac{\varepsilon_{\vec{k}_l} - \mu}{-\mu} \left[1 + O\left(\frac{1}{V}\right)\right] = \left[\frac{\varepsilon_{\vec{k}_l}}{-\mu} - 1\right] \left[1 + O\left(\frac{1}{V}\right)\right] = \left[\frac{\beta\varepsilon_{\vec{k}_l}}{-\beta\mu} - 1\right] \left[1 + O\left(\frac{1}{V}\right)\right].\end{aligned}$$

Daraus folgt also

$$\begin{aligned}\frac{\langle n_{\varepsilon_0} \rangle}{\langle n_{\varepsilon_{\vec{k}_l}} \rangle} &= C \frac{1}{L^2} (\tilde{n} - \tilde{n}_C)V + O(V^0) \\ &= C (\tilde{n} - n_C)V^{1/3} + O(V^0); \\ \frac{\langle n_{\varepsilon_0} \rangle}{\langle n_{\varepsilon_{\vec{k}_l}} \rangle} &\propto V^{-1/3} + O(V^0).\end{aligned}$$

Da im thermodynamischen Limes $\langle n_{\varepsilon_0} \rangle \rightarrow V(\tilde{n} - \tilde{n}_C)$ ist, gilt in führender Ordnung

$$\begin{aligned}\frac{\langle n_{\varepsilon_0} \rangle}{V} &= \frac{1}{\tilde{n} - \tilde{n}_C}; \\ \frac{\langle n_{\varepsilon_{\vec{k}_l}} \rangle}{V} &= V^{-2/3} \frac{1}{\tilde{n} - \tilde{n}_C}.\end{aligned}$$

D.h. nur die Besetzung des Grundzustandes ist makroskopisch ($\propto N$, bzw. $\propto V$). Die anderen Energien tragen nicht zum Kondensat bei.

¹Diese endlichen Werte l_α können im Prinzip beliebig groß sein, sie dürfen nur nicht mit L anwachsen.

Anhang I

Kompendium

I.1 Thermodynamische Potentiale

Tabelle I.1: Thermodynamische Potentiale

Größe	Name	Differential
$U(S, V, N)$	(Innere) Energie	$dU = TdS - pdV + \mu dN$
$S(E, V, N)$	Entropie	$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$
$F(T, N, V) = U - TS$	Freie Energie	$dF = -SdT - pdV + \mu dN$
$\Omega(T, \mu, V) = U - TS - \mu N$	Großkan. Potential	$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$
$G(T, N, p) = U - TS + pV$	Freie Enthalpie	$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$
$H(S, N, p) = U + pV$	Enthalpie	$dH = TdS + Vdp + \mu dN$

Aus der Homogenität der Potentiale in den extensiven Größen folgt

$$\begin{aligned}
 U(S, N, V) &= TS + \mu N - pV ; \\
 S(U, V, N) &= \frac{U}{T} - \frac{\mu N}{T} + \frac{pV}{T} ; \\
 F(T, N, V) &= \mu N - pV ; \\
 \Omega(T, \mu, N) &= -pV ; \\
 &= F - \mu N ; \\
 &= U - TS - \mu N) ; \\
 G(T, N, p) &= \mu N ; \\
 H(S, N, p) &= TS + \mu N .
 \end{aligned}$$

Auf der rechten Seite der Gleichungen, die aus der Homogenität folgen, stehen nur die extensiven natürlichen Variablen zusammen mit den zugehörigen konjugierten intensive Größen.

Achtung: Nur bei Kenntnis der Abhängigkeit eines thermodynamischen Potentials von seinen natürlichen Variablen kann man alle thermodynamischen Größen des Systems berechnen. Die Beziehung $\Omega = -pV$ für das Potential alleine reicht z.B. nicht aus, denn die natürlichen Variablen von Ω sind nicht p, V sondern T, μ, V .

I.2 Nützliche Naturkonstanten

Elektronenladung	$e = 1.602176487 \cdot 10^{-19}$	C
Avogadrokonstante	$N_A = 6.02214179 \cdot 10^{23}$	
Boltzmannkonstante	$k_B = 1.3806504 \cdot 10^{-23}$	J/K
	$k_B = 8.617343 \cdot 10^{-5}$	eV/K
Wirkungsquantum	$\hbar = 1.054571628 \cdot 10^{-34}$	$J s$
Elektronenmasse	$m_e = 9.10938215 \cdot 10^{-31}$	kg
Protonenmasse	$m_p = 1.672621637 \cdot 10^{-27}$	kg
atomare Masseneinheit	$m_a = 1.660538782 \cdot 10^{-27}$	kg

Anhang J

Literaturverzeichnis

- R.P. Feynman, *Statistical Mechanics*, Frontiers in Physics, W.A. Benjamin Corp.
- W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik (6)*, Springer-Lehrbuch, Springer Verlag.
- W. Krauth, *Statistical Mechanics: Algorithms and Computations*, Oxford Master Series in Statistical, Computational, and Theoretical Physics, Oxford Press.
- W.T. Grandy jr., *Foundations of Statistical Mechanics*, Vol. I, *Equilibrium Theory*, D. Reidel Publishing Company.
- L.E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, Wiley Interscience.
- H. Römer und Th. Filk, *Statistische Mechanik*, VCH.
- M. Toda, R.Kubo, N.Saito, *Statistical Physics I*, Springer Verlag.
- W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamik und Statistische Mechanik*, Verlag Harri Deutsch.
- Wolfgang Wöss, *Denumerable Markov Chains*, European Mathematical Society.