Statistische Mechanik
Thermodynamik

Vorlesung im Wintersemester 2000/2001

Prof. Herbert Müther
Institut für Theoretische Physik
Universität Tübingen

1. März 2001

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

In den Vorlesungen zur „Klassischen Mechanik“ und zur „Quantenmechanik“ werden die Werkzeuge der Theoretischen Physik für die Beschreibung der Bewegung einzelner Teilchen und ihrer gegenseitigen Wechselwirkungen eingeführt und entwickelt. Damit lassen sich zwar recht komplizierte Phänomene zum Beispiel aus der mikroskopischen Elementarteilchen- und Hochenergiephysik beschreiben, diese Werkzeuge reichen jedoch nicht aus um ganz einfache Fragen der makroskopischen Physik (also des „täglichen Lebens“) zu erfassen.

Stellen wir uns vor, es sei die Aufgabe gestellt einen Kubickzentimeter Heliumgas unter Normalbedingungen (Raumtemperatur, normaler Druck) zu beschreiben. Dabei wollen wir voraussetzen, daß die einzelnen Heliumatome dieses Gases als Punktteilchen angesehen werden können, die über eine bekannte Wechselwirkung aufeinander einwirken. Der ehrgeizige, aber vielleicht doch etwas naive Physiker würde sich vielleicht zunächst einmal die Frage stellen, ob er die Bewegung dieser Punktteilchen noch im Rahmen der klassischen Mechanik beschreiben kann oder den Einfluß relativistischer Effekte beziehungsweise solcher der Quantenmechanik berücksichtigen muß.

Wenden wir uns zunächst also einmal der Frage zu, ob relativistische Effekte für unser Problem von Bedeutung sind. Dazu müssen wir abschätzen wie groß typische Geschwindigkeiten der Atome im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit c sind. Eine Abschätzung für die mittlere Geschwindigkeit der Atome erhalten wir aus dem Gleichverteilungssatz, wonach die mittlere Energie $\bar{E}_i$ eines Teilchens i in einem System von unabhängigen Punktteilchen gegeben ist durch (siehe Kapitel 4)

$$\bar{E}_i = \frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m\bar{v}_i^2. \tag{1.1}$$

Dabei steht T für die absolute Temperatur gemessen in Kelvin und k ist die Boltzmann Konstante

$$k = 8.6171 * 10^{-11}\frac{MeV}{K}. \tag{1.2}$$

In (1.1) haben wir weiter berücksichtigt, daß die mittlere Energie $\bar{E}_i$ praktisch identisch mit der kinetischen Energie ist. Daraus ergibt sich für die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}_i$:

$$\frac{\bar{v}_i^2}{c^2} = \frac{3kT}{mc^2} \approx 19 \cdot 10^{-12}$$

Für die Abschätzung haben wir etwa Raumtemperatur ($300K$) angenommen und die Masse der He Atome angenähert durch $mc^2 = 4000MeV$. Aus dieser Abschätzung sieht man, daß man die Bewegung der He Atome im Gas getrost nicht-relativistisch behandeln kann. Lediglich bei extrem hohen Temperaturen könnten relativistische Effekte eine Rolle spielen.

Außerdem muß man natürlich untersuchen, wie wichtig die Effekte der Quantenmechanik für unser Problem sein könnten. Dazu vergleichen wir die de Broglie Wellenlänge der Atome λ mit dem mittleren Abstand eines He Atoms zu seinem nächsten Nachbarn. Die de Broglie Wellenlänge berechnet sich zu

$$\lambda = \frac{\hbar c}{\sqrt{2mc^2 \bar{E}_i}} \approx 10^{-9} cm$$

Dabei haben wir $\bar{E}_i$ von (1.1) übernommen und für $\hbar c = 197.315 \cdot 10^{-13}$ MeV cm eingesetzt. Zur Berechnung des mittleren Abstandes zum nächsten Nachbarn berechnen wir zunächst die mittlere Teilchendichte unter Normalbedingungen zu

$$\rho = \frac{\text{Loschmidtsche Zahl}}{\text{Molvolumen}} = \frac{6 \cdot 10^{23}}{2 \cdot 10^4 cm^3} \approx 10^{20} \frac{\text{Atome}}{cm^3} \tag{1.3}$$

Für jedes Atom steht also im Mittel ein Würfel mit der Kantenlänge

$$d = \sqrt[3]{\frac{1}{\rho}} = \sqrt[3]{\frac{1}{10^{20}}} cm \approx 0.2 * 10^{-6} cm$$

zur Verfügung. Der mittlere Abstand zum nächsten Nachbarn d ist deutlich größer als die de Broglie Wellenlänge λ. Deshalb kann man also für ein Gas unter normalen Bedingungen auch die Effekte der Quantenmechanik vernachlässigen. Nur bei sehr niedrigen Temperaturen is $\bar{E}_i$ klein und λ kann so groß werden, daß auch bei normalem Druck Quanteneffekte wichtig werden. Bei ganz niedrigen Temperaturen schließlich kondensiert das Gas zu einer Flüssigkeit von Bosonen, die dann mit den Mitteln der Vielteilchentheorie in der Quantenmechanik beschrieben werden muß .

Was zu tun bleibt für den oben erwähnten Physiker ist also das „relativ“ einfache Problem die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik für die Atome unseres Gasvolumens zu lösen. Bezeichnen wir die Impulse der einzelnen Atome mit $\vec{p}_i$ und die Ortsvektoren mit $\vec{r}_i$, so schreibt sich die Hamiltonfunktion für die N Atome

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j=1}^{N} V(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

mit dem Potential V für die Wechselwirkung zwischen 2 Atomen. Nun kann man natürlich die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen hinschreiben:

$$\begin{aligned} \dot{\vec{r}}_i &= \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} = \frac{\vec{p}_i}{m}; \\ \dot{\vec{p}}_i &= -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} \end{aligned}$$

Wenn man jetzt jedoch berücksichtigt, daß wir es mit $N \approx 10^{20}$ Teilchen zu tun haben (siehe 1.3), so ist klar, daß man diese vielen gekoppelten Differentialgleichungen nicht lösen

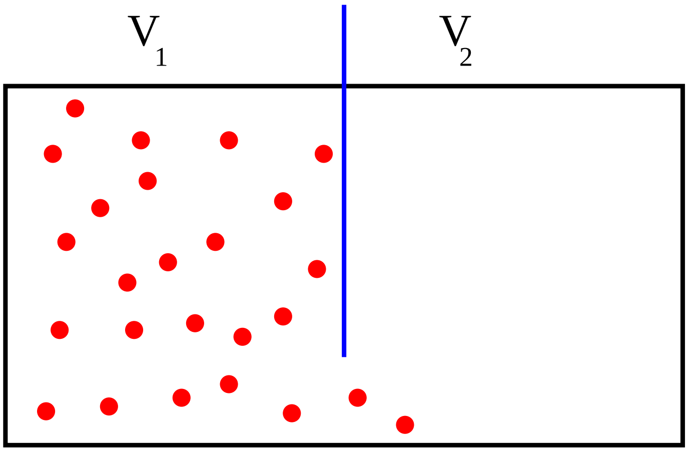


Abbildung 1.1: *Ein System bestehend aus N Teilchen in einem Volumen V. Durch einen beweglichen Schieber kann das Volumen in zwei Teile V_1 und V_2 unterteilt werden. Zur Zeit $t = 0$ befinden sich alle Teilchen im Teilvolumen V_1.*

kann. Ja allein wenn man die Anfangsbedingungen, also die $\vec{r}_i$ und $\vec{p}_i$ zu Zeit t_0, nur hinschreiben wollte, so sind dies ja $6 \cdot 10^{20}$ Zahlen. Würde man diese Zahlen auf dem Drucker eines Computers mit normalem gefalzten Endlosformular ausgeben, so wäre der dabei erzeugte Stapel etwa 10^{11} Kilometer hoch. Dies entspricht etwa 1000 mal der Entfernung Erde Sonne. Es ist also klar, daß niemand auf die Idee kommen würde, einen solchen Datenfriedhof zu erzeugen oder sich anzusehen. Die Lösungsansätze des oben erwähnten naiven Physikers sind offensichtlich unsinnig, die Information über die Koordinaten und die Impulse dieses Systems, also die explizite Darstellung des **Mikrozustandes** des Systems, ergibt keine brauchbare Beschreibung. Zur Charakterisierung eines solchen makroskopischen Systems bedarf es also der Definition anderer Kenngrößen oder Parameter des Systems in der Beschreibung des **Makrozustandes**.

Eine solche für ein System mit vielen Teilchen „sinnvolle“ Frage wollen wir an dem in Abbildung 1.1 dargestelltem System diskutieren. Dabei handelt es sich um einen Kasten, dessen Innenraum durch einen Schieber in 2 Teilvolumina unterteilt ist. Am Anfang sollen sich alle N Teilchen im Teilvolumen V_1 aufhalten, während das Teilvolumen V_2 leer ist. Öffnet man nun den Schieber, so werden sich die Teilchen, von denen wir annehmen, daß sie frei beweglich sind, zum Teil in das Teilvolumen V_2 bewegen. In bestimmten Zeitintervallen mißt man die Zahl der Teilchen n_1, die sich zu dieser Zeit in V_1 befinden. Dieses ‘Experiment’ kann man einfach auf einem Computer simulieren. Für den Zeitpunkt $t = 0$ verteilen wir die N Teilchen zufällig auf das Teilvolumen V_1. Dies geschieht dadurch, daß wir die Koordinaten des Teilchens in den Grenzen von V_1 mit einem Zufallszahlengenerator ‘auswürfeln’. Ebenso werden die Geschwindigkeiten der einzelne Teilchen zufällig (entsprechend einer Boltzmann Verteilung) bestimmt. Beginnend mit dieser Startzeit $t = 0$ verfolgen wir die Bahnen dieser Teilchen, die sich nun auch in V_2 bewegen können. An den Grenzflächen des Gesamtvolumens V werden die ‘Atome’ elastisch reflektiert. In bestimmten Zeitintervallen bestimmen wir den Anteil der Teilchen, die sich im Teilvolumen V_1 aufhalten und tragen diese als Funktion der Zeit t auf.

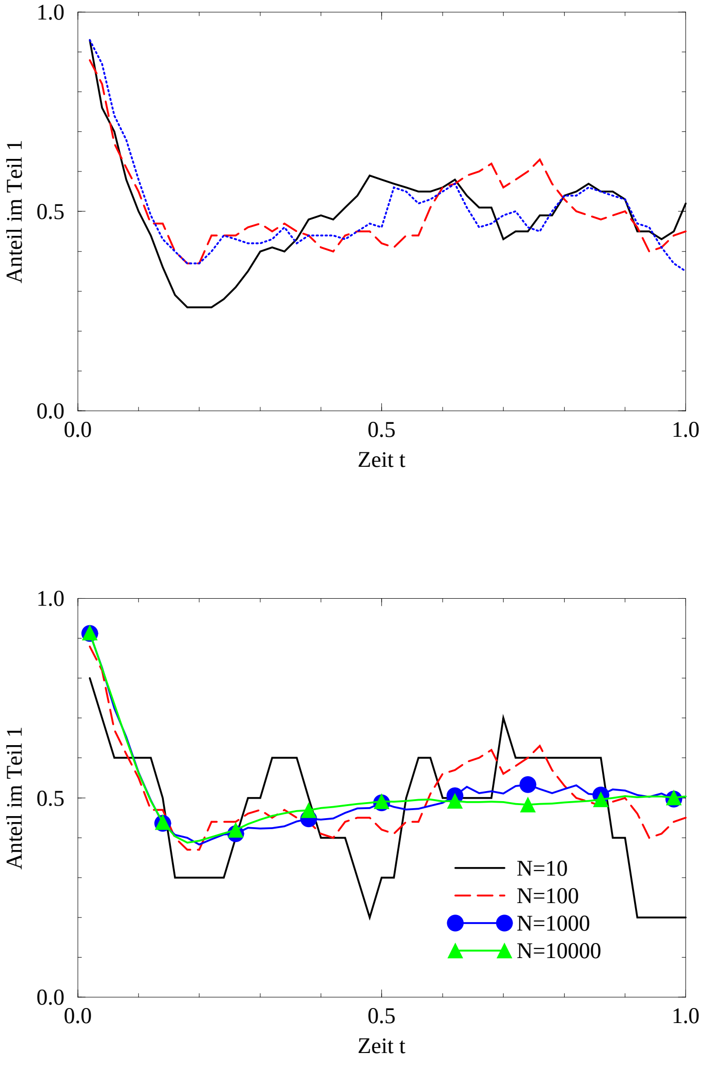


Abbildung 1.2: *Anteil der Teilchen im Teilvolumen V_1, n_1/N als Funktion der Zeit. Im oberen Teilbild ist das Ergebnis verschiedener Simulation für Teilchenzahl N=100 aufgetragen. Im unteren Bild finden sich Ergebnisse für N=10, 100, 1000 und N=10000. Die Teilvolumina V_1 und V_2 sind gleich groß.*

Ergebnisse solcher Simulationen für N=100 Teilchen sind im oberen Teil der Abbildung 1.2 aufgetragen. Die 3 Kurven sind im Detail unterschiedlich, da der Zufallszahlengenerator in den 3 Fällen zur Startzeit unterschiedliche Positionen und Impulse ausgewürfelt hat. Dennoch lassen sich einige charakteristische Eigenschaften ablesen:

- Für sehr kleine Zeiten ist der Anteil der Teilchen, die sich im Volumen V_1 befinden, noch sehr nahe bei $n_1/N = 1$. Nur wenige Teilchen hatten zu diesem Zeitpunkt genügend Zeit nach V_2 hinüberzuwandern. Für etwas größere Zeiten beobachtet man bei allen Simulationen, daß der Anteil der Teilchen in V_2 ein wenig größer ist als in V_1: Es sind viele Teilchen von V_1 nach V_2 gewandert, die Zeit ist jedoch zu kurz, daß Teilchen von dem Rand von V_2 hätten reflektiert werden können, so daß sie wieder nach V_1 zurückkehren konnten. Für all diese kurze Zeiten gilt, daß das System noch nicht im **statistischen** beziehungsweise **thermischen Gleichgewicht** ist. Es ist noch zu stark durch die Anfangsbedingung geprägt.

- Wenn man jedoch nach Öffnung des Schiebers erst einmal wartet bis das System sich im statistischen beziehungsweise thermischen Gleichgewicht befindet, so wird ein Auszählen der Teilchen fast immer ein Ergebnis für n_1 liefern, das nahe an dem Wert der Gleichverteilung
$$\bar{n}_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} N = pN \tag{1.4}$$
liegt.

- Vergleicht man im unteren Teilbild von Abbildung 1.2 die Ergebnisse von Simulationen mit verschiedenen Teilchenzahlen N, so stellt man fest, daß die relativen Abweichungen einer Einzelzählung vom Mittelwert
$$\Delta n_1 = \frac{|n_1 - \bar{n}_1|}{N} \tag{1.5}$$
mit wachsender Gesamtteilchenzahl N immer kleiner wird. Für N=10 beobachtet man relativ große Abweichungen vom Mittelwert während für N=10000 kaum Situationen entstehen wo die Abweichung Δn_1 größer als 5 Prozent ist.

- Dies hat zur Folge, daß wir gerade bei großer Teilchenzahl N feststellen müssen, daß das System nie wieder in den Anfangszustand zurückkehrt. Die Verteilung der Teilchen vom Teilvolumen V_1 auf das Gesamtvolumen V ist ein **irreversibler Prozess**. Natürlich kann man den Ausgangszustand dadurch wiederherstellen, daß man die Teilchen mit einem Kolben wieder auf das Anfangsvolumen V_1 zurückdrückt. Dazu muß aber von außen Energie aufgebracht werden.

Für große Teilchenzahl liefert also der Wert $\bar{n}_1$ eine sehr gute Vorhersage des Experimentes. Die theoretische Physik sollte sich bei makroskopischen Systemen mit vielen atomaren Konstituenten bemühen, nicht die Bahn der individuellen Teilchen zu verfolgen, also die Mikrostruktur des Systems (siehe oben) zu studieren, sondern Vorhersagen für Mittelwerte zu machen, wie bei dem einfachen Beispiel die Größe $\bar{n}_1$. Um diese Aussage noch ein wenig zu vertiefen, ist in Abbildung 1.3 aufgetragen, wie oft eine Messung einen bestimmten Anteil n_1/N erbracht hat. Dabei sollen die Einzelmessungen natürlich voneinader unabhängige Messungen sein. Dies kann in unserem Beispiel auf folgende zwei Arten erreichen:

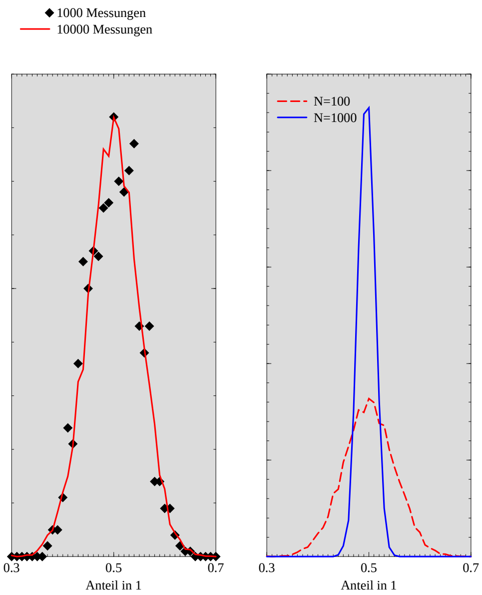


Abbildung 1.3: *Anzahl der Messungen mit einem bestimmten Meßergebnis n_1/N. Im linken Teilbild sind für N=100 die Auswertungen von 1000 (Einzelpunkte) bzw. 10000 Messungen (durchgezogene Linie) verglichen. Im rechten Teilbild finden sich Ergebnisse für N=100 und N=1000.*

1. Man betrachtet jede Messung als eine Messung am gleichen System aber, wie bereits oben geschildert, vorgenommen zu verschiedenen Zeitpunkten. In diesem Fall dürfen natürlich nicht alle Messungen in einem kurzen Zeitintervall erfolgen. Es könnte sonst sein, daß die Zeitdifferenzen so kurz sind, daß kein einziges Teilchen in ein anderes Teilvolumen gewandert ist. Wir hätten also den gleichen Zustand mehrmals in die Meßreihe aufgenommnen. Der Zeitraum zwischen zwei Messungen muß so groß sein, daß sich die Teilchen wieder vollständig neu verteilt haben.

2. Man betrachtet sehr viele Systeme, die alle nebeneinander stehen und jeweils N Teilchen auf Teilvolumina V_1 und V_2 verteilen. In diesem Fall können also alle Messungen gleichzeitig gemacht werden für gleichartige Systeme, die aber voneinader nichts wissen und sich nicht beeinflussen.

In beiden Fällen sprechen wir von einer statistischen Unabhängigkeit der einzelnen Messungen. Die einzelnen Messungen nennt man Mitglieder eines **Statistischen Ensembles**.

Im rechten Teilbild der Abbildung 1.3 sind die Ergebnisse der Messungen an einem System mit $N = 100$ Teilchen aufgetragen. Sammelt man die Ergebnisse von 1000 Messungen so erhält man z.B. eine Verteilung wie sie durchhe die Punkte in diesem Teilbild angedeutet sind. Die Zahl der Messungen, die einen bestimmten Anteil n_1/N ergibt, fluktuiert noch stark als Funktion von n_1/N. Erst wenn man 10000 oder besser noch mehr Messungen durchführt, ergibt sich eine Verteilung (durchgezogene Linie= mit einem glatten Verlauf.

Im rechten Teilbild sind Ergebnisse für $N = 100$ und $N = 1000$ gegenübergestellt. In dieser Darstellung wird sehr deutlich, was wir bereits bei der Diskussion der Abbildung

1.2 gesehen haben. Die Einzelmessungen liefern Ergebnisse, die bei großen Werten von N nur sehr wenig vom Mittelwert $\bar{n}_1/N$ abweichen.

Warum beobachtet man nun, daß sich bei den Messungen solche Fälle häufen, bei denen ein Ergebnis in der Nähe des Wertes (1.4) gefunden wird? Die Antwort auf diese Frage gibt der folgende Satz über die **Binomialverteilung**:

> *In einem bestimmten System sei die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen in einem Zustand zu finden gegeben durch $p(p \leq 1)$ und damit die Wahrscheinlichkeit diese Teilchen nicht in diesem Zustand zu finden durch $q = 1 - p$. In diesem Fall ist die Wahrscheinlichkeit genau n Teilchen aus einer Gesamtzahl von N Teilchen in diesem Zustand zu finden gegeben durch die Binomialverteilung:*

$$P(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} p^n q^{N-n} \tag{1.6}$$

Zum Beweis dieses Satzes stellen wir uns vor, daß alle N Teilchen durchnumeriert sind. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Teilchen 1 bis n in dem bewußten Zustand sind, gegeben durch p^n. Die Wahrscheinlichkeit außerdem die Teilchen $n+1$ bis N nicht in diesem Zustand zu finden ist gegeben durch das Produkt $p^n q^{N-n}$. Nun soll natürlich die Wahrscheinlichkeit $P(n)$ von (1.6) nicht nur den Fall erfassen, daß gerade die bestimmten Teilchen 1 bis n in dem Zustand sind. Vielmehr müssen alle Fälle berücksichtig werden, bei denen eine beliebige Gruppe von n aus N Teilchen gerade diese Bedingung erfüllt. Damit ist $P(n)$ gegeben also durch das Produkt von $p^n q^{N-n}$ mal die Zahl der Möglichkeiten n Teilchen aus N herauszugreifen. Wenn wir also nun noch beweisen, daß diese Zahl gegeben ist durch den Binomialkoeffizienten

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} \tag{1.7}$$

so ist die Behauptung (1.6) bewiesen.

Den letzteren Teilbeweis führen wir nun durch vollständige Induktion über N. Die Behauptung läßt sich leicht überprüfen für den Induktionsanfang „N=1“: In diesem Fall brauchen wir nur die Fälle $n = 0$ und $n = 1$ zu betrachten. Im Fall $(N = 1, n = 0)$ gibt es natürlich nur eine Möglichkeit $n = 0$ Teilchen aus N=1 herauszugreifen und auch der Binomialkoeffizient (1.7) ergibt die Zahl 1 (Beachte: $0! = 1$). Die gleiche Übereinstimmung erzielt man auch für den Fall $(N = 1, n = 1)$. Für den Induktionsschluß $((N-1) \to N)$ unterscheiden wir möglichen Arten n aus N auszuwählen danach ob das Teilchen N in dem fraglichen Zustand ist oder nicht. Im ersten Fall (Teilchen N ist in dem Zustand) haben wir also $(n-1)$ aus $(N-1)$ Teilchen in den Zustand gebracht im zweiten Fall (Teilchen N ist nicht in dem Zustand) n aus $(N-1)$. Da aber für $N-1$ Teilchen nach Induktionsvoraussetzung die Behauptung gilt, ist die Gesamtzahl der Möglichkeiten gegeben durch

$$\begin{aligned}
\binom{N-1}{n-1} + \binom{N-1}{n} &= \frac{(N-1)!}{(n-1)!\,(N-1-(n-1))!} + \frac{(N-1)!}{n!\,(N-1-n)!} \\
&= \frac{(N-1)!\,n \;+\; (N-1)!(N-n)}{n!\,(N-1-n+1)!}
\end{aligned}$$

$$= \binom{N}{n}$$

Damit ist der Beweis für die Binomialverteilung (1.6) erbracht. Als Test können wir nun auch sofort überprüfen, daß die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(n)$ richtig normiert ist. Summieren wir nämlich die $P(n)$ über alle möglichen n, so muß insgesamt die Wahrscheinlichkeit 1 herauskommen, denn die Summe der Wahrscheinlichkeiten für all möglichen Realisierungen muß 1 sein, da wir ja das System immer in einem seiner möglichen Zustände vorfinden werden. Nun gilt aber auch

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{N} P(n) &= \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \\ &= (p+q)^N = (p+1-p)^N = 1 \end{aligned}$$

Das heißt die Verteilung $P(n)$ ist richtig normiert.

Mit Hilfe der Binomialverteilung können wir nun die Wahrscheinlichkeiten angeben, mit der wir bei unseren Messungen (am physikalischem System oder auch bei der Computersimulation) n_1 Teilchen im Teilvolumen V_1 finden. Diese Wahrscheinlichkeitsverteilungen sind in Abbildung 1.4 für $p = q = 1/2$ angegeben für $N = 4, 10$ und 40. Man sieht an dieser Figur, daß $P(n)$ mit wachsendem N ein immer ausgeprägteres Maximum bei $\bar{n}_2 = N/2$ zeigt. Aus der Binomialformel (1.6) wird aber nun auch klar, woher dieses Maximum kommt. Der Faktor $p^n q^{N-n}$ ist für $p = q = 1/2$ unabhängig von n. Das Maximum wird also durch den Binomialkoeffizienten bewirkt, d.h. dadurch, daß es eben sehr viel mehr Möglichkeiten gibt die Teilchen gleichmäßig zu verteilen als etwa die nur eine Möglichkeit alle Teilchen in das Teilvolumen V_1 unterzubringen.

Um nun etwas genauer zu verstehen warum das Maximum der Wahrscheinlichkeitsverteilung mit zunehmendem N immer ausgeprägter wird, beweisen wir noch den Satz über die **Normal-** oder auch **Gauß-Verteilung**:

Für große Teilchenzahlen N geht die Binomialverteilung

$$P(n) \to \frac{1}{\sqrt{2\pi pqN}} e^{-\frac{(n-n_0)^2}{2pqN}} \tag{1.8}$$

über, die an der Stelle $n_0 = pN$ den Maximalwert annimmt.

Zum Beweis dieser Gauß-Verteilung führen wir zunächst einmal die Variable

$$x = \frac{n}{N} \quad , \quad x_0 = \frac{n_0}{N} \tag{1.9}$$

ein und betrachten eine Funktion $w(x)$, die an den diskreten Werten für x, die in (1.9) definiert sind, mit $P(n)$ identisch ist und für Werte von x dazwischen kontinuierlich fortgesetzt ist. Für diese Funktion $w(x)$ betrachten wir die Taylor - Entwicklung von $\ln w(x)$ um die Stelle des Maximums x_0

$$\ln w(x) = \ln w(x_0) + B_1(x - x_0) + \frac{1}{2} B_2 (x - x_0)^2 + \cdots \tag{1.10}$$

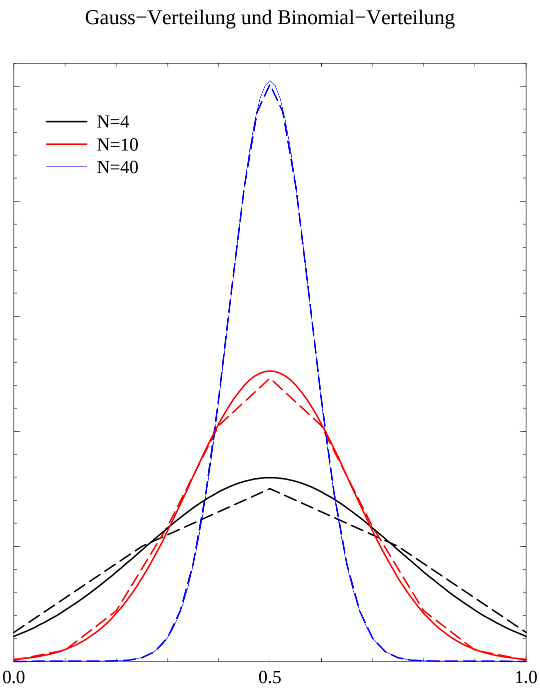


Abbildung 1.4: *Die Binomialverteilung (1.6) für* $N = 4, 10$ *und* 40 *ist aufgetragen als Funktion von* n/N *für den Fall* $p = q = 1/2$. *Diese Ergebnisse der Binomialverteilungen (Gestrichelte Linien) werden verglichen mit den entsprechenden Gauß–Verteilungen (durchgezogene Linien). Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, sind die Binomialverteilungen jeweils mit einem Faktor* N *versehen.*

mit

$$B_k = \frac{d^k \ln w}{dx^k}(x_0) \tag{1.11}$$

An den durch (1.9) definierten Werten von x gilt:

$$\ln w(x) = \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! + n \ln p + (N-n) \ln q$$

Benutzt man nun die Näherung

$$\begin{aligned} \frac{d \ln n!}{dn} &\approx \frac{\ln n! - \ln(n-1)!}{n-(n-1)} \\ &= \ln \frac{n!}{(n-1)!} = \ln n \end{aligned}$$

so ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{d \ln w(n(x))}{dx} &= \frac{d \ln w}{dn}\frac{dn}{dx} \\ &= (-\ln n + \ln(N-n) + \ln p - \ln q)\, N \end{aligned} \tag{1.12}$$

Damit berechnet sich der Koeffizient B_1 gemäß der Definition (1.11) zu

$$B_1 = N \ln \frac{(N-n_0)p}{n_0 q} = N \ln \frac{N(1-p)p}{Npq} = 0 \tag{1.13}$$

wobei berücksichtigt wurde, daß $n_0 = Np$ und $(1-p) = q$. Diese Gleichung bestätigt also, daß die Funktion w(x) und damit auch $\ln w(x)$ ein Extremum an der Stelle $x = x_0$ besitzt. Die zweite Ableitung von $\ln w(x)$ nach x ergibt sich durch die erneute Ableitung von (1.12) zu

$$\begin{aligned}\frac{d^2 \ln w}{dx^2} &= N^2 \frac{d}{dn}\left(-\ln n + \ln(N-n) + \ln p - \ln q\right) \\ &= N^2 \left(-\frac{1}{n} - \frac{1}{(N-n)}\right)\end{aligned}$$

so, daß

$$B_2 = -\frac{N^2}{Np} - \frac{N^2}{N(1-p)} = -\frac{N}{pq} \tag{1.14}$$

Dies bestätigt, daß die Funktion $\ln w(x)$ an der Stelle x_0 ein Maximum hat und erlaubt uns durch Einsetzen von B_1 aus (1.13) und B_2 aus (1.14) in (1.10) $\ln w$ anzunähern durch

$$\ln w(x) \approx \ln w(x_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{-N}{pq}\right)(x-x_0)^2$$

Damit gilt also

$$w(x) = w_0 e^{-\frac{N(x-x_0)^2}{2pq}} = w_0 e^{-\frac{(n-n_0)^2}{2pqN}} \tag{1.15}$$

Den Wert für w_0 gewinnen wir nun aus der Normierungsbedingung für eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(x)$, nämlich

$$\begin{aligned}1 &= w_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\eta^2}{2pqN}}\, d\eta \\ &= w_0 \sqrt{2\pi pqN}\end{aligned}$$

Löst man diese Gleichung nach w_0 auf, setzt das Ergebnis in (1.15) ein, so erhält man die Gauß-Verteilung in (1.8).

Die Approximation der Binomialverteilung durch die Gauß-Verteilung von (1.8) sollte für große Werte von N gut funktionieren. Denn der Abbruch der Taylorentwicklung (1.10) ist nur für kleine Werte $x - x_0$ gerechtfertigt. Für große N benötigen wir aber die Verteilung nur bei kleinen Werten von $x - x_0$, da bei großen Abweichungen $x - x_0$ die Verteilung auf Null absinkt. In Figur 1.4 vergleichen wir die Binomialverteilungen (gestrichelte Linien) für $N = 4, 10$ und 40 mit den entsprechenden Gauß-Verteilungen (durchegezogent). Dabei stellt man fest, daß die Näherung aber bereits recht brauchbare Ergebnisse für $N = 4$ beziehungsweise $N = 10$ liefert und für $N = 40$ der Unterschied nicht mehr darstellbar ist.

Die Breite der Gauß-Verteilung, das heißt der Wert für $(n - n_0)$ bei dem die Wahrscheinlichkeit auf den Wert $w_0/\sqrt{e}$ abgefallen ist, ist gegeben durch

$$\Delta n = \sqrt{Npq}$$

Damit ist die relative Breite, also die Breite bezogen auf die Gesamtzahl der Teilchen N gegeben durch

$$\frac{\Delta n}{N} = \sqrt{\frac{pq}{N}} \tag{1.16}$$

und diese fällt mit zunehmendem N ab. Dies erklärt noch einmal, daß die Maxima der betrachteten Gauß-Verteilungen mit zunehmender Teilchenzahl immer ausgeprägter werden und somit die Vorhersagen für solche statistischen Beobachtungsgrößen, wie wir sie hier diskutiert haben, mit wachsendem N immer präziser werden. Dies gilt für Teilchenzahlen aber auch für andere Beobachtungsgrößen, wie z.B. die mittlere Energie eines makroskopischen Systems, die sich bei bekannter Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(i)$ für die verschiedenen Zustände i aus den Energien ϵ_i dieser Zustände ausrechnen läßt zu

$$\bar{\epsilon} = \sum_i \epsilon_i P(i)$$

Im zweiten Abschnitt dieser Vorlesung sollen nun einige Grundprinzipien der statistischen Behandlung von Vielteilchensystemen diskutiert werden. Dabei sollen insbesondere die Bedeutung der Parameter Temperatur und Entropie als typische Kenngrößen für die Beschreibung des Makrozustandes verdeutlicht werden. Im dritten Teil werden Begriffe der makroskopischen Thermodynamik eingeführt und einige Beziehungen zwischen diesen Größen hergeleitet. Im vierten Abschnitt soll die systematische Berechnung von thermodynamischen Größen aus den mikroskopischen Eigenschaften des Systems über die Zustandsgleichung diskutiert werden. Es folgen dann verschiedene Anwendungen.

Zusammenfassung

- Da die Zahl der generalisierten Koordinaten für die atomaren Konstituenten von Makrosystemen sehr groß ist, müssen zur Beschreibung solcher Makrosysteme geeignete Kenngrößen definiert werden. Typische Beispiele solcher Kenngrößen sind die Teilchendichte (etwa in einem Teilvolumen), die mittlere Energie eines Teilchens, der Druck - also die mittlere Kraftübertragung der Teilchen, die sich in einem vorgegebenen Volumen bewegen, auf ein Flächenelement der Umrandung dieses Volumens - oder z.B. die mittlere Magnetisierung eines Systems magnetischer Dipole (Atome)
- Mit zunehmender Teilchenzahl N liefern die Messungen solcher Kenngrössen Ergebnisse, die nur mit einer geringen Schwankung vom Mittelwert abweichen. Für $N \to \infty$ geht diese Schwankung gegen 0. (siehe Binomialverteilung bzw. Gauß - Verteilung)
- Ziel der Statistischen Mechanik ist es solche Kenngrößen zu definieren, Beziehungen zwischen ihnen herzuleiten und diese mit der atomaren Struktur der Makrosysteme zu verknüpfen.

Kapitel 2

Grundprinzipien der Statistik

2.1 Statistische Beschreibung von Vielteilchensystemen

2.1.1 Der Phasenraum

In der klassischen Mechanik ist der Zustand eines Systems eindeutig durch die Angabe der Werte für die generalisierten Koordinaten q_i mit $i = 1 \dots f$, mit f der Zahl der Freiheitsgrade des Systems und der zugehörigen Impulse p_i bestimmt. Der Zustand, genauer gesagt der Mikrozustand des Systems, entspricht also einem Punkt im Phasenraum der Dimension $2f$, der durch die allgemeinen Koordinaten (q_i, p_i) aufgespannt wird. Ziel einer statistischen Behandlung der Mechanik ist es, eine Aussage darüber zu machen, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein bestimmter Mikrozustand oder auch eine Klasse von Mikrozuständen realisiert wird. Für eine solche statistische Behandlung ist es von Vorteil, wenn wir uns den Phasenraum in abzählbare Phasenraumzellen aufgeteilt vorstellen. Für den 2-dimensionalen Phasenraum eines Systemes mit einem Freiheitsgrad, ist das in Abb. 2.1 skizziert. Ein Phasenraumzustand (q_1, p_1) gehört dann zu der Phasenraumzelle α, wenn gilt

$$\begin{array}{lll} q_1 & \text{liegt im Intervall} & [q_{1,\alpha}, q_{1,\alpha} + \delta q] \\ p_1 & \text{liegt im Intervall} & [p_{1,\alpha}, p_{1,\alpha} + \delta p] \end{array}$$

Aus der Quantenmechanik wissen wir, daß eine gleichzeitige beliebig genaue Angabe von generalisierten Orts- und Impulskoordinaten unmöglich ist. Nach der Unschärferelation können dies Koordinaten nie genauer als mit einer Unschärfe

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{\hbar}{2}$$

angegeben werden. In Systemen mit einem Freiheitsgrad gibt es pro Phasenraumfläche

$$h_0 = \delta q \delta p = (2\pi\hbar)$$

einen quantenmechanischen Zustand. Aus der Sicht der Quantenmechanik ist es also sinnvoll allgemein bei f Freiheitsgraden, den Phasenraum in Zellen mit der Größe

$$(\delta q \delta p)^f = h_0^f = (2\pi\hbar)^f \tag{2.1}$$

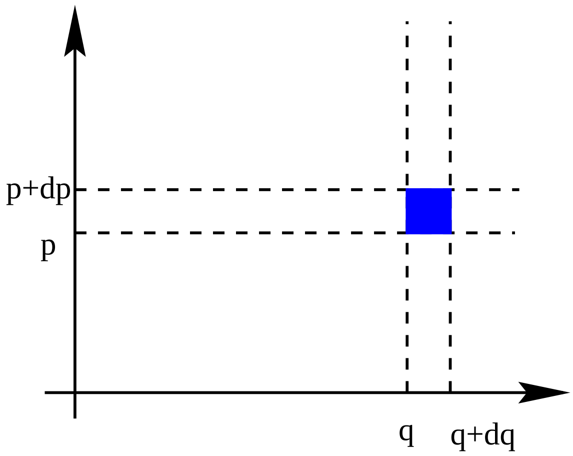


Abbildung 2.1: *Aufteilung des Phasenraumes in abzählbare Phasenraumzellen im fall eines Systems mit nur einem Freiheitsgrad*

aufzuteilen. Historisch gesehen wurde eine Diskretisierung des Phasenraumes in einzelne Phasenraumvolumina bereits vor der Entwicklung der Quantenmechanik betrachtet. Damals hatte man aber noch kein "natürliches Maß" wie in (2.1) für die Zellgröße. Wir werden im Verlauf der Vorlesung sehen, daß die genaue Definition der Einheit, in der das Phasenraumvolumen bestimmt wird, für die Bereiche der klassischen statistischen Mechanik irrelevant sind.

Kennt man die Wechselwirkung zwischen den Teilen des Systems, oder allgemeiner ausgedrückt die Hamiltonfunktion, so kann man die zeitliche Entwicklung der generalisierten Koordinaten und Impulse (q_i, p_i) berechnen. Man kann also die Trajektorie verfolgen, die das System im Phasenraum durchläuft. Als ein sehr einfaches Beispiel betrachten wir die Bewegung eines Teilchens der Masse m in einer Raumrichtung. Die Hamiltonfunktion läßt sich schreiben

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

Geben wir außerdem an, daß sich das System zur Zeit $t = 0$ im Zustand maximaler Auslenkung $q(t = 0) = q_0$ und einem Impuls $p(t = 0) = 0$ befindet, so liefern die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen die Lösung

$$\begin{aligned} q(t) &= q_0 \cos \omega t \\ \frac{dq}{dt} &= -q_0 \omega \sin \omega t \\ p(t) &= -m q_0 \omega \sin \omega t = -p_0 \sin \omega t \,. \end{aligned} \tag{2.2}$$

Die entsprechende Trajektorie im Phasenraum ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Zur Zeit $t = 0$ befindet sich das System am Phasenraumpunkt $(q_0, 0)$, wandert dann entlang der Ellipse zum Punkt $(0, -p_0)$ und so weiter. Für alle Punkte auf dieser Trajektorie ist der Wert der Hamiltonfunktion also die Energie konstant und gegeben durch

$$E_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

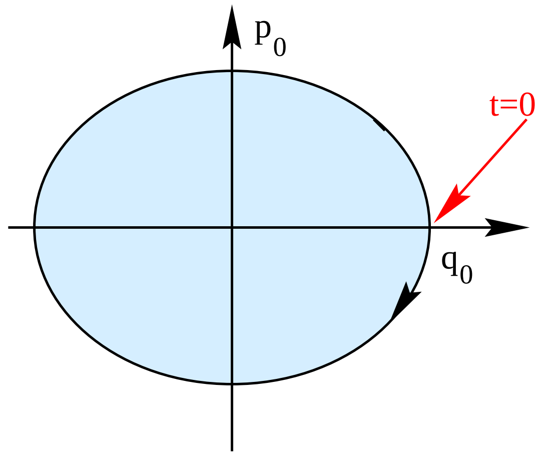


Abbildung 2.2: *Trajektorie des eindimensionalen Harmonischen Oszillators im Phasenraum*

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2m} m^2 q_0^2 \omega^2 \sin^2 \omega t + \frac{1}{2} m \omega^2 q_0^2 \cos^2 \omega t \\ &= \frac{1}{2} m \omega^2 q_0^2 = \frac{1}{2} \omega q_0 p_0 = \text{konstant} \end{aligned} \tag{2.3}$$

Für die weiteren Überlegungen definieren wir nun die Funktion

$$\Gamma(E_0) := \text{Zahl der Phasenraumzustände mit Energie } E \leq E_0 \tag{2.4}$$

Im Beispiel des eindimensionalen Harmonischen Oszillators ist diese Zahl gerade gegeben durch die Fläche der Ellipse mit den Halbachsen p_0 und q_0 dividiert durch die Fläche h_0 der Standardzelle

$$\Gamma(E_0) = \frac{\pi p_0 q_0}{h_0} \propto E_0 \tag{2.5}$$

Bei mehr als einer Orts- und Impulskoordinate liegen keine Flächen sondern $2f$ dimensionale Volumen vor. Der Grundgedanke über die Anzahl der Zustände bleibt jedoch gleich.

Von großem Interesse ist aber auch die Zahl der Mikrozustände des Systems, die die Energie E_0 besitzen. Im Bild des Phasenraumes am Beispiel des Harmonischen Oszillators in Abb. 2.2 sind all diese Zustände dadurch charakterisiert, daß sie auf der Phasenraumellipse zur Energie E_0 liegen. Die Zahl der Zustände ist proportional zur Fläche (bzw. zur Länge) dieses Ellipsenrandes. Natürlich ist die Fläche der linienförmigen Ellipsenberandung null. Berücksichtigen wir aber, daß Impulse und Orte nur mit einer endlichen Genauigkeit bestimmt werden können, macht es Sinn diesen Rand mit einer endlichen Dicke δp bzw. δq ($\delta p \propto \delta\sqrt{E} \propto \delta q$ vgl. (2.3)) zu betachten. Damit ist also die Zahl der Zustände bei einer Energie E_0 und vorgegebenem δp bzw. δq oder $\delta\sqrt{E}$ durch die Fläche des Ellipsenrandes der Breite $\delta\sqrt{E}$ gegeben.

$$\Omega(E_0) \propto 2\pi\sqrt{p_0 q_0}\,\delta\sqrt{E} \propto \sqrt{E_0}\,\delta\sqrt{E} \tag{2.6}$$

Die Bezeichnung $\Omega(E_0)$ bezieht sich hier und in Zukunft auf ein kleines Energieintervall δE.

Nachdem wir die Anzahl die Anzahl der Zustände α mit den Phasenraumkoordinaten p_α, q_α für eine fest vorgegebene Energie E_0 kennen, nehmen wir nun in der statistischen Mechanik an, daß all diese Zustände, die wegen der Energieerhaltung möglich sind, mit gleicher Wahrscheinlichkeit realisiert sind. Für die Wahrscheinlichkeit das System bei vorgegebener Energie $E = E_0$ in einem bestimmten Mikrozustand mit den Phasenraumkoordinaten p_α, q_α, E_0 zu finden, ergibt sich also:

$$P(p_\alpha, q_\alpha) = \begin{cases} \dfrac{1}{\Omega(E_0)} & \text{für } \frac{p_\alpha^2}{2m} + \frac{1}{2}\omega^2 q_\alpha^2 = E_0 \text{ erfüllt}\,. \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \tag{2.7}$$

Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung ist gerade so normiert, daß

$$\sum_\alpha P(p_\alpha, q_\alpha) = 1\,. \tag{2.8}$$

Dabei ist die Summe über alle Phasenraumzellen α auszuführen. Mit dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung können nun statistische Mittelwerte berechnet werden. Um z.B. herauszufinden, wo sich der Oszillator im statistischen Mittel befindet, berechnen wir seinen mittleren Ort bzw. Impuls wie folgt:

$$\overline{q} = \sum_\alpha q_\alpha P(p_\alpha, q_\alpha) \tag{2.9}$$

$$\overline{p} = \sum_\alpha p_\alpha P(p_\alpha, q_\alpha) \tag{2.10}$$

2.1.2 Gekoppelte Systeme

Wir betrachten nun 2 voneinander unabhängige Oszillatoren. Diese sollen sich gegenseitig *nicht* beeinflußen. Das vorliegende 2–Teilchensystem wird durch die generalisierten Koordinaten q_1, p_1, q_2, p_2 beschrieben. Aufgrund der gegenseitigen Unabhängigkeit der Teilsysteme folgt für die Wahrscheinlichkeit, Oszillator 1 im Zustand p_1, q_1 bei der Energie E_1 und gleichzeitig Oszillator 2 im Zustand p_2, q_2 bei der Energie E_2 vorzufinden:

$$P(p_1, q_1, p_2, q_2) = P(p_1, q_1)\, P(p_2, q_2) \tag{2.11}$$

Im 4-dimensionalen Phasenraum dieses 2-Teilchenproblems liegen alle Zustände mit Energie $E = E_1 + E_2 \leq E_0$ in einem Ellipsoid, bzw. bei geigneter Skalierung der Impulse relativ zu den Ortskoordinaten in einer 4-dimensionalen Kugel mit einem Radius $\propto \sqrt{E_0}$. Für die Zahl der Zustände $\Gamma(E_0)$ definiert in (2.5) gilt also

$$\Gamma(E_0) \propto E_0^2 \tag{2.12}$$

Angenommen unsere beiden Oszillatoren können Energie austauschen und besitzen zusammen die Energie E_0, dann stellt sich die Frage, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, Oszillator 1 bei der Energie E_1 vorzufinden. Diese Wahrscheinlichkeit wird später durch die Verteilungsfunktion $f(E_1)$ ausgedrückt.

Da ja nach unserer statistischen Annahme alle Mikrozustände mit der Gesamtenergie E_0 mit gleicher Wahrscheinlichkeit eingenommen werden, wird die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Energieverteilung E_1 und E_2 auf die beiden Untersysteme 1 und 2 proportional zur Anzahl der Mikrozustände mit dieser Energieverteilung sein. Diese Anzahl der Zustände, bei denen Oszillator 1 Energie E_1 und Oszillator 2 mit Energie E_2 vorzufinden ist, ergibt sich mit (2.6) zu

$$\Omega(E_1)\Omega(E_2) \propto \sqrt{E_1 E_2} \tag{2.13}$$

Die Verteilungsfunktion $f(E_1)$ erhalten wir nun dadurch, daß wir diese Zahl bei festgehaltenem E_1 integrieren über alle möglichen Energien E_2 wobei wir durch eine entsprechende $\delta(E_0 - E_2 - E_1)$ Funktion für die Erhaltung der Gesamtenergie sorgen:

$$\begin{aligned} f(E_1) &= \int_0^{E_0} \Omega(E_1)\Omega(E_2)\,\delta(E_0 - E_2 - E_1) dE_2 \\ &= \Omega(E_1)\Omega(E_0 - E_1) \propto \sqrt{E_1(E_0 - E_1)} \end{aligned} \tag{2.14}$$

Damit aus dieser Verteilungsfunktion, nun eine Wahrscheinlichkeitsverteilung wird, muß diese noch entsprechend normiert werden:

$$\mathcal{P}(E_1) = \frac{f(E_1)}{\int_0^{E_0} dE_1\, f(E_1)} \tag{2.15}$$

Während die Wahrscheinlichkeitsverteilung von (2.7) sich auf die Wahrscheinlichkeit der Realisierung eines Mikrozustandes mit generalisierten Koordinaten q_α, p_α bezog, handelt es sich bei der Wahrscheinlichkeit $\mathcal{P}$ in (2.15) um eine Wahrscheinlichkeitsverteilung als Funktion der makroskopischen Variablen E_1. $\mathcal{P}(E_1)$ gibt an mit welcher Wahrscheinlichkeit der Makrozustand bei der Energie E_1 realisiert wird, ohne daß wir uns fragen in welchem Mikrozustand sich das System konkret befindet. Ein Makrozustand wird genau dann mit großer Wahrscheinlichkeit realisiert, wenn die Zahl der Mikrozustände, die zu diesem Makrozustand gehören, besonders groß ist.

In analoger Weise, wie wir die Mittelwerte für Ort und Impuls $(\bar{p}, \bar{q})$ in (2.10) berechnet haben, können wir nun auch mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\mathcal{P}(E_1)$ von (2.15) den Mittelwert der Energie des Oszillators 1 berechnen. Die Summe über die diskreten Phasenraumzustände α in (2.10) geht allerdings hier in ein Integral über:

$$\overline{E}_1 = \int_0^{E_0} E_1 \mathcal{P}(E_1)\, dE_1 = \frac{\int_0^{E_0} E_1 f(E_1) dE_1}{\int_0^{E_0} f(E_1) dE_1} = \frac{\int_0^{E_0} E_1 \sqrt{E_1(E_0 - E_1)} dE_1}{\int_0^{E_0} \sqrt{E_1(E_0 - E_1)} dE_1} = \frac{E_0}{2} \tag{2.16}$$

Der Verteilungsfunktion von (2.16) entsprechend ergibt sich für $f = 3$ Oszillatoren, die die Gesamtenergie $E = E_0$ aufteilen:

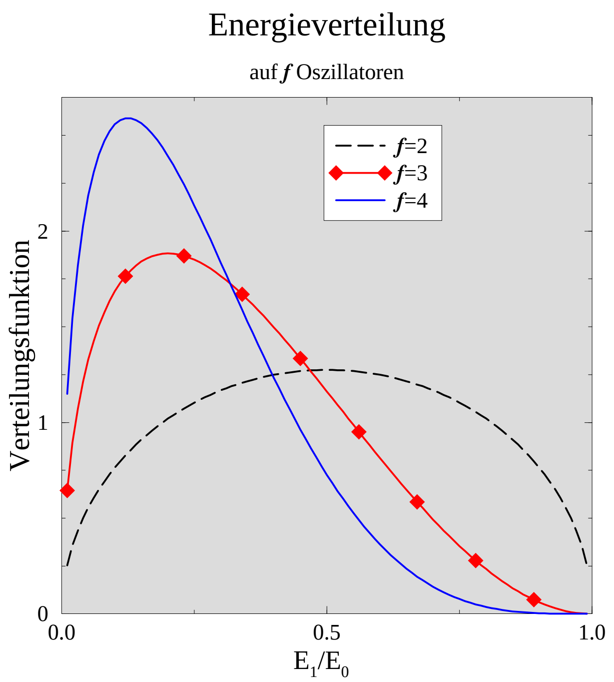


Abbildung 2.3: *Die Wahrscheinlichkeitsdichte $\mathcal{P}(E_1)$ den Oszillator 1 bei der Energie E_1 zu finden, wenn die Gesamtenergie von f Oszillatoren die Energie $E_0 = 1$ ergeben soll für f=2,3 und 4.i*

$$\begin{aligned} f_3(E_1) &= \int_0^{E_0}\int_0^{E_0} \Omega(E_1)\Omega(E_2)\Omega(E_3)\,\delta(E_0 - E_1 - E_2 - E_3)dE_2dE_3 \\ &= \int_0^{E_0}\int_0^{E_0} \sqrt{E_1E_2E_3}\,\delta(E_0 - E_1 - E_2 - E_3)dE_2dE_3 \end{aligned} \tag{2.17}$$

Die mittlere Energie des Oszillators 1 ergibt sich nun zu:

$$\overline{E}_1 = \frac{\int_0^{E_0} f_3(E_1)E_1dE_1}{\int_0^{E_0} f_3(E_1)dE_1} = \frac{E_0}{3} \tag{2.18}$$

Allgemein kann man zeigen, daß die mittlere Energie des Oszillators 1 bei f unabhängigen Oszillatoren $\frac{E_0}{f}$ ist.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen $\mathcal{P}$ für $f = 2, 3$ und $f = 4$ sind in Abb. 2.3 graphisch dargestellt. Man sieht aus dieser Abbildung, daß die Verteilungskurven für steigendes f immer spitzer und schmaler werden. Zwar steigt die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten für den Oszillator E_1 mit seiner Energie an. Eine Energiesteigerung des Oszillator 1 ist aber immer verknüpft mit einer Reduktion der Energie der anderen Oszillatoren und einer entsprechenden Reduktion der Realisierungsmöglichkeiten für diese anderen Oszillatoren. So wird mit steigender Energie E_1 für $E_1 > E_0/f$ schließlich die Gesamtzahl der möglichen Realisierungen kleiner. Dies führt zu dem ausgeprägten Maxima in den Verteilungsfunktionen in Abb. 2.3. Man kann sich leicht vorstellen, daß die Verteilungsfunktionen für eine sehr große Anzahl von Oszillatoren f schließlich zu sehr ausgeprägten Maxima um die statistisch wahrscheinlichste Energieverteilung $\overline{E}_1 = E_0/f$ führt.

Insgesamt nimmt natürlich die Zahl der Zustände von f Oszillatoren mit einer Gesamtenergie $E_1 + \ldots + E_f \leq E_0$ zu mit

$$\Gamma(E_0) \propto E_0^f \tag{2.19}$$

Dies entspricht dem Volumen einer Kugel mit einem Radius $\propto \sqrt{E_0}$ im Phasenraum der Dimension $2f$ und stellt damit eine Verallgemeinerung des Ausdrucks von (2.12) dar.

Zusammenfassung

- Die Mikrozustände eines mechanischen Systems sind eindeutig gekennzeichnet durch den Punkt im Phasenraum, bzw. die Zelle im diskretisierten Phasenraum des Systems

- Ein isoliertes System im statistischen oder thermischen Gleichgewicht hält sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in allen Phasenraumzellen auf, die unter Beachtung der Randbedingungen zugänglich sind.

- Die Wahrscheinlichkeit, ein makroskopisches System, das sich im Gleichgewicht befindet, bei einer bestimmten Energie oder dem Wert einer anderen Observable vorzufinden, ist also proportional zur Zahl der Phasenraumzellen, die das System bei diesem Wert der Observable unter Berücksichtigung der Randbedingungen, einnehmen kann.

- Für ein Teilchen nimmt die Zahl der zugänglichen Phasenraumzustände mit einer Energie $E \leq E_0$ proportional E_0^α zu. Dabei ist der Exponent α z.B. für ein Teilchen, daß sich frei im 3-dimensionalen Raum bewegt $\alpha = 3/2$. Bewegt sich das Teilchen in einem Oszillatorpotential, so gilt $\alpha = 3$. Entsprechend wächst die Zahl der zugänglichen Phasenraumzustände von N unabhängigen Teilchen

$$\Gamma(E_0) \propto E_0^{N\alpha} \tag{2.20}$$

2.2 Entropie und Temperatur von Makrozuständen

Das zentrale Ziel dieses Abschnittes ist es, neben der Energie noch weitere Kenngrößen oder Parameter, von denen ein Makrozustand abhängt, einzuführen. Dazu betrachten wir ein Gesamtsystem aus 2 Teilsystemen 1 und 2. Jedes der Teilsysteme soll makroskopisch sein, also viele Freiheitsgrade besitzen (Größenordnung 10^{24}). Die Gesamtenergie E des Systems, von der wir annehmen, daß wir sie kennen, setzt sich aus 2 Teilenergien E_1, E_2 in additiver Weise zusammen:

$$E = E_1 + E_2\,. \tag{2.21}$$

Das Gesamtsystem soll thermisch isoliert sein. Dies bedeutet, daß kein Energieaustausch mit der Umgebung stattfindet, die Gesamtenergie E bleibt erhalten. Die Teilsysteme 1 und 2 mit den Freiheitsgraden f_1, f_2 dürfen jedoch untereinander wechselwirken und Energie austauschen. Genau genommen sind aber die Forderung (2.21), daß sich die Energien der Teilsysteme zur Gesamtenergie addieren, und die Forderung, daß es eine Wechselwirkung zwischen den beiden Teilsystemen gibt nicht gleichzeitig zu erfüllen. Durch die Hamiltonfunktion läßt sich die Gesamtenergie des Systems angeben:

$$H = \sum_{i=1}^{f_1+f_2} \frac{{p_i}^2}{2m} + \sum_{i<j} V(i,j)$$

Teilen wir die Hamiltonfunktion bezüglich der Teilsysteme auf, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^{f_1} \frac{{p_i}^2}{2m} + \sum_{i<j<f_1} V(i,j) + \sum_{j=f_1+1}^{f_1+f_2} \frac{p_j 2}{2m} + \sum_{f_1<i<j} V(i,j) + \sum_{i\epsilon f_1, j\epsilon f_2} V(i,j) \\ &= H_1 + H_2 + H_{ww} \end{aligned} \tag{2.22}$$

Die Anteile H_1, H_2 stellen die Energien E_1 und E_2 dar, die eindeutig den Teilsystemen 1 und 2 zuzuordnen sind. H_{ww} beschreibt dagegen die Wechselwirkungen zwischen Teilchen, die zu unterschiedlichen Teilsystemen gehören. Wäre $H_{ww} = 0$, so wäre die Gesamtenergie gerade die Summe $E_1 + E_2$ aber es würde zwischen den Teilsystemen keine Wechselwirkung stattfinden. Ist jedoch H_{ww} ungleich 0, so gibt es einen Energieaustausch zwischen den Systemen, aber die Gesamtenergie ist mehr als nur die Summe der Energien der Teilsysteme.

Durch eine einfache Abschätzung wollen wir uns aber nun davon überzeugen, daß für die typischen Fälle, die uns hier in der Statistischen Mechanik interessieren, der Beitrag von H_{ww} vernachlässigbar klein ist gegenüber der Gesamtenergie. Nehmen wir dazu an, daß die beiden Teilsysteme jeweils 10^{24} Teilchen enthalten. Bei Gasen ist der Hauptanteil der Energie durch die kinetische Energie der einzelnen Atome gegeben. Diese kinetischen Energien, $p_i^2/2m$ in (2.22), sind reine Einteilchenenergien und damit additiv in (2.22). Wegen der Kurzreichweitigkeit der intermolekularen Kräfte erhalten wir Beiträge zur Wechselwirkungsnergie nur von den jeweils nächsten Nachbarn. Wenn wir uns nun vorstellen, daß die beiden Teilsysteme in 2 Volumina untergebracht sind, die sich nur an einem Rand berühren, so sitzen von den 10^{24} in einem Teilsystem enthaltenen Atomen nur etwa 10^{16} an der Oberfläche, wo sie mit Atomen des zweiten Systems wechselwirken können. Man sieht also, daß von den 10^{24} Atomen nur ein sehr geringer Teil $10^{16}/10^{24} = 10^{-8}$ überhaupt eine Wechselwirkung mit einem Atom des Nachbarsystems erfährt.

Was passiert denn nun aber genau, wenn wir die beiden Teilsysteme in thermischen Kontakt bringen? Oder anders ausgedrückt: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $\mathcal{P}(E_1)$, Teilsystem 1 mit der Energie E_1 vorzufinden, wenn die Syteme die Möglichkeit haben Energie auszutauschen? Im Fall des Harmonischen Oszillators haben wir gesehen, daß die Zahl der Phasenraumzustände mit Gesamtenergie $E \leq E_0$ in einem System mit f Freiheitsgraden gegeben ist durch $\Gamma(E_0) \propto E_0^f$ (siehe (2.19)). Allgemein können wir also erwarten, daß für diese Zahl der Phasenraumzustände gilt

$$\Gamma(E_0) \propto E_0^{\alpha f}$$

wobei der Koeffizient α eine Zahl ist, die verglichen mit der Zahl der Freiheitsgrade f von der Größenordnung 1 ist. Die Anzahl der Zustände des Systems im Energieintervall $[E_0, E_0 + \delta E]$ können wir nun abschätzen durch:

$$\Omega(E_0) \propto \delta E \frac{d}{dE}\Gamma(E_0) = \delta E \alpha f {E_0}^{\alpha f - 1} \simeq {E_0}^{\alpha f} \tag{2.23}$$

Die Wahrscheinlichkeit $\mathcal{P}(E_1)$, daß wir das Teilsystem 1 in einem Mikrozustand mit der Energie E_1 vorfinden, ergibt sich wie in der Diskussion der Gl.(2.14)-(2.15) zu:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(E_1) &= \int dE_2\, C\Omega(E_1)\Omega(E_2)\delta(E - E_1 - E_2) = C\Omega(E_1)\Omega(E - E_1) \\ &= DE_1^{\alpha f_1}(E - E_1)^{\alpha f_2} \end{aligned} \tag{2.24}$$

wobei C und D Normierungskonstanten sind, sodaß $\int_0^E \mathcal{P}(E_1)dE_1 = 1$ ist. Beispiele für solche Wahrscheinlichkeitsverteilungen $\mathcal{P}$ sind in den Abbildungen von Figur 2.4 dargestellt. Aus Gründen der Darstellung beschränken wir uns auch in diesen Beispielen auf sehr wenige Freiheitsgrade ($f \leq 100$ ist sehr klein gegenüber $f = 10^{24}$ die typische Zahl für Freiheitsgrade in makroskopischen Systemen. Es lassen sich jedoch aus diesen Abbildungen bereits einige interessante Schlüsse ziehen:

- Die Maxima treten in den verschiedenen Verteilungsfunktionen stets auf an der Stelle:

$$\widehat{E}_1 = \frac{f_1}{f_1 + f_2} E \tag{2.25}$$

- Für wachsendes f wird die Kurve immer schmaler und spitzer, d.h. das Maximum wird immer stärker ausgebildet. Für realistische Werte von f erhalten wir also sehr stark ausgeprägte Maxima, und die Wahrscheinlichkeiten, daß System bei einer Energieverteilung zu beobachten, die ein wenig abweicht vom statistischen Mittelwert (2.25) sind extrem klein.

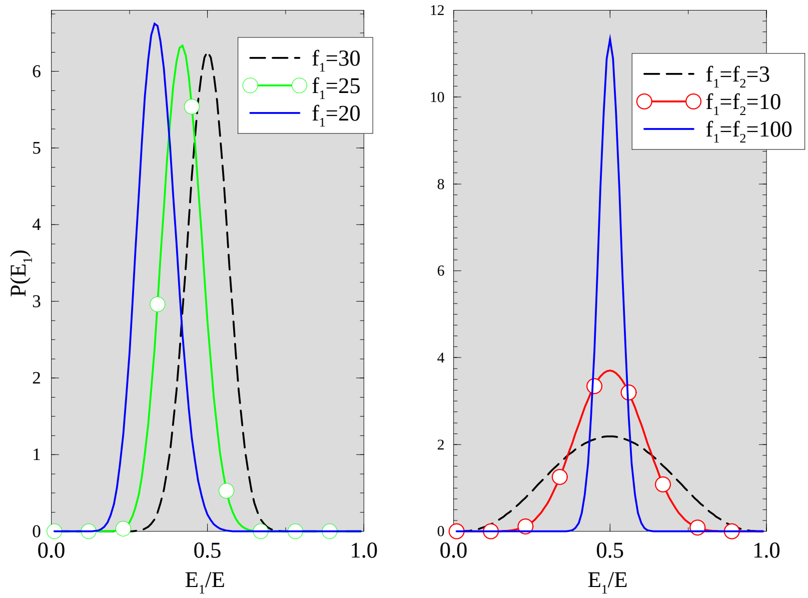


Abbildung 2.4: *Zwei Systeme mit f_1 und f_2 Freiheitsgrade sind im thermischen Kontakt und haben eine Gesamtenergie $E_1 + E_2 = 1$. Im linken Teilbild sind aufgetragen die Wahrscheinlichkeitsdichte $\mathcal{P}(E_1)$ das System 1 bei der Energie E_1 vorzufinden für f_1 = 30, 25 und 20 bei $f_1 + f_2 = 60$. Im rechten Teilbild sind entsprechende Verteilungen für $f_1 = f_2 =$ 3, 10 und 100.*

2.2.1 Definition von Entropie und Temperatur

Wir betrachten nun im folgenden anstatt $\mathcal{P}(E_1)$, den natürlichen Logarithmus dieser Funktion: $\ln(\mathcal{P}(E_1))$ an der Stelle des Maximalwertes $\widehat{E}_1$ (siehe (2.25)). Bei dieser Energie besitzen natürlich sowohl $\mathcal{P}(E_1)$, als auch $\ln(\mathcal{P}(E_1))$ ein Maximum. Der Grund dafür, daß wir hier den Logarithmus dieser Funktion $\mathcal{P}(E_1)$ betrachten und nicht die Funktion selbst, wird erst zu einem etwas späteren Zeitpunkt deutlich werden (siehe Diskussion der Gl.(2.35). Wegen der Extremaleigenschaft der Funktion folgt:

$$
\begin{aligned}
0 &= \left.\frac{\partial}{\partial E_1} \ln \mathcal{P}(E_1)\right|_{\widehat{E}_1} \\
&= \left.\frac{\partial}{\partial E_1} \left[\ln C + \ln \Omega(E_1) + \ln \Omega(E_2)\right]\right|_{\widehat{E}_1} \\
&= \left.\left[\frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Omega(E_1) + \frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Omega(E_2)\right]\right|_{\widehat{E}_1} \\
&= \left.\left[\frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Omega(E_1) - \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Omega(E_2)\right]\right|_{\widehat{E}_1}
\end{aligned} \tag{2.26}
$$

Bei dem Übergang zur letzten Zeile wurde ausgenutzt, daß $E_1 = E - E_2$ ist, sodaß wir mit den Funktionen β_i

$$\beta_i(E_i) = \frac{\partial}{\partial E_i} \ln \Omega_i(E_i) \tag{2.27}$$

Kenngrößen einführen können, die nur von den Parametern des jeweiligen Teilsystems $i = 1, 2$ abhängen. Sind nun die beiden Teilsysteme im statistischen Gleichgewicht, d.h. ist der Makrozustand dadurch gekennzeichnet, daß die Energieverteilung entsprechend den Werten im Maximum der Verteilung $\mathcal{P}(E_1)$ erfolgt, so sind diese Kenngrößen für System 1 und 2 nach (2.26) identisch:

$$\beta_1(\widehat{E}_1) = \beta_2(E_2 = E - \widehat{E}_1) \tag{2.28}$$

Die Dimension der Kenngröße β ist:

$$[\beta(E)] = \frac{1}{\text{Energie}} \tag{2.29}$$

Mit der Funktion β definieren wir die **Temperatur:**

$$T := \frac{1}{\beta(E)} = \left\{ \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E) \right\}^{-1} \tag{2.30}$$

Beachte: Die Temperatur wird in dieser Definition in Einheiten einer Energie angegeben. Wir werden in dieser Vorlesung diese *natürlichen* Einheiten benutzen, bei denen die Temperatur also z.B. in Joule oder auch in Elektronen - Volt (eV) angegeben wird. In der Technik oder im *täglichen Leben* wird eine Temperatur in Grad Celsius oder in Kelvin angegeben. Die Umrechnung der Temperatur von Einheiten Kelvin in Energieeinheiten geschieht durch den Umrechnungsfaktor k, die sogenannte **Boltzmannkonstante**

$$\begin{aligned} T_{\text{Vorlesung}} &= k\, T_{\text{Technik}} \\ \text{mit} \qquad k &= 1.38066 \times 10^{-23} \left[\frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}}\right] \\ &= 8.6181 \times 10^{-5}. \left[\frac{\text{eV}}{\text{Kelvin}}\right] \end{aligned} \tag{2.31}$$

Dies bedeutet auch, daß eine Temperatur von etwa 11600 Kelvin, die von der Größenordnung her typisch für die sichtbare Oberfläche der Sonne ist, einer Energie von 1 eV entspricht, also eine Energieeinheit, die typisch für die Atomphysik ist.

Neben dem Begriff der Temperatur sei an dieser Stelle auch der Begriff **Entropie** definiert:

$$\text{Entropie } S = \ln \Omega(E) \tag{2.32}$$

dabei bezeichnet $\Omega(E)$ hier wie auch bereits vorher die Zahl der Phasenraumzustände, die von einem System im Gleichgewicht bei der Energie E eingenommen werden können.

Nun kann man einwenden, daß eine solche Definition sehr unpräzise ist: Diese Zahl der Zustände

$$\Omega(E) = \Gamma(E + \delta E) - \Gamma(E) \tag{2.33}$$

mit $\Gamma(E)$ die in (2.4) definierte Zahl der Phasenraumzustände mit einer Energie $\leq E$, hängt von der Definition der Intervallgröße δE ab und auch noch von der Definition der Größe der Phasenraumzelle (siehe die Diskussion zu (2.4)) ab. Wir wollen uns zunächst davon überzeugen, daß diese Abhängigkeit sehr gering ist.

Dazu nehmen wir an, daß ein anderer Physiker eine andere Intervallgröße δE^* oder auch eine andere Phasenraumzellgröße als wir hier zur Definition der Entropie gewählt hat. Würde δE^* x-mal so groß sein, wie "unser" δE, so wäre auch die Zahl der Zustände $\Omega^*(E)$ dieses Physikers x-mal so groß, denn es gilt in guter Näherung

$$\frac{\Omega^*}{\delta E^*} = \frac{\Omega}{\delta E}$$

Also müste auch die Entropie S^*, die dieser Physiker bestimmt, sich von unserer Entropie unterscheiden:

$$S^* = \ln \Omega^* = \ln \Omega + \ln\left(\frac{\delta E^*}{\delta E}\right)$$

Nehmen wir nun an, daß die beiden Physiker eine extrem unterschiedliche Wahl bei der Definition der Energieintervalle vornehmen, $\delta E^* = 10^{24}\ \delta E$, so ergibt dies

$$\ln\left(\frac{\delta E^*}{\delta E}\right) = \ln\left(10^{24}\right) \approx 55.$$

Andererseits ist die Zustandsdichte nach (2.23) $\Omega \propto E^{\alpha f}$ mit α einer Zahl von der Größenordnung 1 und f der Zahl der Freiheitsgrade, also für ein Makrosystem $\ln \Omega \propto f \propto 10^{24}$. Damit ergibt sich also

$$S^* = \underbrace{S}_{\propto 10^{24}} + \underbrace{\ln\left(\frac{\delta E^*}{\delta E}\right)}_{\approx 55} \tag{2.34}$$

also auch bei der extrem unterschiedlichen Wahl des Normierungsintervalls δE, ist der daraus resultierende Unterschied im Vergleich zur Entropie selbst vernachlässigbar.

Wir fassen an dieser Stelle einige erste Eigenschaften der Entropie S zusammen:

1) Die Entropie S ist über Gl.(2.32) nur bis auf eine allerdings relativ kleine additive Normierungskonstante definiert. Diese Normierungskonstante ist irrelevant, wenn wir, und das wird im folgenden überwiegend der Fall sein, Differenzen zwischen der Entropie eines Systems im Endzustand und der im Anfangszustand betrachten, da die Normierungskonstante bei dieser Differenzbildung herausfällt. Später werden wir sehen, daß wegen der Eigenschaften der Quantenmechanik diese kleine Unsicherheit bei der absoluten Definition aber auch entfällt, da die Entropie für das System bei der Temperatur $T = 0$ eindeutig definiert werden kann.

2) Betrachtet man ein System, das aus zwei Teilsystemen besteht, so ergibt sich die Gesamtzahl der erreichbaren Zustände Ω als Produkt der Zahl der Zustände für die beiden Teilsysteme

$$\begin{aligned} \Omega &= \Omega_1 \Omega_2 \qquad \text{und damit} \\ S &= \ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2 = S_1 + S_2 \end{aligned} \tag{2.35}$$

die Gesamtentropie ergibt sich also als die Summe der Entropien der Teilsysteme. Dies ist auch der Grund dafür, daß die Definition der Entropie über den Logarithmus der Zahl der Zustände gewählt ist, eine Wahl, die bei der Definition von S (2.32) wie auch bei der Definition der Temperatur T (2.30) zunächst sehr willkürlich schien.

3) Diese Additivität bedeutet, daß die Entropie eine **extensive** Zustandsgröße ist. Vergrößert man das betrachtete System, so steigt eine extensive Größe wie die Entropie etwa proportional zur Größe des Systems an. Andere typische extensive Zustandsgrößen eines Makrosystems sind die Teilchenzahl N, die Energie E und das Volumen V. Die Teilchendichte $\rho = N/V$ ist ein typisches Beispiel für eine nicht extensive, eine **intensive** Zustandsgröße. Verdoppelt man ein System, so bleibt der Wert einer intensiven Größe unverändert.

4) Ein thermisch isoliertes System, das also keine Energie nach außen abgibt oder aufnimmt, stellt sich im statistischen Gleichgewicht im Makrozustand mit der höchsten Entropie ein. Z.B. werden 2 Teilsysteme die Energie so aufteilen, daß sich eine maximale Entropie ergibt. Da ja alle Mikrozustände mit vorgegebener Gesamtenergie die gleiche Realisierungswahrscheinlichkeit haben, wird sich der Makrozustand ergeben, der die meisten Mikrozustände repräsentiert. Dies bedeutet aber, daß dieser Makrozustand die größte Zahl von Mikrozuständen Ω aufweist, und damit ist auch $S = \ln \Omega$ maximal.

Als nächstes soll die Definition der Temperatur in (2.30) weiter betrachtet werden. Die Tatsache, daß wir eine Umrechnungsformel angeben (2.31) zwischen der Temperatur des Alltags und der abstrakten Defintion einer Temperatur in (2.30), scheint zu implizieren, daß diese beiden Größen identisch sind. Dies ist auch, wie wir in der weiteren Vorlesung sehen werden, in der Tat richtig. Um diese Identität zu untermauern sollen zunächst einige Eigenschaften der Temperatur, die direkt aus der Definition in (2.30) folgen, aufgelistet werden:

1) Wenn sich zwei Körper im thermischen (statistischen) Gleichgewicht befinden, so zeigen sie die gleiche Temperatur. Dies ist uns aus der Erfahrung wohl bekannt: Bringt man zwei Körper mit unterschiedlicher Temperatur zusammen und wartet man bis sich ein stabiler Endzustand einstellt, so haben die beiden Körper in diesem Endzustand die gleich Temperatur. In Gleichung (2.28) wurde gezeigt, daß auch die Temperatur, die in (2.30) eingeführt wurde diese Eigenschaft besitzt: Im statistischen Gleichgewicht pendelt sich die Energieverteilung so ein, daß die Gesamtentropie maximal ist. Dies führt dazu, daß die Größen β_i und damit auch die Temperaturen $1/T_i$ der im Gleichgewicht befindlichen Systeme identisch sind.

2) Sind zwei Körper A und B mit einem dritten Körper C jeweils im Gleichgewicht, so sind sie auch untereinander im Gleichgewicht. Diese Aussage, die manchmal als *nullter Hauptsatz der Thermodynamik* bezeichnet wird, ist nach all dem was wir bisher schon gezeigt haben sehr einfach: Zwei Körper sind genau dann im Gleichgewicht, wenn ihre Temperaturen identisch sind. Damit reduziert sich diese Aussage auf

$$T_A = T_C \quad \text{und} \quad T_B = T_C \qquad \Longrightarrow \qquad T_A = T_B$$

3) Die Temperatur ist eine **intensive** Zustandsgröße. Dies ergibt sich aus der Definition: Die Zustandsgröße β ist als Differentialquotient aus Entropie und Energie definiert (2.27). Entropie und Energie sind extensive Größen und damit ist der Quotient unabhängig von der Systemgröße, d.h. intensiv. Dies wissen wir natürlich auch von der Temperatur des Alltags: Bringt man zwei Teile zusammen, so erhält man die Temperatur nicht als Summe der Einzeltemperaturen sondern als geeignetes Mittel.

4) Die Temperatur ist eine positiv definite Größe. Wir haben uns schon an verschiedenen Stellen überlegt, daß die Zustandsdichte Ω sehr rasch und monoton mit der Energie E des Systems anwächst (siehe z.B. (2.23)). Dies bedeutet

$$\beta = \frac{1}{T} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \geq 0$$

was aber wiederum sagt, daß die Temperatur $T \geq 0$ sein muß. Es gibt also einen absoluten Nullpunkt der Temperatur: gerade den Zustand eines Systems, dem wir die Temperatur $T = 0$ Kelvin zuordnen.

Aus dem Wörterbuch der Thermodynamik

- **thermisch isoliert:** Ein System ist von seiner Umgebung thermisch isoliert, wenn kein Energieaustausch mit dieser Umgebung möglich ist.
- **thermischer Kontakt:** Zwei Systeme stehen im thermischen Kontakt, wenn es eine Wechselwirkung zwischen diesen Systemen gibt, über die sie Energie austauschen können. Dieser Wechselwirkungsanteil der Hamiltonfunktion muss aber im Vergleich zur Gesamtenergie so klein sein, daß man die Gesamtenergie immer noch in guter Näherung als Summe der Energien der Teilsysteme bestimmen kann.

2.3 Annäherung an das thermische Gleichgewicht

Wir stellen uns ein System vor, das aus 2 Teilkörpern besteht. Am Anfang seien diese beiden Teilkörper voneinander getrennt (thermisch isoliert) und jeweils im Gleichgewicht. Sie werden dabei charakterisiert durch die Zustandsgrößen Energie, Entropie und Temperatur (E_1^i, S_1^i, T_1^i und E_2^i, S_2^i, T_2^i wobei die Indices 1 und 2 sich auf die beiden Körper beziehen und der obere Index i steht für initial, also dem Anfangszustand). Wir bringen diese beiden Körper nun in einen thermischen Kontakt, sodaß sie Energie austauschen können. Nachdem sich das thermische Gleichgewicht für das Gesamtsystem der beiden Körper im Kontakt eingestellt hat, besitzen die beiden Teilsysteme die Zustandsgrößen E_1^f, E_2^2, S_1^f usw. wobei der obere Index f für final, also Endzustand steht.

Für das Gesamtsystem gilt der Energieerhaltungssatz:

$$E_1^f + E_2^f = E_1^i + E_2^i$$

Die Änderung des Energieinhalts von Körper 1 ist: $Q_1 = E_1^f - E_2^i$. Entsprechendes erhält man für Körper 2 ($Q_2 = E_2^f - E_2^i$). Die Summe der beiden Teiländerungen ist $Q_1 + Q_2 = 0$, d.h. die vom einen Körper aufgenommene Energie- oder Wärmemenge ist gerade so groß wie die vom anderen Körper abgegebene.

Wir haben bereits in der Diskussion auf Seite 23 gesehen, daß für das statistische (thermische) Gleichgewicht des Gesamtsystems im Endzustand gilt:

$$T_1^f = T_2^f \,, \tag{2.36}$$

und die Entropie maximal wird:

$$S_1^f + S_2^f \geq S_1^i + S_2^i \,. \tag{2.37}$$

Bezogen auf die Anfangsbedingungen wollen wir nun 2 Fälle unterscheiden:

1. Fall: Die Temperaturen sind bereits im Anfangszustand identisch: $T_1^i = T_2^i$. Dann folgt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1^i} &= \frac{1}{T_2^i} \\ &\Rightarrow \frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Omega_1^i(E_1^i) = \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Omega_2^i(E_2^i) = -\frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Omega_2^i(E_2^i) \,, \end{aligned}$$

somit ist:

$$\frac{\partial}{E_1}(\ln \Omega_1^i(E_1^i) + \ln \Omega_2^i(E_2^i)) = 0 \,,$$

und

$$\ln \Omega_1^i(E_1^i) + \ln \Omega_2^i(E_2^i) = S_1^i + S_2^i \,,$$

also die Gesamtentropie des Anfangszustandes ist ein Extremum. Da die Wahrscheinlichkeit das System am Anfang in einem Zustand minimaler Entropie zu finden vernachlässigbar ist, sollte es sich dabei um ein Maximum handeln. Das Gesamtsystem befindet sich also in diesem Fall bereits im thermischen Gleichgewicht, die Entropie bleibt gleich und es findet kein Energieaustausch statt.

2. Fall: Die Temperaturen der beiden Körper sind im Anfangszustand unterschiedlich: $T_1^i \neq T_2^i$

In diesem Fall unterscheidet sich der Endzustand vom Anfangszustand, wie wir bereits gesehen haben, sind die Temperaturen im Endzustand einander gleich (2.36), und die Entropie wächst an $S^f - S^i = \Delta S > 0$. Wenn die Gesamtentropie als Funktion der Zeit anwächst, gilt also, $\frac{d}{dt}S > 0$ und mittels Kettenregel folgt daraus:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}S &= \frac{d}{dt}\left(S_1(E_1) + S_2(E_2)\right) \\ &= \frac{\partial}{\partial E_1}S_1 \frac{d}{dt}E_1 + \frac{\partial}{\partial E_2}S_2 \frac{d}{dt}E_2 \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial E_1}S_1 - \frac{\partial}{\partial E_2}S_2\right)\frac{d}{dt}E_1 \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\frac{d}{dt}E_1 \qquad > \quad 0 \end{aligned} \tag{2.38}$$

Ist $T_1 > T_2$, so folgt $\frac{d}{dt}E_1 < 0$. Die Energie fließt von 1 nach 2, d.h. vom wärmeren zum kälteren Körper. Ist dagegen $T_2 > T_1$, mithin also $\frac{d}{dt}E_1 > 0$, dann fließt die Energie von 2 nach 1, wiederum vom wärmern zum kälteren Körper. Auch hier sehen wir also, daß unsere Alltagserfahrung, daß bei einem thermischen Kontakt Energie vom wärmeren zum kälteren Körper fließt, mit den statistischen Überlegungen bei der Definition der Temperatur nach (2.30) verträglich sind.

Wir haben bei dem gerade diskutierten Prozess von Energie- oder Wärmeaustausch gesprochen. In diesem Zusammenhang waren Energie und Wärme gleichbedeutend. Allgemein kann aber ein Energieaustausch auch in anderer Form als in der Form von Wäremaustausch stattfinden. An dieser Stelle soll deshalb in einem ersten Schritt versucht werden, den Unterschied zwischen Wärmeenergie und anderer Formen des Energieaustausches zu verdeutlichen. Wir sprechen von einem Austausch von Wärmenergie zwischen 2 Körpern, wenn zwischen diesen Körpern Energie ausgetauscht wird ohne daß sich andere makroskopische Eigenschaften des Körpers ändern. Die Mikrozustände im Phasenraum der Vielteilchenzustände bleiben identisch. In der Sprache der Quantenmechanik würden wir sagen, daß die Einteilchenpotentiale, in denen sich die atomaren Teilchen bewegen unverändert bleiben (die externen Parameter wie etwa Volumen des Teilsystems oder Druck, der auf das System lastet sind ja unverändert). Damit sind aber auch die stationären Lösungen der Schrödingergleichung, die mikroskopischen Energiezustände unverändert. Was sich ändert bei einem Austausch von Wärmeenergie ist, welche dieser Energiezustände besetzt werden. Bei einer Zufuhr von Wärmeenergie würden also etwa die atomaren Einteilchenzustände mit höherer Energie mit größerer Wahrscheinlichkeit besetzt. Diese Besetzung der Einteilchenzustände wird aber mit der Makrovariablen Entropie umschrieben. Wir können also sagen, daß eine Zufuhr (oder Abfuhr) von Wärmeenergie verbunden ist mit einer Änderung der Entropie, während eine Zufuhr (oder Abfuhr) von Energie in anderer Form mit einer Änderung von anderen Makrovariablen des Systems wie Volumen, Druck oder anderer Zustandsgrößen verbunden ist.

Wir betrachten nochmals die gerade diskutierten Fälle **1** und **2**. Im Fall **1**, gleiche Temperatur bereit zu Beginn des Prozesses, befanden sich die Körper bereits in dieser Anfangsphase im thermischen Gleichgewicht. Damit blieb die Entropie über die Beobachtungsdauer hinweg konstant. Derartige Prozesse (Entropie = konstant) heißen **reversibel**. Man kann die beiden Körper wieder in den Makrozustand des Ausgangspunktes zurückführen.

Im Fall **2** starten wir mit einer Temperaturdifferrenz. Beim Zusammenführen der beiden Körper kommt es zu einem Temperaturausgleich verbunden mit einem Anwachsen der Gesamtentropie. Dieser Prozess ist **irreversibel**. Wir können das System nicht wieder in den Ausgangszustand zurückbringen ohne noch weitere Körper zur Aufheizung oder Abkühlung ins Spiel zu bringen. Im thermischen Gleichgewicht nach dem Temperaturausgleich is die Entropie und damit die Zahl der möglichen Mikrozustände so viel größer als im Anfangszustand, daß es beliebig unwahrscheinlich ist, daß sich das System zufällig doch wieder in einem Mikrozustand realisiert, der den Anfangsbedingungen entspricht.

An dieser Stelle soll nun der Begriff **Wärmebad** oder **Wärmereservoir** eingeführt werden, der an vielen Stellen in der Thermodynamik eine wichtige Bedeutung hat. Wir haben wieder die Situation vorliegen, daß zwei Körper 1 und 2 in thermischen Kontakt gebracht werden. Mit einer mathematischen Definition wollen wir einen Körper 2 gegenüber dem Vergleichskörper 1 als Wärmebad bezeichnen, wenn gilt:

$$\begin{aligned} \left|\frac{\partial^2 \ln \Omega_2}{\partial E_2^2}\Delta Q_2\right| &\ll \beta_2 = \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \\ \Rightarrow \left|\frac{\partial \beta_2}{\partial E_2}\Delta Q_2\right| &\ll \beta_2 \end{aligned} \tag{2.39}$$

Dabei bezeichnet wie üblich Ω_2 die Zahl der Mikrozustände des Wärmebades (bzw. Körpers 2), E_2 die Energie und $\beta_2 = 1/T_2$ die inverse Temperatur. ΔQ_2 ist der Energie- oder Wärmeübertrag auf das Wärmerservoir. Diese Forderung an ein Wärmebad soll durch die folgenden Aussagen erläutert werden:

1. Die Änderung der Kenngröße β_2 des Wärmebades ist bei Zufuhr oder Abfuhr von Wärme ΔQ_2 an das Wärmereservoir vom Betrag her vernachlässigbar klein im Vergleich zu β_2. Da $\beta_2 = \frac{1}{T_2}$, bedeutet dies, daß sich die Temperatur des Wärmebades nicht ändert. Die mathematische Definition (2.39) entspricht also unserer anschaulichen Vorstellung von einem Wärmebad, daß bei einem Kontakt mit dem Körper 1, sich die Temperatur T_2 des Wärmereservoirs nicht ändert.

2. Wie wir bereits in (2.23) festgestellt haben ist $\Omega_2 \propto E_2^{f_2}$ mit f_2 der Zahl der Freiheitsgrade im Teilsystem 2. Daraus ergibt sich

$$\begin{aligned} \beta_2 &= \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \\ &\simeq \frac{f_2}{E_2} \end{aligned}$$

   Damit ergibt sich aber für den Betrag der Änderung von β_2 mit der Energie E_2:

$$\left|\frac{\partial}{\partial E_2}\beta_2\right| = \left|\frac{-f_2}{E_2^2}\right| = \frac{1}{E_2}\beta_2$$

und die Forderung (2.39) führt zu

$$\left|\frac{\beta_2}{E_2}\Delta Q_2\right| \ll \beta_2 \qquad \text{beziehungsweise} \qquad \left|\frac{\Delta Q_2}{E_2}\right| \ll 1$$

Dies bedeutet, daß der Wärmeübertrag ΔQ_2 verschwindend klein ist im Vergleich zum Energieinhalt des Wärmereservoirs E_2.

Wie aber wird sich die Entropie von K_2, der ein Wärmebad sein soll, ändern, wenn er mit K_1 in Kontakt kommt?

Behauptung: Die Entropieänderung des Wärmebades bei der Temperatur T_2 beträgt

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta Q_2}{T_2} \tag{2.40}$$

Zum Beweis:

$$\begin{aligned}
S_2(E_2 + \Delta Q_2) \quad &= \quad \ln \Omega_2(E_2 + \Delta Q_2) \\
&\underbrace{=}_{Taylorentw.} \quad \ln \Omega_2(E_2) + \Delta Q_2 \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} + \Delta Q_2^2 \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \ln \Omega_2}{\partial E_2^2} + \cdots \\
&= \quad \ln \Omega_2(E_2) + \beta_2 \Delta Q_2 + \frac{1}{2}\Delta Q_2 \Delta Q_2 \frac{\partial \beta_2}{\partial E_2} + \cdots \\
&\underbrace{\simeq}_{(2.39)} \quad S_2(E_2) + \beta_2 \Delta Q_2 \\
\Rightarrow S_2(E_2 + Q_2) - S_2(E_2) \quad &= \quad \Delta S_2 = \beta_2 Q_2 = \frac{Q_2}{T_2}
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Dies ist also der Zusammenhang zwischen Energiezufuhr(–abgabe) ΔQ, Entropie S und Temperatur im Falle eines Wärmebades. Ob ein Körper bezüglich eines Energieaustauschs ein Wärmebad ist, hängt allein vom Wärmeübertrag Q_2 ab. Ist Q_2 so klein, daß K_2 als Wärmebad angenommen werden kann, so wird natürlich Q_2 in Körper K_1 nur dann signifikante Änderungen hervorrufen, wenn Q_2 für den Körper K_1 eine beträchtliche Änderung des Wärmeinhalts bedeutet. Dies wird genau dann der Fall sein, wenn der Testkörper K_1 "klein" gegenüber dem Wärmebad K_2 ist.

Für infinitesimal kleine Wärmemengen δQ stellt somit jeder makroskopische Körper ein Wärmebad dar. Daraus ergibt sich für die damit verbundene infinitesimale Änderung der Entropie

$$dS = \frac{\delta Q}{T_2} \tag{2.42}$$

Diese Gleichung gilt bei Prozessen, bei denen der Körper vor und nach dem infinitesimalen Wärmeübertrag δQ im statistischen Gleichgewicht war. Man spricht hier von einem **quasistatischen** Prozess. Es gibt aber auch Prozesse, die irreversibel sind, d.h. $\Delta S > 0$ ohne daß ein Übertrag von Energie stattgefunden hat. Ein Beispiel ist etwa der Gay-Lussacscche Überströmversuch, der in Abb. 1.1 dargestellt ist und bereits in der Einleitung diskutiert wurde. Nach Öffnen des Schiebers ist das System zunächst nicht im Gleichgewicht, die Verteilung der Teilchen auf die Volumina muß sich erst 'einpendeln' (siehe Abb. 1.2). Nachdem sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat, ist die Entropie des Systems,

N Teilchen im Gesamtvolumen, deutlich höher als die des Anfangszustandes, N Teilchen in einem Teilvolumen. Wir beobachten also einen irreversiblen Prozess mit einer Entropieerhöhung ΔS obwohl gar keine Energie zugeführt wurde. Um also auch solche nicht quasistatischen Prozesse zu berücksichtigen, verallgemeinern wir (2.42) zu

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_2} \tag{2.43}$$

Das Gleichheitszeichen in dieser Ungleichung und damit (2.42) gilt genau dann, wenn der Prozess quasistatisch abläuft. (Auf die Unterscheidung bei der Bezeichnung der infinitesimalen Größen δQ mit einem δ aber dS werden wir im nächsten Abschnitt eingehen.)

2.3.1 Die Gestalt der Wahrscheinlichkeitsverteilung

In diesem Abschnitt wollen wir uns etwas genauer ansehen, wie nun die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\mathcal{P}(E_1)$, das Teilsystem 1 bei einer Energie E_1 zu finden, aussieht, wenn es mit einem zweiten Makrosystem im thermischen Kontakt ist. Wir wissen bereits aus den Überlegungen zu (2.14) und (2.15), daß:

$$\mathcal{P}(E_1) \propto \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1) \tag{2.44}$$

Außerdem sei noch einmal erinnert, daß die Entropie gegeben ist durch

$$S = \ln\left[\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)\right]$$

und für die Temperatur

$$\beta_1 = \frac{\partial}{\partial E_1}\ln\Omega(E_1) = \frac{1}{T_1}$$

gilt. Sei $\widehat{E}_1$ die Energie bei der die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\mathcal{P}(E_1)$ das Maximum erreicht. Wir wollen nun die Entropien der beiden Teilsysteme um den Wert $E_1 = \widehat{E}_1$ in einer Taylorreihe entwickeln und führen dazu zur Vereinfachung der Darstellung die Größe $\eta = \widehat{E}_1 - E_1$ ein. Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned}
\ln\Omega_1(E_1) &= \ln\Omega(\widehat{E}_1) + \eta\frac{\partial}{\partial E_1}\ln\Omega_1(\widehat{E}_1) + \frac{1}{2}\eta^2\frac{\partial^2}{\partial E_1^2}\ln\Omega_1(\widehat{E}_1) + \cdots \\
&\simeq \ln\Omega_1(\widehat{E}_1) + \beta_1\eta - \frac{1}{2}\eta^2\lambda_1 &(2.45)\\
\ln\Omega_2(E_2) &\simeq \ln\Omega_2(\widehat{E}_2) - \beta_2\eta - \frac{1}{2}\eta^2\lambda_2 &(2.46)
\end{aligned}$$

wobei:

$$\beta_2 = -\frac{\partial}{\partial E_1}\ln\Omega_2 = \frac{\partial}{\partial E_2}\ln\Omega_2 = \frac{1}{T_2}$$

und:

$$\frac{\partial^2}{\partial E_i^2}\ln\Omega_i(\widehat{E}_i) = -\lambda_i$$

verwendet wurde. Definieren wir nun noch

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$$

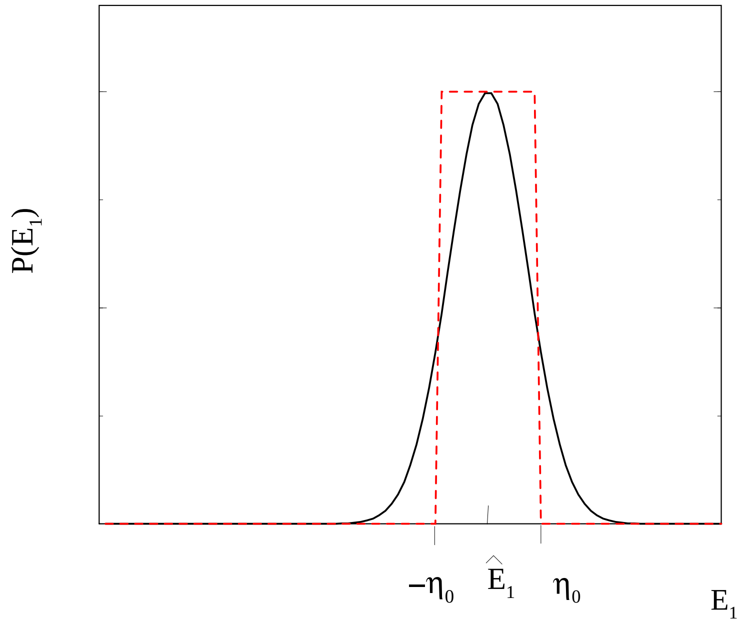


Abbildung 2.5: *Wahrscheinlichkeitsverteilung $\mathcal{P}(E_1)$ nach Gleichung (2.48) und die Näherung durch eine kastenförmige Verteilung.*

so ergibt sich für kleine Werte von $\eta = \widehat{E}_1 - E_1$

$$\ln[\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)] = \ln[\Omega_1(\widehat{E}_1)\Omega_2(E - \widehat{E}_1)] + \eta\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) - \frac{1}{2}\eta^2\lambda \tag{2.47}$$

Im thermischen Gleichgewicht, also genau an der Stelle $E_1 = \widehat{E}_1$ gilt, daß die Temperaturen der beiden Körper identisch sind: $T_1 = T_2$ (siehe (2.28)). Außerdem muß natürlich der Koeffizient λ in (2.47) positiv sein, denn

$$\lambda = -\left.\frac{\partial^2 \ln[\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)]}{\partial\eta^2}\right|_{\eta=0}$$

und ein positives λ ist gleichbedeutend damit, daß die Gesamtentropie des System ($= \ln[\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)]$) an der Stelle $\eta = 0$ nicht nur ein Extremum sondern ein Maximum aufweist. Damit können wir also (2.47) zusammenfassen

$$\begin{aligned}
\ln[\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)] &\approx \ln[\Omega_1(\widehat{E}_1)\Omega_2(E - \widehat{E}_1)] - \frac{1}{2}\lambda\eta^2 \\
\underbrace{\Rightarrow}_{(2.44)} \mathcal{P}(E_1) &= \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1) \\
&\approx \Omega_1(\widehat{E}_1)\Omega_2(E - \widehat{E}_1)\, e^{-\frac{\lambda\eta^2}{2}} \qquad (2.48)
\end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung das System bei einer Energieverteilung $(E_1, E_2 = E - E_1)$ vorzufinden, entspricht also in dieser Näherung (2.48), die für kleine Abweichungen der Energie E_1 von $\widehat{E}_1$ gilt, einer Gaußverteilung.

Die Breite der Verteilung wird durch

$$\eta_0 = E_{10} - \widehat{E}_1 = \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}} \tag{2.49}$$

charakterisiert. Das ist die Entfernung des Energiewertes vom Wert $\widehat{E}_1$ des Maximums der Verteilung, bei dem $\mathcal{P}(E_1)$ auf den Wert

$$\mathcal{P}(E_{10}) = \Omega_{tot}(\widehat{E}_1)e^{-\frac{\pi}{4}} = 0.4559 \times \Omega_{tot}(\widehat{E}_1)\,,$$

also etwa auf die Hälfte des Maximalwertes $\Omega_{tot}(\widehat{E}_1)$ abgefallen ist. Approximiert man die Gaußverteilung durch eine kastenförmige Verteilung, die an den Stellen $\widehat{E}_1 \pm \eta_0$ vom Maximalwert $\Omega_{tot}(\widehat{E}_1)$ auf 0 abfällt (siehe Abb. 2.5), so ist die Zahl der Zustände unter dieser kastenförmigen Verteilung identisch mit der Zahl der Zustände, die man aus der Integration der Verteilung $\mathcal{P}(E_1)$ erhält. Man kann also sagen, daß sich in dieser *kastenförmigen* Näherung der Wahrscheinlichkeitsverteilung alle vom System eingenommenen Zustände im Intervall $[\widehat{E}_1 - \eta_0, \widehat{E}_1 + \eta_0]$ befinden. Diese Gesamtzahl der Zustände ist also gegeben durch

$$\Gamma_{tot} = \Omega_{tot}(\widehat{E}_1)\,2\eta_0 \tag{2.50}$$

Zunächst die Frage: Wie groß ist dieses Intervall, wie groß ist η_0? Dazu erinnern wir uns noch einmal daran, daß die Zustandsdichte eines makroskopischen Systems Ω rasant mit der Energie anwächst $\Omega \propto E^f$ mit f der Zahl der Freiheitsgrade (siehe z.B. (2.23)). Damit ergibt sich für die Entwicklungskoeffizienten λ_i in (2.47)

$$\begin{aligned} \lambda_i &= -\frac{\partial^2 \ln \Omega_i}{\partial E_i^2} \\ &\propto -\frac{\partial^2 f_i \ln E_i}{\partial E_i^2} \\ &= \frac{f_i}{E_i^2} \end{aligned}$$

Damit wäre also der Wert für η_0 nach (2.49)

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{E}{\sqrt{f}} \quad \propto \quad 10^{-12} \times E$$

ein Bruchteil der Energie des Systems. Dies bedeutet einerseits, daß die Gaußkurve in Abb. 2.5 extrem schmal ist. Andererseits ist η_0, oder auch $2\eta_0$, eine geeignete natürliche Wahl für das Energieintervall, das wir ja noch bestimmen müssen (siehe Diskussion auf Seite 24) zur Definition der Entropie. Wählt man aber nun $2\eta_0$ für dieses Energieintervall und nimmt man außerdem die in Abb. 2.5 skizzierte ‘Kastennäherung’ für die Verteilung, so ist die Entropie gleich dem natürlichen Logarithmus der in (2.50) definierten Gesamtzahl Γ_{tot} der Zustände, die vom System mit nicht verschwindender Wahrscheinlichkeit eingenommen werden können.

Im thermischen Gleichgewicht, wo ja die Entropie maximal ist, ist somit auch die Anzahl der möglicherweise realisierten Zustände maximal. Die Verteilung der Gesamtenergie auf die Teilbereiche geschieht so, daß diese Zahl der möglichen Zustände maximal wird. In diesem Fall können wir umgedreht am wenigsten genau sagen, welchen der Zustände unser System einnimmt. Unser Nichtwissen um den tatsächlichen Mikrozustand des Systems wird also auch maximal. Die Entropie wird deshalb häufig auch als ein Maß für das Nichtwissen dargestellt.

Aus dem Wörterbuch der Thermodynamik

- **quasistatisch:** Ein Prozess, bei dem die Energie oder auch äußere Parameter des Systems verändert werden, verläuft quasistatisch, wenn das System zu jedem Zeitpunkt im statistischen Gleichgewicht ist. Die Parameteränderung erfolgt also so langsam, dass die "Einschwingzeiten" (die Zeiten, die das System braucht um unter den geänderten Parametern das Gleichgewicht einzustellen) vernachlässigbar sind

- **reversibel:** Ein makroskopischer Prozess heißt umkehrbar oder reversibel, wenn die Entropie des Systems sich dabei nicht ändert.

- **adiabatisch:** Ist ein Prozess quasistatisch und wird keine Wärmeenergie ausgetauscht, so heißt er adiabatisch.

2.4 Zustandsdichte und äußere Parameter

Ein makroskopisches System ist nicht nur durch die Energie sondern auch durch andere, makroskopisch meßbare, voneinander unabhängige Parameter charakterisiert. Typische Beispiele für solche Parameter des Makrozustandes sind das Volumen, das das System einnimmt, ein elektrisches oder magnetisches Feld, in dem sich das System befindet oder auch die Teilchenzahl oder die Gesamtmasse des Systems. Diese makroskopischen Parameter werden auch als äußere Parameter bezeichnet.

Bisher haben wir nur die Energie als Parameter oder Zustandsvariable des Makrozustandes betrachte. Zwei Systeme können miteinander wechselwirken und Energie austauschen. Solange keine Änderungen anderer Zustandsvariablen betrachtet wird, ändern sich die prinzipiell möglichen Mikrozustände des Systems nicht. Die möglichen Zustände im Phasenraum, oder aus der Sicht der Quantenmechanik: die Energieeigenzustände sind in diesem Fall unverändert. Ein Energieaustausch zwischen den Makrosystemen findet in diesem Fall nur dadurch statt, daß sich die Wahrscheinlichkeiten für die Besetzung der quantenmechanischen Zustände, der Mikrozustände der beteiligten Systeme ändern. Bei einem solchen Austausch von Wärmeenergie wird also die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Körpers, der Wärmeenergie aufnimmt, für solche Mikrozustände größer, die eine höhere Energie besitzen. Entsprechend wird auch diese Energieänderung ausschließlich durch eine Änderung der Entropie beschrieben (2.42)

$$\delta Q = T\, dS$$

Der Energieinhalt eines Makrosystems kann aber auch durch die Änderung der makroskopischen Zustandsvariablen hervorgerufen werden. Als erstes Beispiel wollen wir dazu das in Abb. 2.6 dargestellte Beispiel heranziehen: Wie im linken Teilbild dargestellt, soll das Volumen eines Gas, das sich in einem Kolben befindet, reduziert werden. Durch das Zusammenpressen, Hineindrücken des Stempels, wird offensichtlich Arbeit an diesem Gas geleistet, d.h. Energie zugeführt. Wie wirkt sich diese Zufuhr mechanischer Arbeit auf die Mikrozustände des Systems aus? Dies ist schematisch im rechten Teilbild skizziert. Dabei wollen wir zunächst einmal eine Auswirkung auf die stationären Lösungen der Schrödingergleichung in der Quantenmechanik diskutiern: Aus der Quantenmechanik wissen wir, daß für die Bewegung von Teilchen in einem Kastenpotential mit einer Ausdehnung in der x-Richtung von $2x$, stationäre Lösungen der Schrödingergleichung nur bei diskreten Energiewerten gefunden werden. Diese seien durch die Energieniveaus im rechten Teilbild mit der Ausdehnung $2x$ angedeutet. Reduziert man nun das Volumen, in dem sich die Teilchen bewegen können, z.B. dadurch, daß man die Ausdehnung des Volumens in x-Richtung auf die Hälfte reduziert, so ist nur noch jeder zweite Energieeigenwert der ursprünglichen Ausdehnung $2x$ auch ein erlaubter Energieeigenwert für das neue Volumen (siehe Energieniveaus im linken Teil des rechten Teilbildes von Abb. 2.6). Ganz allgemein gilt: Durch die Reduktion des Volumens wird die Dichte der Einteilchenniveaus reduziert. Beginnen wir nun im großen Volumen mit dem System in einem bestimmten Mikrozustand, d.h. mit einer bestimmten Besetzung der Einteilchenzustände. Führt man dann die Reduktion des Volumens in einer Weise durch, daß sich die Besetzung der Einteilchenniveaus nicht ändert, so wird die Energie, die wir von außen mechanisch an dem System durch Zusammenpressen leisten, von dem System dadurch aufgenommen, daß die Einteilchenenergien größer werden. Diese Aufnahme von mechanischer Arbeit (durch Veränderungen

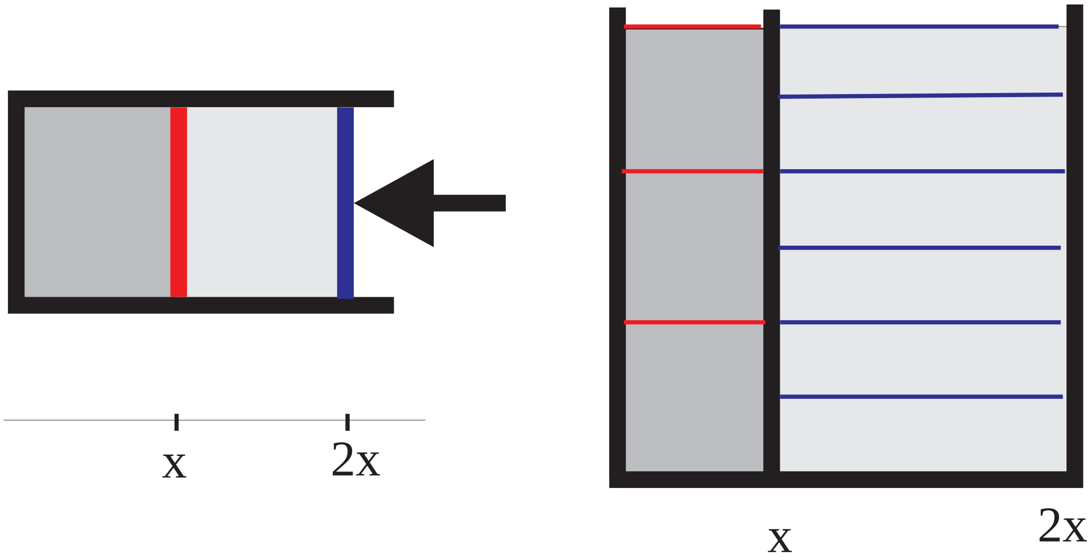


Abbildung 2.6: *Schematische Darstellung des Einflusses von einem verringerten Volumen V auf die Energieeigenwerte des Hamiltonoperators. Ausführlichere Diskussion im Text.*

der Einteilchenenergien) unterscheidet sich von der Aufnahme von Wärmeenergie, wo ja die Besetzung der Einteilchenzustände modifiziert wird.

Diesen Mechanismus der Aufnahme von mechanischer Arbeit durch die Veränderung des Volumens können wir uns auch im Rahmen der klassischen Mechanik überlegen. Die Reduktion des Volumens, das für die Teilchen zugänglich ist, bedeutet eine Reduktion des erlaubten Phasenraumvolumens. Atome unseres Gases, die vor dem Zusammenpressen Phasenraumzellen belegt haben, die nun unzugänglich geworden sind, müssen ausweichen auf Zellen in dem reduzierten Raum. Durch die von außen zugeführte mechanische Arbeit wird gleichzeitig der typische Impuls der Teilchen erhöht, was natürlich zu einer Erhöhung der Energie führt.

Als ein weiteres Beipiel für die Änderung von äußeren Parametern betrachten wir ein System von Teilchen mit magnetischem Moment μ, die sich in einem externen Magnetfeld aufhalten. Der äußere Parameter ist in diesem Fall die Stärke des Magnetfeldes $\vec{B}$. Das magnetische Moment des Teilchens i sei $\vec{\mu}_i$. Es liefert im magnetischen Feld $\vec{B}$ einen Beitrag zur Gesamtenergie $\Delta E_i = -\vec{\mu}_i \vec{B}$. Nehmen wir als Beispiel an, daß die elementaren magnetischen Momente auf einen Spin der Teilchen mit der Länge $\frac{3}{2}\hbar$ basiert, so sagt uns die Quantenmechanik, daß es für diesen Spin und dem damit verbundenen magnetischen Moment 4 Einstellmöglichkeiten relativ zur Richtung des Magnetfeldes gibt. Die Abhängigkeit des magnetischen Anteils ΔE_i zur Einteilchenenergie ist für diese 4 Spineinstellungen in Abb. 2.7 dargestellt entsprechend der Beziehung

$$\Delta E_i \quad = \quad -\vec{\mu}_i \vec{B} = -\mu_{z,i} B_z = g \mu_B m_{z,i} B$$

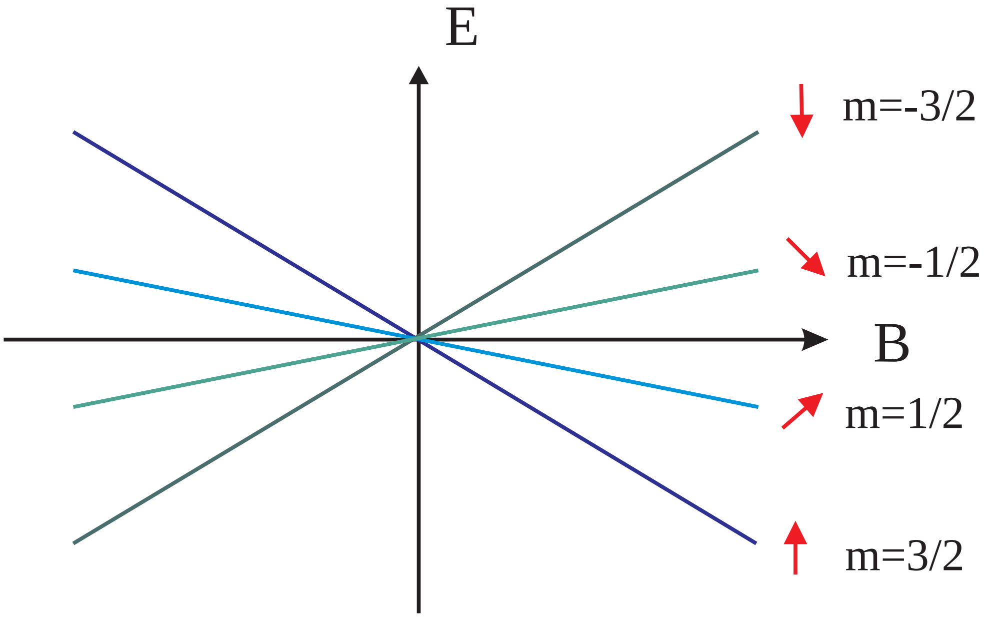


Abbildung 2.7: *Energien für ein magnetisches Moment in einem externen Magnetfeld. Aufgetragen sind die Energien für die verschiedenen Spineinstellungen eines Systems mit Spin 3/2 als Funktion des externen Magnetfeldes B.*

$$m_{z,i} \quad = \quad \{-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}\} \tag{2.51}$$

Auch hier führt also die Veränderung des externen Parameters B zu einer Modifikation der Energieeigenwerte. Durch eine Vergrößerung von B werden einige Energiewerte attraktiver, andere bekommen einen größeren Wert.

Die Überlegungen aus diesen Beispielen sollen nun in einem allgemeinen Zusammenhang diskutiert werden. Dazu wollen wir jetzt $\Omega(E, x)$, die Anzahl möglicher Zustände des Systems, bei einer Energie E und einem Wert x für den äußeren Parameter betrachten. Um den Einfluß des äußeren Parameters auf diese Zahl der Zustände genauer zu analysieren, betrachten wir eine Änderung dieses Parameters um den Wert dx: $x \to x + dx$. Wie in den bereits diskutierten Beispielen und wie noch einmal in Abb. 2.8 dargestellt, werden die Energien einiger Zustände so verändert, daß sie aus dem Energieintervall $[E, E+\Delta E]$ 'herausfallen', andere 'rutschen' durch $x \to x + dx$ in das Energieintervall hinein. Zur Berechnung dieser Zu- und Abnahme der Zahl der Zustände in $[E, E + \Delta E]$, berechnen wir für jeden Zustand α die Abhängigkeit seiner Energie vom Parameter x

$$y_\alpha = \frac{dE_\alpha}{dx} \tag{2.52}$$

und klassifizieren alle Zustände auch noch nach diesem Parameter y

$$\Omega(E, x) = \sum_y \Omega_y(E, x) \tag{2.53}$$

wobei Ω_y die Anzahl der Zustände bei der Energie E und dem Parameter x ist, für die außerdem gilt, daß der in (2.52) Parameter im Intervall $[y, y+\Delta y]$ liegt. Insgesamt ergibt sich so eine Änderung der Zustände im Energieintervall $[E, E + \Delta E]$:

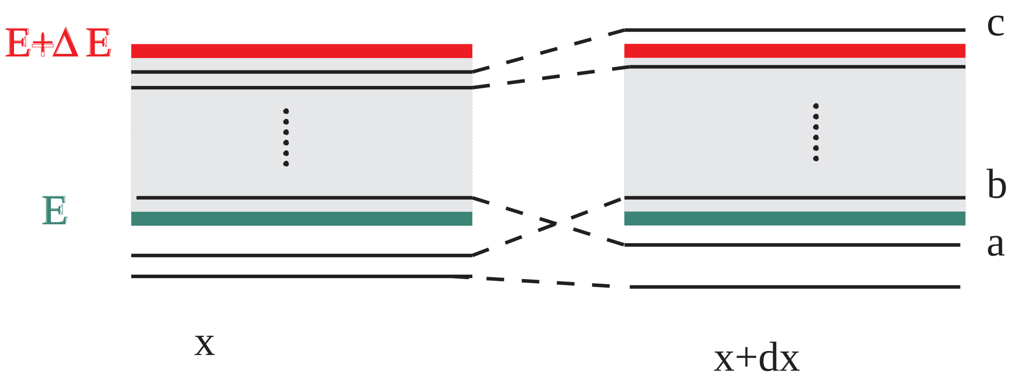


Abbildung 2.8: *Änderung der Energien einzelner Zustände bei Veränderung des externen Parameters von x nach $x + dx$. Skizziert sind insbesondere die Zustände, die bei dieser Änderung von x in das Energieintervall $[E, E + \Delta E]$ hineinkommen (b) beziehungsweise herausfallen (a und c).*

$$\begin{aligned} \Omega(E, x + dx) - \Omega(E, x) &= \frac{\partial}{\partial x}\Omega(E, x)dx \\ &= \sum_y \frac{y}{\Delta E}\Omega_y(E, x)dx \quad + \sum_y \frac{-y}{\Delta E}\Omega_y(E + \Delta E, x)dx \end{aligned} \tag{2.54}$$

Die Gesamtbilanz enthält Zugänge und Abgänge bei der unteren Energiegrenze E (1.Summand in der zweiten Zeile) sowie Zu- und Abgänge bei der oberen Grenze $E+\Delta E$. An der unteren Grenze gibt es Zugänge bei positiven Werten von y und zwar je mehr je größer der Wert von y bezogen auf das Energieintervall ist. An der oberen Energiegrenze führt ein positiver Wert von y hingegen zu einer Reduktion der Gesamtzahl. Dies kommt durch das Minuszeichen im zweiten Summanden zum Ausdruck. Diesen Ausdruck können wir weiter umrechnen

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}\Omega(E, x)dx &= \frac{1}{\Delta E}\sum_y \left[\Omega(E, x)\frac{\Omega_y(E, x)}{\Omega(E, x)}y \right. \qquad (2.55) \\ &\qquad \left. -\Omega(E + \Delta E, x)\frac{\Omega_y(E + \Delta E, x)}{\Omega(E + \Delta E, x)}y\right] dx \\ &= \frac{1}{\Delta E}\left[\Omega(E, x)\overline{y}(E, x) - \Omega(E + \Delta E, x)\overline{y}(E + \Delta E, x)\right] dx \qquad (2.56) \end{aligned}$$

Im Übergang zur zweiten Zeile wurde ein Mittelwert für den Parameter y eingeführt

$$\overline{y}(E, x) = \sum_y y\frac{\Omega_y(E, x)}{\Omega(E, x)} \tag{2.57}$$

also den statistischen Mittelwert für die typischen Ableitungen der Energieeigenwerte nach dem Parameter x bei den vorgegebenen Werten für E und x. Dieser Mittelwert wird unten weiter diskutiert. Im Grenzübergang $\Delta E \to 0$ gilt für eine beliebige Funktion f

$$\frac{f(E) - f(E + \Delta E)}{\Delta E} \simeq -\frac{d}{dE}f$$

so daß wir (2.56) umschreiben können:

$$\frac{\partial}{\partial x}\Omega(E,x)dx = -\frac{\partial}{\partial E}\left[\Omega(E,x)\overline{y}(E,x)\right]dx$$

beziehungsweise

$$\frac{\partial}{\partial x}\Omega(E,x) = -\overline{y}(E,x)\frac{\partial}{\partial E}\Omega(E,x) - \Omega(E,x)\frac{\partial}{\partial E}\overline{y}(E,x) \tag{2.58}$$

Dividieren wir diese Gleichung durch $\Omega(E,x)$, so entsteht:

$$\frac{\partial}{\partial x}\ln\Omega(E,x) = -\overline{y}\frac{\partial}{\partial E}\ln\Omega(E,x) - \frac{\partial}{\partial E}\overline{y}(E,x) \tag{2.59}$$

Schon an dieser Stelle können wir den Einfluß der Änderung des äußeren Parameters auf die Entropie $S = \ln\Omega$ abschätzen. Zuvor stellt sich aber die Frage, wie groß jeweils der Beitrag der Summanden in unserem Ausdruck für $\frac{\partial}{\partial x}\ln\Omega(E,x)$ ist. Um das herauszufinden, machen wir wieder die Abschätzung (siehe z.B. (2.23)):

$$\Omega(E,x) \propto E^f \Rightarrow \ln\Omega \propto f\ln E$$

wobei f eine von E unabhängige Zahl von der Größenordnung der Zahl der Freiheitsgrade des Systems ist. Damit ist erste Summand auf der rechten Seite von Gl.(2.59) proportional zur Zahl der Freiheitsgrade f des Sytems, während der zweite Summand keine solche Abhängigkeit von der Zahl der Freiheitsgrade aufweist. Im thermodynamischen Grenzfall $f \to \infty$ dominiert also dieser erste Term und wir können (2.59) schreiben:

$$\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial\ln\Omega(E,x)}{\partial x} = -\overline{y}\frac{\partial S}{\partial E} = -\overline{y}\frac{1}{T} \tag{2.60}$$

Zum weiteren Verständnis sei an dieser Stelle der in (2.57) definierte Wert $\overline{y}$ diskutiert. In dieser Definition wird über alle möglichen Werte von y summiert, wobei in jedem Summanden der aktuelle Wert von y mit der Zahl der Zustände, die diesen Wert y einnehmen (Ω_y) multipliziert wird. Die gesamte Summe wird durch die Gesamtzahl der Zuständ (Ω) dividiert, sodaß der in (2.57) definierte Wert $\overline{y}$ gerade dem statistischen Mittelwert der Größe y beziehungsweise (siehe (2.52))

$$-\overline{F}_x = \overline{y} = \frac{1}{\Omega(E,x)}\sum_y y\,\Omega_y(E,x) = \overline{\frac{\partial E}{\partial x}} \tag{2.61}$$

Im gleichen Wortsinn, wie in der klassischen Mechanik sprechen wir hier bei der Ableitung (mit negativem Vorzeichen) der Energie nach dem Parameter x von der **generalisierten Kraft**, die das System der Änderung des Parameters x vom System entgegenstellt. Vergrößert sich der Parameter x um den Wert Δx, so ändert sich die Energie des Systems um den Betrag des Wegintegrals für die Arbeit

$$\Delta E = \Delta W = -\int_x^{x+\Delta x} F_x dx = -F_x\Delta x$$

Betrachten wir für die Größe x einen Parameter von der Dimension einer Länge, so besitzt die mittlere generalisierte Kraft tatsächlich die Dimension einer Kraft. Betrachten wir mehrere äußere Parameter x_i, so gilt:

$$S(E,x_1,\ldots,x_n) = \ln\Omega(E,x_1,\ldots,x_n) \tag{2.62}$$

Eine infinitesimale Entropieänderung wird durch ein totales Differential dS gegeben. Zur Definition des Totalen Differentials und seiner Bedeutung sei auf den Anhang A verwiesen. Im Fall der Entropie gilt unter Ausnutzung von (2.30) und (2.60)

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S}{\partial E} dE + \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial S}{\partial x_i} dx_i \\ &= \frac{1}{T} dE + \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{T} \overline{F}_{x_i} dx_i \\ &\Rightarrow \quad T dS = dE + \sum_{i=1}^{n} \overline{F}_{x_i} dx_i \end{aligned} \tag{2.63}$$

Damit schreibt sich das totale Differential der Energie:

$$dE = T dS - \sum_{i=1}^{n} \overline{F}_{x_i} dx_i \tag{2.64}$$

Die Energieänderung, die durch die Änderung der äußeren Parameter dx_i gegen die generalisierten Kräfte $\overline{F}_{x_i}$ am System geleistet werden, bezeichnet man als Zufuhr von Arbeit. Im Gegensatz steht der erste Term auf der rechten Seite dieser Gleichung für die Energieänderung ohne Änderung der Parameter, allein durch die Änderung der Entropie. Eine solche Energieänderung bezeichnet man als eine Energieänderung durch Zufuhr oder Abnahme von Wärmeenergie.

Beispiel: Das ideale Gas

Unser äußerer Parameter sei nun das Volumen des Gefäßes, in dem sich ein Gas befindet. Befindet sich ein Teilchen oder Atom in dem Gefäß der Größe V, so ist die Zahl der Phasenraumzustände proportional zu diesem Volumen V: $\Omega \propto V$. Sind also N Atome im Volumen V, so ist die Zahl der Phasenraumzuständem, die dieses System einnehmen kann: $\Omega \propto V^N$ Zur Berechnung der mittleren generalisierten Kraft, die durch die Änderung des Systemparameters V hervorgerufen wird berechnen wir

$$\ln \Omega = N \ln V + \ln konst \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega = N \frac{\partial}{\partial V} \ln V = \frac{N}{V} \tag{2.65}$$

Nach (2.60) und (2.61) gilt nun

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega &= \frac{1}{T} \overline{F}_V \\ -\frac{\partial}{\partial V} \overline{E} &= \overline{F}_V \end{aligned}$$

Ändert sich das Volumen um ΔV, so ändert sich auch die innere Energie des Systems:

$$\overline{F}_V \, \Delta V = -\Delta E$$

Das Volumen soll sich nun, wie etwa in Abb. 2.6 dargestellt dadurch ändern, daß eine Oberfläche der Größe O mit der Flächennormalen in Richtung $\vec{O}$, um das Wegstück $\Delta \vec{x}$ verrückt wird. Damit ist diese Energieänderung

$$\Delta E = -\overline{F}_V \vec{O} \Delta \vec{x}$$

Die Dimension der generalisierten Kraft ergibt sich als eine Kraft pro Fläche, also ein Druck p. Ersetzt man in (2.65) die generalisierte Kraft durch den Druck p, so erhalten wir **Zustandsgleichung eines Idealen Gases**

$$pV = NT \tag{2.66}$$

Nach dieser Veranschaulichung des Begriffes generalisierte Kraft im Fall des externen Parameters V betrachten wir noch einmal das totale Differential der Entropie (2.63):

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV \qquad \Rightarrow \\ TdS &= dE + pdV \qquad \Rightarrow \\ dE &= TdS - pdV = \delta Q + \delta W \end{aligned} \tag{2.67}$$

Das bedeutet, daß die infinitesimale Änderung der inneren Energie, dE, durch Wärmezufuhr ($\delta Q = TdS$) oder Arbeit am System ($\delta W = -pdV$) erfolgen kann. Dabei haben wir mit Absicht unterschieden zwischen den infinitesimal kleinen Größen dE auf der einen Seite und δQ, δW auf der anderen Seite. Die Energie ist eine Zustandsgröße des Systems: für einen vorliegenden Systemzustand können wir den Energieinhalt eindeutig (bis allenfalls auf eine globale Konstante, die den Referenzpunkt für unsere Energieskala setzt) bestimmen. Bewegt sich das System von einem Zustand (i) zu einem zweiten (f) so ist die Änderung der Energie eindeutig $E_f - E_i$, unabhängig auf welchem Weg das System von (i) nach (f) gekommen ist. Wir können deshalb die infinitesimale Änderung dieser Zustandsgröße mit der Differentialform dE bezeichen, denn das Integral

$$\int_i^f dE = E_f - E_i$$

ist unabhängig vom Weg. Man kann jedoch einem System keinen Wärmeinhalt zuordnen. Zufuhr oder Abnahme von Wärmeenergie bezieht sich immer auf einen bestimmten Prozess. Das gleiche gilt für die mechanische Arbeit. Deshalb werden die entsprechenden infinitesimalen Größen mit δQ und δW bezeichnet. Weitere Bemerkungen zu diesem Thema finden sich im Anhang A.

Neben der Energie ist auch die Entropie für Systeme im Gleichgewicht eindeutig definiert und stellt somit eine Zustandsgröße dar. Entsprechend können wir infinitesimale Änderungen als Differentialformen auffassen (siehe (2.63))

$$dS = \left(\frac{\partial}{\partial E}S\right) dE + \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} S dx_i \tag{2.68}$$

$$= \frac{1}{T}dE + \sum_i \frac{1}{T}\overline{F}_{x_i} dx_i = \frac{1}{T}\delta Q \tag{2.69}$$

da: $dE = \delta Q - \sum_i \overline{F}_{x_i} dx_i$ Für eine Änderung des Systems von einem Zustand zu einem anderen ist der Faktor $\frac{1}{T}$ eine Größe, die sich im Allgemeinen entlang des Weges ändert, ist also auch wegabhängig. Dieser Faktor $\frac{1}{T}$ macht aus dem infinitesimalen δQ das totale Differential dS. Man nennt darum $\frac{1}{T}$ **integrierenden Faktor**. Die Wärmedifferenz

$$\int\limits_i^f \delta Q = Q_f - Q_i \tag{2.70}$$

ist eben nur für einen ganz speziellen Prozess definiert und für sich nicht wegunabhängig, während der Integrand $\delta Q/T = dS$ zu einem wegunabhängigen Integral führt.

2.5 Die Hauptsätze der Thermodynamik

In diesem Abschnitt sollen einige wichtige Ergebnisse dieses Kapitels noch einmal in einer Form zusammengefaßt werden, die man häufig als die Hauptsätze der Thermodynamik bezeichnet. An einigen Stellen werden dabei geeignete Ergänzungen hinzugefügt.

Der erste Hauptsatz:

Jedem Makrozustand eines Systems können wir eine Größe E, als Energie oder innere Energie bezeichnet, zuordenen. Diese Größe E ist für abgeschlossene Systeme eine Erhaltungsgröße. Eine infinitesimale Änderung der Energie kann auf 2 Weisen erfolgen.

$$dE = \delta Q + \delta W \tag{2.71}$$

nämlich in Form von eines Wärmeübertrages δQ oder durch mechanische Arbeit δW. Zur Bedeutung dieser Größen:

δQ: Vom System thermisch aufgenommene oder abgegebene Wärme hat zur Folge, daß sich die Wahrscheinlichkeit ändert, mit der die einzelnen Mikrozustände α mit der jeweiligen Energie E_α realisiert sind. An den prinzipiell möglichen Zuständen im Phasenraum und deren Energie ändert sich bei dieser Form der Energieänderung nichts. Wird z.B. Energie in Form von Wärme zugeführt, so werden mit einer größeren Wahrscheinlichkeit Mikrozustände mit einer höheren Energie eingenommen. Dadurch wird der Mittelwert der Energie erhöht. Entsprechend bedeutet eine Abgabe von Wärmeenergie, eine erhöhte Realisierungswahrscheinlichkeit für Mikrozustände mit niedriger Energie E_α.

δW: Eine Energieänderung in Form von mechanischer Arbeit ist mit einer Änderung eines externen Parameters des Systems verknüpft. Diese Änderung des externen Parameters hat zur Folge, daß die Energien der einzelnen Mikrozustände verändert sind.

Der zweite Hauptsatz

Bringen wir 2 makroskopische Systeme in thermischen Kontakt, so wird im Allgemeinen Energie zwischen diesen beiden Systemen ausgetauscht werden. Dieser Energieaustausch erfolgt so lange, bis sich zwischen ihnen ein thermisches (statistisches) Gleichgewicht ausbildet. Die Energieverteilung der Gesamtenergie $E = E_1 + E_2$ auf die beiden Teilsysteme wird sich aus rein statistischen Gründen dabei so einpendeln, daß die Gesamtzahl der möglichen Mikrozustände beider Teilsysteme maximal wird:

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2 = E - E_1) \tag{2.72}$$

Wir beschreiben diesen Sachverhalt damit, daß wir sagen, die **Entropie** $S = \ln \Omega(E_1, E_2)$ **wird maximal**. Jedem Gleichgewichtszustand zwischen Sytemen, bei dem sich also die Verteilung der Energie auf die Subsysteme so eingependelt hat, daß unter den gegebenen Voraussetzungen (also gegebene externe Parameter) das statistische Gleichgewicht eingestellt hat, wird eine Größe S, die Entropie, zugeordnet. Für diese Entropie gilt:

- Bei thermisch isolierten Systemen, befindet sich die Entropie im Maximum: Bei dem Übergang zum thermischen Gleichgewicht wächst also die Entropie an.

$$\Delta S = \sum_i \Delta S_i \geq 0 \tag{2.73}$$

- Ein Prozess, bei dem sich das System zu jedem Zeitpunkt im thermischen Gleichgewicht befindet heißt **quasistatisch** oder **quasistationär**. Quasistatische Prozesse müssen also so langsam ablaufen, und die Änderung der exterenen Parameter muß so stetig verlaufen, daß die Relaxationszeiten, die Zeiten, die das System braucht um das statistische Gleichgewicht zu realisieren, vernachlässigbar klein sind. Als ein Beispiel für einen Prozess, der nicht quasistationär abläuft, sei noch einmal auf das Beispiel der Abb. 1.1 hingewiesen. Nachdem der Schieber zwischen den beiden Teilvolumina geöffnet wurde, dauert es eine Weile, bis sich die Teilchen auf die beiden Teilvolumina entsprechend der statistischen Verteilung verteilt hatten (siehe Abb. 1.2) In dieser Zwischenzeit war das System nicht im statistischen Gleichgewicht, der Prozess ist also nicht quasistationär. Für quasistationäre Prozesse gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen Änderung der Entropie und zugeführte, beziehungsweise abgeführte Wärmeenergie:

$$dS = \frac{1}{T}\delta Q \tag{2.74}$$

Der dritte Hauptsatz

Entzieht man einem System Energie in Form von Wärmeenergie, so wird die Temperatur immer geringer, bis man sich schließlich der Grenztemperatur $T \to 0$ (siehe Diskussion im Paragraphen 2.2) nähert. In diesem Grenzfall wird das System also ausschließlich Mikrozustände mit minimaler Energie, den Grundzustand, einnehmen. Die Zahl dieser Mikrozustände Ω ist gerade die Entartung des Grundzustandes. Das bedeutet, daß bei diesem Prozess die Entropie $S = \ln\Omega$ einen festen Grenzwert annimmt Die Entropie besitzt also die Grenzwerteigenschaft:

$$T \to 0 \quad \Rightarrow \quad S \to S_0 \tag{2.75}$$

Dieser Grenzwert der Entropie S_0 ist eine von allen anderen Parametern unabhängige Größe. Dieser dritte Hauptsatz, häufig auch **Satz von Nernst** genannt hat interessante Konsequenzen:

In der bisherigen Diskussion sind wir davon ausgegangen, daß die Entropie eindeutig definiert ist bis auf eine kleine, globale Konstante, die von der Definition der Zustandsdichte abhing (siehe Diskussion im Abschnitt 2.2). Diese globale Konstante fiel bei der Betrachtung von Entropiedifferenzen zwischen zwei Zuständen heraus. Wenn die Entropie des Sytem bei $T = 0$ eindeutig definiert ist, so sind nun damit auch die Entropien bei anderen Temperaturen eindeutig definiert.

Das Nernstsche Theorem zeigt aber auch, daß der Grenzfall $T = 0$ nur asymptotisch erreicht werden kann. Dies bedeutet, daß man ein System nie auf die absolute Temperatur $T = 0$ abkühlen kann. Um diese Behauptung zu verifizieren, betrachten wir einen Kühlvorgang, zunächst einmal unter der Annahme, daß die Entropie für verschiedene Werte

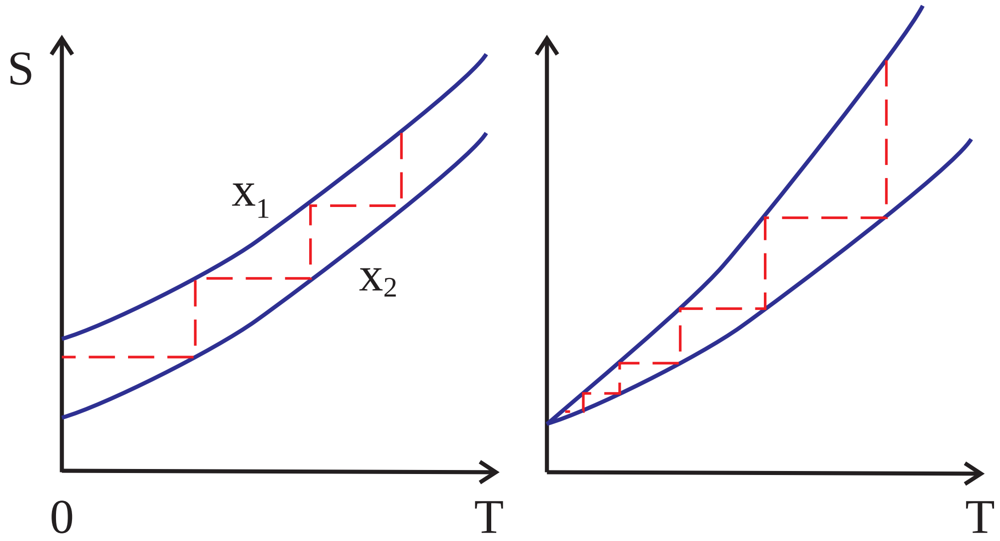


Abbildung 2.9: *Entropie als Funktion der Temperatur bei verschiedenen externen Parametern ohne (linkes Teilbild) und mit Berücksichtigung des Nernst'schen Theorems. Die gestrichelten Linien stellen einen Kühlvorgang dar (siehe Diskussion im Text).*

der externen Variablen x unterschiedliche Werte annimmt, und daß ein solcher Unterschied auch bei $T = 0$ gegeben ist (siehe linkes Teilbild der Abb. 2.9). Die Abkühlung eines Systems erfolgt typischerweise in einzelnen Schritten, die in diesem Entropie S als Funktion der Temperatur T Diagramm durch eine gestrichelte Linie dargestellt sind. In einem ersten Schritt wird das System bei konstanter Temperatur T_1, also in Anwesenheit eines Wärmebades der entsprechenden Temperatur, vom Wert des externen Parameters x_1 nach x_2 gebracht. In einem zweiten Schritt kann das System dann ohne das Wärmebad Energie abgeben, indem es sich von einem Zustand mit Parameter x_1 wieder nach x_2 begibt. Bei diesem Schritt soll mechanische Arbeit, keine Wärmeenergie abgegeben werden, d.h. dieser Schritt erfolgt adiabatisch, also ohne Änderung der Entropie. Bei geeigneter Wahl der externen Parameter sinkt dabei die Temepratur von T_1 auf T_2. Wir haben damit ein System bei einer tieferen Temperatur und können dieses oder den größten Teil dieses Systems in einem nächsten Schritt als Wärmereservoir benutzen. Das Verfahren kann wiederholt werden und führt schließlich auf die Temperatur $T = 0$.

Im rechten Teilbild ist ein entsprechender iterativer Kühlvorgang unter Berücksichtigung des Nernstschen Satzes dargestellt: Die beiden Entropiekurven enden bei $T = 0$ in einem gemeinsamen Punkt. Man sieht schon an dieser Darstellung, daß die Erniedrigung der Temperatur dadurch in jedem Schritt geringer ausfällt und der Grenzfall $T = 0$ nur asymptotisch erreicht werden kann. Dieses Verhalten können wir uns aber auch in anderer Weise verdeutlichen: Um den Grenzfall $T = 0$ zu erreichen, müssen wir den Zustand, F mit nach dem Nernstschen Theorem, wohldefinierter Entropie S_0 erreichen. Dies wird mathematisch durch das Wegintegral

$$\int^F dS = \int^F \frac{1}{T}\delta Q$$

beschrieben. Man sieht, daß bei diesem Wegintegral die abzuführenden Wärmeenergien mit dem für $T \to 0$ divergenten Faktor $1/T$ multipliziert wird, was den Grenzübergang zum absoluten Nullpunkt F verhindert.

Zum physikalischeren Verständnis kann man für diesen Übergang zur Temperatur $T \to 0$ aber auch das Integral der abzuführenden Wärme betrachten

$$\int \delta Q = \int T\,dS$$

Der Wert dieses Integrals hängt vom Weg ab, über den wir uns dem absoluten Temperatur Nullpunkt nähern wollen. Unabhängig von den Details dieses Weges streben aber die Wärmemengen, die etwa pro Zeiteinheit abgeführt werden können mit der Temperatur T gegen Null (siehe rechte Seite der obigen Gleichung). Dies wird natürlich auch aus dem rechten Teil der Abbildung 2.9 deutlich.

Kapitel 3

Makroskopische Thermodynamik

3.1 Die Enthalpie

In diesem Kapitel werden homogene makroskopische Systeme betrachtet, die ihren Makrozustand in quasistatischen infinitesimalen Prozessen verändern. Zur Beschreibung so eines Systems können wir zuerst den ersten Hauptsatz heranziehen, der die Änderung der inneren Energie eines Systems darstellt in der Form:

$$dE = T\,dS - \sum_i F_{x_i}\,dx_i \tag{3.1}$$

Diese Darstellung der Differentialform dE legt nahe, daß man die innere Energie E als eine Funktion der Zustandsparameter Entropie S und weitere externe Parameter x_i betrachtet.

$$E(S, x_i) \qquad \text{mit} \quad \frac{\partial E}{\partial x_i} = \begin{cases} T & \text{für } x_i = S \\ F_{x_i} & \text{sonst} \end{cases} \tag{3.2}$$

Jede Änderung der inneren Energie dE ist dabei verbunden entweder mit einer Änderung der Entropie dS (dabei wird dann Wärmeenergie übertragen) oder einer Änderung eines der anderen Parameter x_i, was dann mit einem Übertrag von mechanischer Arbeit verbunden ist. Die Temperatur T hat dabei eine ähnliche Funktion wie die generalisierten Kräfte F_{x_i}. Generalisierte Kräfte F_{x_i} sind ein Maß dafür, welcher Energieaufwand von außen geleistet werden muß, beziehungsweise welche Energie vom System nach außen abgegen wird, um eine Änderung des Parameters x_i um die Größe dx_i zu bewirken. In Analogie dazu wissen wir, daß ein System die Tendenz hat seine Entropie zu vergrößern, weil das ja zu einem statistisch wahrscheinlicheren Makro-Zustand führt. Dabei muß die Energie des Systems vergrößert werden. Die Temperatur kann man nun als Maß interpretieren, wieviel 'Widerstand' die Umgebung dieser Entropieänderung entgegensetzt. Aus dieser Sicht ist also auch die Temperatur durchaus als eine generalisierte Kraft anzusehen.

Diese Aussagen können wir uns am Beispiel des idealen Gases verdeutlichen. Wir haben bereits gesehen, daß im Fall eines Gases das Volumen V als externe Variable hinzukommt und der Druck p die entsprechende generalisierte Kraft ist. Damit ergibt sich für die Energieänderung von (3.1)

$$dE = T\,dS - p\,dV \tag{3.3}$$

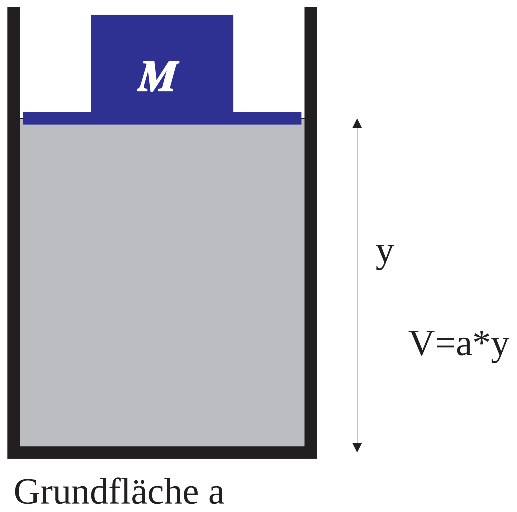


Abbildung 3.1: *Eine Masse M drückt über einen beweglichen Kolben auf ein Gas mit dem Volumen V=a*y.*

Wir betrachten hier also in natürlicher Weise die innere Energie als Funktion von Entropie und Volumen $E(S, V)$ mit der entsprechenden Differentialform

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV$$

Aus dem Vergleich dieser Gleichung mit (3.3) können wir direkt ablesen, daß folgende Beziehungen gelten:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \quad \text{und} \quad -p = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \tag{3.4}$$

Die Indizes V beziehungsweise S an den Klammern um die partiellen Ableitungen sollen daran erinnern, daß dies der andere Parameter ist von dem E abhängt und daß dieser Parameter natürlich bei der partiellen Ableitung konstant gehalten wird.

Um das Volumen V um $\triangle V$ zu verringern, muß die Arbeit $|p \triangle V|$ aufgebracht werden. Der Druck p bezeichnet also den Widerstand des Gases gegen die Volumenreduzierung. Genauso muß auch bei dem Versuch die Entropie um $\triangle S$ zu erhöhen, eine Wärmeenergie $T \triangle S$ aufgebracht werden. Auch hier steht die Temperatur für die generalisierte Kraft, bezogen auf den Systemparameter Entropie.

Als Beipiel betrachten wir nun das System von Abb. 3.1: Ein Gas befindet sich in einem Kolben mit der Bodenfläche a. Die Abdeckung des Kolbens hat eine Masse M, befindet sich im Abstand y über der Bodenfläche und ist beweglich. Das Volumen des Gases beträgt also $V = ay$. Durch die Erdanziehung, charakterisiert durch die Erdbeschleunigung g, auf die Abdeckung der Masse M wirkt auf das Gas im Volumen die Gewichtskraft Mg. Wenn sich dieses System im Gleichgewicht befindet, gilt:

$$\underbrace{\text{Druckkraft des Gases}}_{\text{pa } \hat{e}_y} + \underbrace{\text{Gewichtskraft der Masse}}_{\text{Mg}(-\hat{e}_y)} = 0$$

Damit gilt auch die folgende Gleichgewichtsbedingung:

$$p = \frac{Mg}{a} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \tag{3.5}$$

Wenn wir nun das System *Gas im Kolben* betrachten und mögliche Änderungen dieses Systems z.B. durch Aufheizen, so müssen wir immer diese Gleichgewichtsbedingung (3.5) beachten. Diese Gleichgewichtsbedingung können wir etwas vereinfachen. Betrachten wir dafür die Summe der Energien des Gases und der Masse. Die Gesamtenergie ist dann:

$$\begin{aligned} H &= E_{Gas}(S,V) + E_{Masse}(M,V) \\ &= E_{Gas}(S,V) + Mg\frac{V}{a} \quad = \quad E_{Gas}(S,V) + pV \end{aligned} \tag{3.6}$$

Mit dieser neuen Energie H läßt sich die Gleichgewichtsbedingung einfacher formulieren. Es gilt nämlich (vgl.(3.5))

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial E_{Gas}}{\partial V}\right) + \frac{Mg}{a} = -p + \frac{Mg}{a} = 0 \tag{3.7}$$

Für diese Gesamtenergie ist jedoch das Volumen V kein unabhängiger Parameter mehr, da es ja durch die Gleichgewichtsbedingung (3.7) festgelegt wird. Damit kann also die Gesamtenergie nur abhängen von den Parametern M (bzw. dem Druck p, der ja über (3.5) mit M verknüpft ist, und S. Es muß also gelten:

$$H(S,p) = E_{\mathrm{Gas}}(S,V) + E_{\mathrm{Masse}}(p,V) \tag{3.8}$$

Diese Aussage, daß die Größe H allein von den unabhängigen Variablen S und p abhängt ist leicht bewiesen. Wir betrachten dazu die Differentialform:

$$\begin{aligned} dH &= dE_{Gas} + d\,(pV) \\ &= T\,dS - p\,dV + V\,dp + p\,dV \\ &= T\,dS + V\,dp \end{aligned} \tag{3.9}$$

In dem gerade diskutierten Beispiel kann man die Größe H identifizieren mit der Gesamtenergie des Gases plus der aufliegenden Masse. Aber auch in vielen anderen Fällen ist es unter Umständen geschickter, nicht das Volumen als externen Parameter des Systems Gas zu betrachten sondern lieber den Druck. So ist bei allen thermodynamischen Prozessen auf der Erdoberfläche, die in offenen Gefäßen stattfinden, der Druck durch den Atmosphärendruck auf der Oberfläche konstant vorgegeben (ganz analog zum konstanten Druck durch die Abdeckung in Abb. 3.1). Für solche Prozesse ist es sinnvoll statt der Energie, die von dem Parameter Volumen abhängt, eine entsprechende Größe zu betrachten, die den Druck neben der Entropie als unabhängigen Parameter aufweist. Natürlich könnten wir immer die Energie als Funktion von Entropie und Druck ausrechnen, indem wir wir einfach aus (3.4) eine Beziehung $V(p)$ zwischen p und V herleiten und dann das Volumen V jeweils durch die entsprechenden Ausdrücke $V(p)$ ersetzen. Damit verlieren aber die Beziehungen (3.4) zwischen den Zustandsgrößen E, S, V, T, p ihre einfache Form.

Wir kennen solche Transformationen von einem Typ von Koordinate auf einen anderen z.B. aus der Mechanik, wo der Übergang von den generalisierten Geschwindigkeiten zu den generalisierten Impulsen über eine Legendre Transformation von der Lagrangefunktion zur Hamiltonfunktion bewerkstelligt wird. Auch in der Mechanik kann man natürlich den aktuellen Wert der Hamiltonfunktion als Funktion der Geschwindigkeiten berechnen (beziehungsweise den Wert der Lagrangefunktion mit den Impulskoordinaten). Für die Bewegungsgleichungen benötigen wir aber die jeweiligen Funktionen als Funktion der zugehörigen Koordinaten, also die Hamiltonfunktion als Funktion von Impulsen und Koordinaten, die Lagrangefunktion als Funktion von Geschwindigkeiten und Koordinaten. Wir werden sehen, daß wir auch hier in der Thermodynamik durch Legendre Transformationen neben der Energie andere Potentiale definieren können, sodaß sich jeweils geeignete 'Bewegungsgleichungen' ergeben wie im Beispiel (3.4) für die Energie.

Wir definieren deshalb allgemein für ein System mit einer Energie $E(S,V)$ eine Legendre Transormation zum thermodynmischen Potential H, genannt **Enthalpie** über

$$E(S,V) \overset{\text{Legendre Trans.}}{\Longrightarrow} H(S,p) = E(S,V) + pV\,. \tag{3.10}$$

Nach der Rechnung von (3.9) gilt für die Enthalpie $H(S,p)$:

$$\begin{aligned} dH(S,p) &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \\ &= T\,dS + V\,dp \end{aligned}$$

und damit ebenfalls:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad \text{und} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \tag{3.11}$$

Die Enthalpie ist also zu verstehen als Summe aus der inneren Energie und dem Produkt aus Druck und Volumen. Dies entspricht also der Summe der inneren Energie des Systems und der Arbeit, die das System verrichten mußte, um sein Volumen V gegen einen konstanten Druck p seiner Umgebung zu gewinnen.

Zur Bedeutung der Enthalpie

- Betrachten wir einen Prozess bei dem das Volumen $V = konst.$ gehalten wird. Ein solcher Prozess heißt isochor. Für das entsprechende System gilt dann $dV = 0$ und damit ist auch $p\,dV = 0$. Das bedeutet, daß eine Änderung der inneren Energie nur durch eine Wärmezufuhr bewirkt werden kann. Also gilt $dE = \delta Q$. (Das Integral $\int \delta Q$ ist zwar wegabhänging, aber der Weg ist durch $V = konst.$ schon festgelegt.) dE ist also die Änderung der Wärmeenergie bei isochoren Prozessen. Betrachten wir jetzt einen Prozess mit konstantem Druck (isobar). In diesem Fall gilt $\delta Q = dH$. dH ist damit die Änderung der Wärmemenge bei isobaren Prozessen.

  Die Enthalpie und die innere Energie können wir demnach als Wärmefunktionen oder Wärmeinhalte bei den entsprechenden Prozessen betrachten. Mit Hilfe dieser Überlegung erhalten wir die folgenden Beziehungen für die spezifischen Wärmekapazitäten:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{3.12}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{3.13}$$

Diese Wärmekapazitäten können experimentell relativ einfach gemessen werden, indem man bestimmt, welche Wärmemenge ΔQ dem Probekörper zugeführt werden muß, um eine Temperatursteigerung ΔT zu erreichen. Aus dem Quotienten $\Delta Q/\Delta T$ erhält man dann die entsprechenden Wärmekapazitäten.

- Die Enthalpie spielt aber auch eine wichtige Rolle in der Diskussion von Versuchen, bei denen Gas expandiert, oder auch bei Gasströmen. Als Beispiel soll der Drosselversuch von Joule und Thomson, der in Abb. 3.2 skizziert ist herangezogen werden. In dieser Abbildung wird schematisch die Strömung eines Gases durch ein Rohr dargestellt. Das Rohr sei thermisch isoliert, es wird also keine Energie nach außen abgegeben. Das Gas strömt jedoch nicht widerstandsfrei durch das Rohr. Dies wird in der Abbildung durch einen "Pfropfen" dargestellt. Bei dem Durchgang durch den Pfropfen ist das Gas nicht im thermischen Gleichgewicht, die Vorgänge in diesem Pfropfen können durchaus nicht-quasistatischer Natur sein. Es ist also eine Entropieerhöhung möglich, ohne daß Wärme zugeführt wird. Am Anfang und am Ende des Rohres soll das Gas aber wieder im thermischen Gleichgewicht sein, sodaß die Gleichung für das ideale Gas, $pV = NT$ erfüllt ist. Um die Strömung des Gases gegen den Rohrwiderstand zu ermöglichen muß auf der linken Seite, wo das Gas zugeführt wird, ein Überdruck p_1 gegenüber der rechten Seite erzeugt werden, $p_1 > p_2$. Dazu ist also für eine vorgebene Gasmenge eine Energiezufuhr erforderlich. Dies bedeutet, daß die innere Energie dieser Gasmenge nicht erhalten bleibt. Es muß nämlich die Energie hinzugefügt werden, die auf der Zufuhrseite erforderlich ist um gegen den Druck p_1 das Volumen der betrachteten Gasmenge V_1 zu erzeugen. Auf der rechten Seite wird dafür die entsprechende Energie, die für das Volumen V_2 bei dem Druck p_2 erforderlich ist frei. Die Energiebilanz lautet also

$$\begin{aligned} \Delta E = E_2 - E_1 &= \Delta Q && + \Delta W \\ &= \underbrace{0}_{\text{therm. isoliert}} && + p_1 V_1 - p_2 V_2 \end{aligned}$$

Dies bedeutet aber, daß

$$E_2 + p_2 V_2 = E_1 + p_1 V_1 \tag{3.14}$$

Die Enhalpie des betrachten Gasanteils $E + pV$ (siehe (3.10)) bleibt also erhalten. Man sagt auch, daß diese Forderung nach der Erhaltung der Enthalpie die "Joule-Thomson Expansion" definiert.

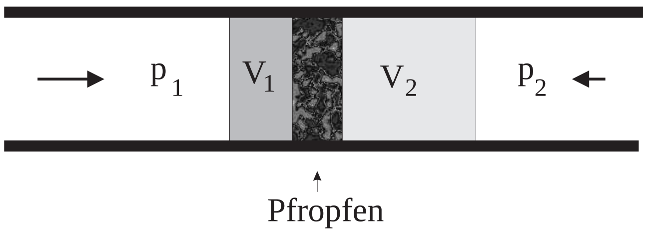


Abbildung 3.2: *Ein Rohr, durch das ein Gas strömt, ist durch einen durchlässigen Pfropfen verstopft. Damit das Gas durch das Rohr strömt muß auf der Zufuhrseite (links) ein Überdruck* p_1 *relativ zum Druck auf Ausgangsseite,* p_2 *(rechts) erzeugt werden.*

3.2 Das Ideale Gas I

Um die Begriffe der Thermodynamik, die wir bisher eingeführt haben, weiter zu verdeutlichen, sollen in diesem Abschnitt die Eigenschaften eines idealen Gases diskutiert werden. Hier wollen wir ein ideales Gas durch die Zustandsgleichung

$$pV = NT\,, \tag{3.15}$$

definieren. Dabei bezeichen p den Druck, V das Volumen, N die Teilchenzahl (Zahl der Atome) und T die Temperatur. Wir werden auf dieses Standardbeispiel noch häufiger zurückgreifen und später auch sehen, daß wir diese Zustandsgleichung aus den mikroskopischen Eigenschaften eines idealen Gases ableiten können (siehe dazu auch die Herleitung derZustandsgleichung (2.66)). Hier wollen wir aber ein ideales Gas über die Zustandsgleichung (3.15) definieren und zunächst einmal die folgende Behauptung beweisen:

Die Energie eines idealen Gases ist durch die Temperatur T eindeutig bestimmt

$$E_{\text{Ideales Gas}} = E(T, \cancel{V}) \tag{3.16}$$

Bevor wir diese Behauptung beweisen sollen noch einige Bemerkungen zur Bedeutung dieser Tatsache gemacht werden. In dieser Aussage steckt die Behauptung, daß bei festgehaltener Temperatur die Energie eines idealen Gases etwa durch die Vergrößerung des Volumens V nicht verändert wird, die Energie also in dieser Darstellung nicht vom Volumen abhängt. Natürlich können wir die Energie eines idealen Gases, so wie wir das allgemein z.B. im vorangehenden Abschnitt gemacht haben, als Funktion von Entropie und Volumen darstellen $E(S, V)$. Wenn man jetzt das Gas thermisch isoliert und das Volumen um $-\Delta V$ verringert, so müssen wir dem Gas die Energie $p\Delta V$ zuführen. Bei festgehaltener Entropie hängt also die Energie schon vom Volumen ab. Durch die Kompression des Gases wird aber auch die Temperatur erhöht. In der Gleichung (3.16) steckt also die Behauptung, daß wir die Energie allein über die Temperatur bestimmen können.

Zum Beweis der Behauptung (3.16) betrachten wir die innere Energie als Funktion von T und V, $E = E(T, V)$. In dieser Darstellung ist dann die Differentialform für eine Energieänderung gegeben durch:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT \quad + \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \tag{3.17}$$

Nun gilt nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik für ein System mit dem externen Parameter V, $dE = T\,dS - p\,dV$. Löst man diese Gleichung nach dS auf, so ergibt sich

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}(dE + p\,dV) \\ &= \frac{1}{T}\,dE + \frac{N}{V}\,dV \\ &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + \frac{N}{V}\,dV \end{aligned} \tag{3.18}$$

Beim Übergang zur zweiten Zeile wurde die Zustandsgleichung (3.15) benutzt und die dritte Zeile folgt aus der zweiten Zeile durch Einsetzen von (3.17). Vergleichen wir jetzt diesen Ausdruck für dS mit dem exakten Differential dS, wobei wir die Entropie als Funktion des Volumens und der Temperatur betrachten $S(V,T)$:

$$dS(V,T) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \tag{3.19}$$

Aus dem Vergleich dieser Darstellung von dS mit (3.18) erhalten wir folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{N}{V}\end{aligned} \tag{3.20}$$

Jetzt leiten wir diese Ausdrücke noch ein zweites mal ab und zwar nach den Parametern, die in (3.20) jeweils konstant gehalten wurden:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \tag{3.21}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{N}{V}\right) \\ &= -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V}\end{aligned} \tag{3.22}$$

Da die Entropie als Funktion von V und T wenigstens zweimal stetig differenzierbar sein soll, gilt

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \qquad \text{und damit} \\ \frac{1}{T}\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} &= \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V}\end{aligned}$$

Natürlich soll auch die innere Energie als Funktion von T und V wenigstens zweimal stetig differenzierbar sein

$$\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T}$$

sodaß folgt

$$\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \Longrightarrow \qquad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$$

Die innere Energie eines idealen Gases ist also bei festgehaltener Temperatur T, wie in (3.16) behauptet wurde unabhängig vom Volumen.

Diese Eigenschaft, $E(T)$ gilt für alle Gase, die die Zustandsgleichung (3.15) erfüllen. Wir wollen jetzt ein Gas betrachten, bei dem die Energie ausschließlich durch die kinetische Energie der Konstituenten, also der Atome, mikroskopisch realisiert wird. Die Gesamtzahl der möglichen Phasenraumzustände eines dieser Atome mit einer Energie $\epsilon < E$ ist proportional zum Volumen, in dem sich das Atom bewegen kann, und proportional zum Phasenraumvolumen der Zustände mit einem Impuls p_i, der kleiner ist als der Impuls p_0 der zur der maximal zugelassenen kinetischen Energie $E = p_0^2/2m$ führt. Diese Gesamtzahl der Phasenraumzustände ist also gegeben durch:

$$\Gamma_i(E) = \alpha V \frac{4}{3}\pi {p_0}^3 = \alpha \frac{4}{3}\pi V (2mE)^{\frac{3}{2}} = \tilde{\alpha} V E^{\frac{3}{2}}$$

Für alle N Atome des Gesamtsystems ist dann die Gesamtzahl aller Mikrozustände bis zu dieser Maximalenergie gegeben durch das entsprechende Phasenraumvolumen im $6N$ dimensionalen Phasenraum:

$$\Gamma(E) = \tilde{\tilde{\alpha}} V^N E^{\frac{3}{2}N}$$

Wenn wir ein Gas mit sehr vielen Teilchen betrachten (d.h. N sehr groß) ist können wir daraus die Gesamtzahl der Zustände mit einer bestimmten Energie E berechnen nach:

$$\Omega(E) = \frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E} = \tilde{B} V^N E^{(\frac{3}{2}N-1)} \approx B V^N E^{\frac{3}{2}N} \tag{3.23}$$

Aus dieser Zustandsdichte können wir die Temperatur nach (2.30) berechnen

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \\ &= \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{3}{2}N \ln E + \ln B V^N\right) \\ &= \frac{3}{2}N\frac{1}{E} \\ \Longrightarrow &\quad E = \frac{3}{2}NT \end{aligned} \tag{3.24}$$

Wir haben also in diesem Spezialfall eines idealen Gases eine sehr einfache Beziehung $E = \frac{3}{2}NT$ zwischen der inneren Energie und der absoluten Temperatur dieses Gases. Da dieses Gas aus N nicht miteinander wechselwirkenden Teilchen besteht, können wir daraus auch die mittlere Energie für jedes einzelne Teilchen berechnen: $E_i = \frac{3}{2}T$.

Schauen wir uns jetzt die spezifischen Wärmekapazitäten eines solchen idealen Gases an (siehe Definitionen (3.12) und (3.13)):

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}N$$

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{3.25}$$

$$= \frac{\partial(E+pV)}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3}{2}NT + NT\right) = \frac{5}{2}N \tag{3.26}$$

Eine interessante Größe ist auch noch das Verhältnis zwischen C_p und C_V :

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{2}\frac{2}{3} = \frac{5}{3} = 1.\overline{6} \tag{3.27}$$

Die Wärmekapazitäten sind als Ableitung einer extensiven Größe (Energie E beziehungsweise Enthalpie H) nach der intensiven Größe Temperatur selbst extensiv. Dies wird auch in (3.26) deutlich, da C_p und C_V proportional zur Teilchenzahl N sind. Die experimentellen Werte (${C_V}^{exp}$) werden im Allgemeinen für ein Mol angegeben. Außerdem wird dabei die Temperatur nicht als Energievariable betrachtet sondern in Kelvin angegeben. Für die Umrechnung zwischen den experimentellen Werten ergibt sich mit der Loschmidtschen Zahl N_L und der Boltzmann Konstante k:

$$C_V^{exp}\left[\frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}}\right] = (N_L k)\frac{1}{N}C_V = 8.3146\frac{1}{N}C_V \tag{3.28}$$

Zur Überprüfung unserer Überlegungen vergleichen wir einige experimentelle Werte für spezifische Wärmekapazitäten mit den theoretischen Vorhersagen für C_V und κ in (3.26) beziehungsweise (3.27):

Gas	$C_V^{exp}\left[\frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}}\right]$	$\frac{C_V}{N}$	$\kappa = \frac{C_p}{C_V}$
Helium He	12.5	1.50	1.666
Argon Ar	12.5	1.50	1.666
Stickstoff N_2	20.6	2.48	1.405
Sauerstoff O_2	21.1	2.54	1.395
Äthan C_2H_6	39.2	4.71	1.220

Man sieht also daß die theoretischen Vorhersagen sehr gut sind für die Edelgase Helium und Argon, die aus freien Atomen bestehen. Für die anderen Gase ist offensichtlich die Annahme, daß die Energie mikroskopisch ausschließlich durch die kinetische Energie der Moleküle realisiert wird, die uns zum Ausdruck (3.24) geführt hat, nicht gerechtfertigt. Das Gas speichert Energie auch durch innere Anregungen der Moleküle. Dies führt, wie wir später auch quantitativ sehen werden, zu einer Vergrößerung der Wärmekapazität der Gase.

Als nächstens wollen wir eine **adiabatische Expansion oder Kompression** eines idealen Gases betrachten. Dabei bedeutet *adiabatisch*, daß der Prozess quasistatisch und reversibel abläuft. Nach der Definition von quasistatischen Prozessen im Abschnitt 2.3 verläuft ein solcher Prozess so stetig und deshalb im Allgemeinen auch langsam, daß das System sich jederzeit im thermischen Gleichgewicht befindet. Eine Entropieänderung ist dabei immer mit einem Übertrag von Wärmeenergie verbunden (siehe (2.42)). Reversibel bedeutet also in diesem Fall, daß die Entropie konstant bleibt und damit wird gemäß (2.42) auch keine Wärmeenergie übertragen. Es gilt also

$$\begin{aligned}
\delta Q &= dE + p\,dV = 0 \\
&= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + p\,dV \\
&= C_V\,dT + p\,dV
\end{aligned} \tag{3.29}$$

Dabei haben wir benutzt, daß die innere Energie eines idealen Gases nur von der Temperatur abhängt. Diese Gleichung verknüpft jetzt die drei Variablen p, V und T . Mit Hilfe der Zustandsgleichung für ideale Gase kann man jetzt die Änderung der Temperatur (dT) in Abhängigkeit von der Änderung des Druckes und des Volumens ausdrücken. Mit der Zustandsgleichung (3.15), $pV = NT$ gilt:

$$d\,(pV) = d\,(NT) \;\rightarrow\; p\,dV + V\,dp = N\,dT \;\rightarrow\; dT = 1/N(p\,dV + V\,dp)$$

Eingesetzt in (3.29) ergibt sich dann:

$$
\begin{aligned}
0 &= \frac{1}{N} C_V (p\,dV + V\,dp) + p\,dV \\
&= \left(\frac{1}{N} C_V + 1\right) p\,dV + \frac{1}{N} C_V V\,dp \qquad \Big|\text{multipliziere mit } \frac{N}{pV} \\
&= (C_V + N)\frac{1}{V}\,dV + C_V \frac{1}{p} dp \\
&= \frac{C_V + N}{C_V}\frac{1}{V}\,dV + \frac{1}{p} dp
\end{aligned}
$$

Wie man z.B. aus (3.26) entnehmen kann gilt $C_p = C_V + N$

$$\frac{C_p}{C_V}\frac{1}{V}\,dV + \frac{1}{p}\,dp = 0$$

Die Intergration dieses Ausdruckes liefert uns dann:

$$
\begin{aligned}
\frac{C_p}{C_V} \ln V + \ln p &= \text{konst.} \\
\ln V^{\frac{C_p}{C_V}} p &= \text{konst.} \\
\Longrightarrow \quad pV^{\frac{C_p}{C_V}} &= \text{konst.}
\end{aligned}
\tag{3.30}
$$

Vergleichen wir jetzt dieses Ergebnis mit $pV = konst.$, das für isotherme Prozesse gilt. Bei adiabatischen Kompressionen wächst der Druck also schneller an, als wenn das System in Kontakt mit einem Wärmebad auf konstanter Temperatur gehalten wird und dabei ständig die zugeführte mechanische Arbeit an das Wärmebad abgibt.

Die Tatsache, daß die Energie eines idealen Gases eindeutig durch die Temperatur gegeben ist, können wir auch nutzen um seine Entropie zu berechnen. Es gilt ja

$$dE = C_V\,dT = T\,dS \quad - \quad p\,dV$$

Lösen wir die zweite Gleichung in dieser Zeile nach dS auf, erhalten wir

$$dS = \frac{1}{T} C_V\,dT \quad + \quad \frac{1}{T} \underbrace{\frac{NT}{V}}_{=p} dV$$

Integration von dS von einem Startpunkt (T_0, V_0) zu einem Endpunkt (T, V) liefert

$$
\begin{aligned}
\Delta S \quad &= \quad \int_{T_0}^{T} C_V \frac{dT}{T} \quad + \quad N \int_{V_0}^{V} \frac{dV}{V} \\
&\underbrace{=}_{C_V(\cancel{T})} \quad C_V \ln \frac{T}{T_0} \quad + \quad N \ln \frac{V}{V_0}
\end{aligned}
\tag{3.31}
$$

wobei bei dem Übergang zur zweiten Zeile angenommen wurde, daß die spezifische Wärme C_V im betrachteten Temperaturintervall $[T_0, T]$ temperaturunabhängig ist.

3.3 Freie Energie und Freie Enthalpie

Auch in der Diskussion in diesem Abschnitt wollen wir uns als Beispiel auf makroskopische Systeme beschränken, die durch den makroskopischen, extern einstellbaren Zustandsparameter V, das Volumen des Systems, charakterisiert sind. Daneben tritt natürlich noch der statistische Zustandsparameter S, die Entropie des Systems, die uns eine Aussage darüber liefert, wie viele Realisierungsmöglichkeiten das System hat. Mit diesen Zustandsvariablen kann man die innere Energie $E(S, V)$ des Systems bestimmen. Wir haben aber auch gesehen, daß es manchmal vorteilhaft ist, nicht das Volumen als Parameter für den mechanischen Zustand des Systems heranzuziehen, sondern diesen lieber durch den Druck p zu charakterisieren. Sind Entropie und Volumen vorgegeben, so ergibt sich ja der Druck eindeutig aus der Beziehung (3.4)

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

Wir haben im Abschnitt 3.1 sogar eine Legendre-Transformation von den Parametern (S, V) zu den Parametern (S, p) betrachtet, die uns zur Definition der freien Enthalpie geführt hat mit neuen thermodynamischen Beziehungen (3.11) zwischen den Zustandsvariablen (T, V) und den Ableitungen des thermodynamischen Potentials H nach den Parametern (S, p).

Im vorhergehenden Abschnitt 3.2 über das Beispiel des idealen Gases, haben wir außerdem gesehen, daß es in manchen Situationen geschickter ist, anstatt der Entropie die Temperatur als Zustandsvariable zu wählen. In diesem Abschnitt sollen systematisch Legendre-Transformationen zwischen den verschiedenen Zustandsvariablen betrachtet und die entsprechenden Relationen hergeleitet werden. Als nächstes betrachten wir eine Legendre-Transformation von den Zustandsvariablen (S, V) zu den Variablen (T, V) und definieren dazu die **Freie Energie**

$$F \equiv E(S, V) - TS \tag{3.32}$$

Die Differentialform für die Freie Energie ist dann gegeben durch:

$$\begin{aligned} dF &= dE(S, V) - d\,TS \\ &= (T\,dS - p\,dV) - T\,dS - S\,dT \\ &= -S\,dT - p\,dV \end{aligned} \tag{3.33}$$

Wir sehen also, daß sich das totale Differential dF zusammensetzt aus einem Term proportional dT und einem proportional dV. Die unabhängigen Zustandsvariablen, die wir am geschicktesten zur Darstellung von F wählen sind also gegeben durch T und V. Wir können dann schreiben:

$$dF(T, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \tag{3.34}$$

Aus dem Vergleich von (3.33) mit (3.34) erhalten wir die folgenden Beziehungen:

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad \text{und} \qquad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{3.35}$$

Die **Freie Enthalpie** erhalten wir analog:

$$G \equiv H(S,p) - TS \tag{3.36}$$

Dies führ zu einer Differentialform

$$\begin{aligned} dG &= dH(S,p) - d\,TS \\ &= T\,dS + V\,dp - T\,dS - S\,dT \\ &= -S\,dT + V\,dp \end{aligned} \tag{3.37}$$

Damit folgt also, daß die freie Enthalpie als Funktion von T und p betrachtet werden sollte.

$$dG(T,p) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \tag{3.38}$$

und es gelten die Beziehungen:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad und \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{3.39}$$

Fassen wir die Ergebnisse etwas verallgemeinert zusammen:

1. Die Zustandsgröße X wird betrachtet als Funktion der unabhängigen Variablen y_t, y_m, also $X(y_t, y_m)$. Dabei bezieht sich eine Zustandsvariable y_t auf die thermisch statistische Charakterisierung des Makrosystems, die andere y_m auf einen externen mechanischen Parameter.

2. Die Änderung der Zustandsgröße wird beschrieben durch das totale Differential:

$$\begin{aligned} dX(y_1,y_2) &= \left(\frac{\partial X}{\partial y_t}\right)_{y_m} dy_t + \left(\frac{\partial X}{\partial y_m}\right)_{y_t} dy_m \\ &= \pm\alpha_t\,dy_t \pm \alpha_m\,dy_m \end{aligned}$$

   Dabei bezeichnen α_t und α_m die jeweils zu y_t ($S \iff T$) und y_m ($V \iff p$) zugehörigen Alternativparameter. Wie man direkt ablesen kann gilt:

$$\pm\alpha_t = \left(\frac{\partial X}{\partial y_t}\right)_{y_m} \quad und \quad \pm\,\alpha_m = \left(\frac{\partial X}{\partial y_m}\right)_{y_t} \tag{3.40}$$

   Zur Bestimmung der Vorzeichen $\pm$ werden wir unter Punkt 3 noch eine Bemerkung anfügen.

3. Die Zuordnung der jeweiligen unabhängigen Variablen zu den entsprechenden Zustandsgrößen, kann man sich anhand des Schemas in Abbildung 3.3 merken:

   Die verschiedenen thermodynamischen Potentiale (E, H, F, G) hängen jeweils von zwei unabhängigen Variablen ab. Die Skizze ist so angelegt, daß die Variablen, die zu einem Potential gehören jeweils direkt neben diesem Potential angegeben sind. Außerdem können wir aus dieser Skizze die Berechnung dieser Variablen aus den

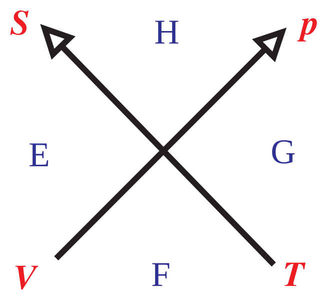


Abbildung 3.3: *Skizze zur Merkregel für die Definition der thermodynamischen Potentiale*

Ableitungen der Potentiale vom Typ der Gleichung (3.40) ablesen. Für die Berechnung der Parameter (S, p), gilt in der Gleichung (3.40), das Minus Zeichen, während für die Variablen in der unteren Zeile (V, T), das Plus Zeichen zu wählen ist. Um nun eine Gleichung für die Variable α zu finden, müssen wir ein Potential X nach der Variablen y_i ableiten, die am anderen Ende des Pfeiles steht, an dem auch α angegeben ist. Zur Auswahl für das Potential, stehen also die beiden Potentiale, die neben der Variablen y_i angegeben sind.

Als Anwendungsbeispiel dieser Regel, wollen wir die Ausdrücke für das Volumen V betrachten. Die dafür nötigen Teile der graphischen Merkregel aus Abb. 3.3 sind in der folgenden reduzierten Skizze dargestellt.

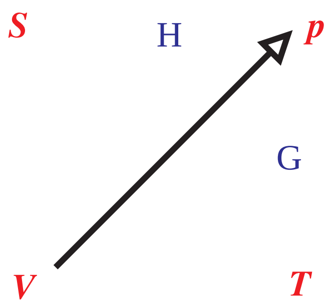


Abbildung 3.4: *Anwendung der Merkregel zur Berechnung von V*

Da V in der unteren Zeile steht, also am stumpfen Ende des Pfeils, gilt das Plus Zeichen in den Beziehungen (3.40). Der Variablen V steht gegenüber die Variable p, d.h. die Berechnung von V erfolgt durch Ableitung eines thermodynamischen Potentials X nach p. Für X stehen zur Auswahl die Enthalpie H und die freie Enthalpie G. Es gilt also:

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

Bei der partiellen Ableitung nach p muß beachtet werden, daß die andere Variable von der das Potential abhängt (also T im Falle von G, S im Falle von H) konstant gehalten wird.

Aus der Skizze 3.3 können wir natürlich auch direkt die Ausdrücke für die totalen Differentiale ablesen. Wir sehen, daß E von S und V abhängt. Es gilt also:

$$dE(S,V) = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV$$

Mit den Regeln, die wir vorher beschrieben haben, gilt:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \quad \text{und} \quad -p = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

und wir erhalten: $dE(S,V) = T\,dS - p\,dV$.

Die in diesem Abschnitt neu definierten thermodynamischen Potentiale F für die Freie Energie und H für die Freie Enthalpie erlauben uns nun auch 2 interessante Extremalbedingungen zu formulieren. Dazu nehmen wir an, daß unser Gesamtsystem aus 2 Teilsystemen $\mathcal{A}$ und $\mathcal{B}$ besteht. Diese beiden Teilsysteme sind in thermischem Kontakt, können also untereinander Energie austauschen. Sie sind aber nach außen hin isoliert. Das Teilsystem $\mathcal{B}$ sei sehr groß gegenüber $\mathcal{A}$ und übernimmt daher die Funktion eines Wärmebades. Außerdem gilt aber auch

$$\begin{aligned} E &= E_{\mathcal{A}} + E_{\mathcal{B}} \quad \text{mit} \quad E_{\mathcal{A}} \ll E_{\mathcal{B}} \\ V &= V_{\mathcal{A}} + V_{\mathcal{B}} \quad \text{mit} \quad V_{\mathcal{A}} \ll V_{\mathcal{B}} \end{aligned} \tag{3.41}$$

Wir wollen zunächst annehmen, daß auch das Volumen $V_{\mathcal{A}}$ des Teilsystems $\mathcal{A}$ konstant also unveränderlich ist. Die Behauptung lautet dann:

> Ist $V_{\mathcal{A}}$ konstant gehalten, so wird sich die gesamte zur Verfügung stehende Energie E zwischen den beiden Teilsystemen so aufteilen, daß die Freie Energie des kleinen Teilsystems $F_{\mathcal{A}}$ minimal wird.

Zum Beweis dieser Aussage betrachten wir die Gesamtentropie als Funktion der Energien der Teilsysteme

$$\begin{aligned} S &= S_{\mathcal{A}}(E_{\mathcal{A}}) + S_{\mathcal{B}}(E - E_{\mathcal{A}}) \\ &= S_{\mathcal{A}}(E_{\mathcal{A}}) + S_{\mathcal{B}}(E) + \underbrace{\frac{\partial S_{\mathcal{B}}}{\partial E_{\mathcal{B}}}}_{=\frac{1}{T}}(-E_{\mathcal{A}}) + \cdots \\ &= S_{\mathcal{A}} + \text{Konst.} - \frac{E_{\mathcal{A}}}{T} \end{aligned} \tag{3.42}$$

In der zweiten Zeile dieser Gleichungen wurde die Entropie $S_{\mathcal{B}}$ in einer Taylorreihe um den Energiewert $E_{\mathcal{B}} = E$ entwickelt. Die Terme höherer Ordnung in der Energiedifferenz $E_{\mathcal{B}} - E = -E_{\mathcal{A}}$ können getrost vernachlässigt werden, da ja nach Voraussetzung (3.41)

$E_\mathcal{A} \ll E$ gilt. Das statistische Gleichgewicht stellt sich so ein, daß die Gesamtentropie S und damit auch das Produkt TS maximal wird (Beachte die Temperatur ist durch das Wärmebad $\mathcal{B}$ fixiert). Nach (3.42) ist aber die Bedingung, daß TS maximal ist, äquivalent damit, daß

$$\begin{aligned} TS &= \text{Konst.} - \underbrace{(E_\mathcal{A} - TS_\mathcal{A})}_{=F_\mathcal{A}} \quad \text{maximal} \\ &\Rightarrow F_\mathcal{A} \quad \text{minimal} \end{aligned} \tag{3.43}$$

Ist das System also bei einer Temperatur, die praktisch dem Nullpunkt entspricht, $T = 0$ so bedeutet dies, daß $F_\mathcal{A} = E_\mathcal{A}$ also die Energie minimal wird: Das System befindet sich also in seinem Grundzustand. Ist aber die Temperatur $T > 0$, so wird die Freie Energie im Allgemeinen eher dadurch minimisiert, daß das System $\mathcal{A}$ Energie aufnimmt. Dadurch wird zwar der erste Summand in der Definition der Freien Energie $F_\mathcal{A} = E_\mathcal{A} - TS_\mathcal{A}$ vergrößert. Die höhere Energie führt aber auch dazu, daß die Entropie größer wird, sodaß die Freie Energie bei einer etwas größeren Energie $E_\mathcal{A}$ minimisiert wird. Je höher nun die Temperatur ansteigt, um so wichtiger wird dieser zweite Term $-TS_\mathcal{A}$, je höher wird also auch die Energie $E_\mathcal{A}$ sein, die das Teilsystem aufnimmt.

In einem zweiten Fall wollen wir nun annehmen, daß das Wärmereservoir $\mathcal{B}$ ein ideales Gas ist. Außerdem soll ein Austausch von Volumen möglich sein, allerdings so, daß der Druck der durch $\mathcal{B}$ auf das kleine System $\mathcal{A}$ ausgeübt wird, konstant bleibt. Als Realisierung aus dem praktischen Leben können wir uns vorstellen, daß $\mathcal{A}$ eine Flüssigkeit in einem offenen Topf ist, die Energie mit der umgebenden Luft austauschen kann, wobei der Atmosphärendruck natürlich konstant bleibt. In diesem Fall gilt:

> Ist $\mathcal{B}$ ein ideales Gas und können $\mathcal{B}$ und $\mathcal{A}$ Energie und Volumen austauschen, mit der Nebenbedingung, daß Druck p und Temperatur T konstant bleiben, so stellt sich das Gleichgewicht so ein, daß die Freie Enthalpie $G_\mathcal{A}$ minimal wird.

Zum Beweis verfahren wir ähnlich wie in (3.42) müssen aber eine Taylorentwicklung von $S_\mathcal{B}$ als Funktion der Energie und des Volumens machen:

$$\begin{aligned} S &= S_\mathcal{A} + S_\mathcal{B}(E - E_\mathcal{A}, V - V_\mathcal{A}) \\ &= S_\mathcal{A} + S_\mathcal{B}(E, V) + \frac{\partial S_\mathcal{B}}{\partial E_\mathcal{B}}(-E_\mathcal{A}) + \frac{\partial S_\mathcal{B}}{\partial V_\mathcal{B}}(-V_\mathcal{A}) + \cdots \end{aligned} \tag{3.44}$$

Zur weiteren Rechnung benötigen wir die Ableitung $\partial S/\partial V$. Dazu übernehmen wir aus dem vorangehenden Abschnitt 3.2 (siehe (3.31)), daß man die Entropie des idealen Gases $\mathcal{B}$ schreiben kann

$$S_\mathcal{B} = C_V \ln T + N \ln V_\mathcal{B} + \text{Konst.}$$

Die Ableitung ergibt

$$\frac{\partial S_\mathcal{B}}{\partial V_\mathcal{B}} = \frac{N}{V_\mathcal{B}} \underbrace{=}_{Siehe (3.15)} \frac{p}{T}$$

Eingesetzt in (3.44) ergibt sich also

$$S = \text{Konst.} + S_\mathcal{A} - \frac{E_\mathcal{A}}{T} - \frac{pV_\mathcal{A}}{T}$$

Die Gleichgewichtsbedingung, daß S beziehungsweise TS maximal ist, bedeutet also in diesem Fall, daß

$$G_{\mathcal{A}} = E_{\mathcal{A}} + pV_{\mathcal{A}} - TS_{\mathcal{A}} \quad \text{minimal ist.} \tag{3.45}$$

Bisher haben wir zur Bestimmung des thermischen Gleichgewichtes gefordert, daß die Entropie des Gesamtsytems also in unserer Nomenklatur die Entropie des Systems bestehend aus $\mathcal{A}$ und $\mathcal{B}$ maximal ist. Dazu muß man also auch die Entropie des großen Teilsystems $\mathcal{B}$ bestimmen. Häufig kennt man aber nur die Eigenschaften des kleinen Teilsystems $\mathcal{A}$. Der Rest ($\mathcal{B}$) dient nur als Wärmebad und kann im Prinzip den Rest des Universums umfassen. Eine Bestimmung der Entropie $S_{\mathcal{B}}$ wäre also praktisch unmöglich. Hier helfen die gerade formulierten Variationsprinzipien. Bei der Bedingung, daß die Freie Energie $F_{\mathcal{A}}$, beziehungsweise die Freie Enthalpie $G_{\mathcal{A}}$ müssen ja nur die entsprechenden Größen des uns interessierenden Teilsystems bestimmt werden.

3.4 Maxwell Relationen

In den letzten Abschnitten haben wir vier Zustandsgrößen (Thermodynamische Potentiale) definiert, die jeweils als Funktionen von zwei unabhängigen Variablen betrachtet wurden. Nehmen wir nun an, daß diese Thermodynamischen Potential als Funktion der Variablen wenigsten zweimal stetig differenzierbar sind, so können wir die folgenden Beziehungen aufstellen (siehe auch Anhang A):

Für die innere Energie $E(S,V)$:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}$$

Benutzen wir die Beziehungen des Abschnittes 3.3, wie z.B. $-p = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$, so ergibt sich

$$\boxed{\Longrightarrow -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S} \tag{3.46}$$

Für die Enthalpie $H(S,p)$:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}$$

$$\boxed{\Longrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S} \tag{3.47}$$

Für die freie Enthalpie $G(T,p)$:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}$$

$$\boxed{\Longrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T} \tag{3.48}$$

Für die freie Energie $F(T,V)$:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

$$\boxed{\Longrightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} \tag{3.49}$$

Die eingerahmten Gleichungen (3.46) - (3.49) heißen **Maxwell Relationen**.

Sie sind eine direkte Folge der Tatsache, daß die Größen T, S, p und V nicht unabhängig voneinander sind, sondern durch den 1.HS der Thermodynamik

$$dE = T\,dS - p\,dV$$

verknüpft sind.

Die Nützlichkeit dieser Maxwell Relationen wollen wir an einem **ersten Beispiel** demonstrieren. Wir wollen zeigen, daß für die spezifische Wärmekapazitäten C_p und C_V eines Systems, daß durch den Parameter Volumen charakterisiert ist, gilt:

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= VT\,\frac{\alpha^2}{\xi} \\ \text{mit} & \\ \alpha &\equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \text{Ausdehnungskoeffizient und} \\ \xi &\equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad \text{isotherme Kompressibilität.} \end{aligned} \tag{3.50}$$

Diese Beziehung läßt sich experimentell leicht überprüfen, da C_p, C_V, α, ξ, leicht meßbare Größen sind.

Zum Beweis:

Gehen wir aus von den Definitionen der spezifischen Wärmekapazitäten, die wir mit Hilfe der Beziehung (2.42) wie folgt umschreiben:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \\ C_p &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

Betrachten wir $S = S(T,p)$, d.h. wir kontrollieren T und p bei diesem Prozess. Damit erhalten wir für die aufgenommene Wärmemenge δQ:

$$\delta Q = T\,dS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

Setze C_p ein. Dann gilt:

$$\delta Q = T\,dS = C_p\,dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

Betrachten wir den Druck p als Funktion von T und V, so gilt

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV$$

und damit:

$$\delta Q = C_p\, dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV\right]$$

Die Wärmemenge δQ, die bei einem konstanten Volumen ($dV = 0$) aufgenommen wird ist dann:

$$\delta Q = T\, dS = C_p\, dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT$$

Dividieren wir jetzt diese Gleichung durch dT, so bekommen wir eine Relation zwischen den zwei verschiedenen Wärmekapazitäten:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = C_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

was für die Differenz der beiden Wärmekapazitäten bedeutet:

$$C_V - C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Mit der Maxwell Relation (3.48) und der Definition des Ausdehnungskoeffizienten α (3.50) ergibt sich dann:

$$C_V - C_p = -V\, \alpha \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V T \tag{3.51}$$

Soweit haben wir eine Gleichung hergeleitet mit drei meßbaren Größen. Den Ausdruck $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ müssen wir noch etwas umformen. Da wir im Endeffekt T und p kontrollieren wollen und V konstant sein soll, d.h. $dV = 0$ sein soll, können wir jetzt das vollständige Differential von V zur weiteren Umformung benutzen (siehe auch Anhang A)

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = 0 = \alpha\, V\, dT - \xi\, V\, dp \\ \alpha\, V\, dT &= \xi\, V\, dp \\ \frac{\alpha}{\xi} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

Setzen wir jetzt den so erhaltenen Ausdruck für $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ in (3.51) ein, so erhalten wir schließlich die Behauptung (3.50).

Schauen wir uns noch eine einfache Anwendung dieser Gleichung für das ideale Gas an. Die Zustandsgleichung für ein ideales Gas lautet (3.15):

$$pV = NT \longrightarrow V = \frac{NT}{p}$$

Daraus läßt sich der Ausdehnungskoeffizient α berechnen:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{NT}{p}\right) \\ &= \frac{1}{V}\frac{N}{p} = \frac{1}{T} \end{aligned}$$

und auch die isotherme Kompressibilität ξ:

$$\begin{aligned}
\xi &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{NT}{p}\right) \\
&= -\frac{1}{V}\left(-\frac{NT}{p^2}\right) = \frac{NT}{Vp^2} = \frac{1}{p}
\end{aligned}$$

Zusammengefaßt gilt also:

$$\alpha = \frac{1}{T} \quad \text{und} \quad \xi = \frac{1}{p}$$

Setzen wir noch diese Beziehungen in die Differenz (3.50) ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
C_p - C_V &= V\,T\,\frac{\alpha^2}{\xi} = V\,T\,\frac{1}{T^2}\,p = \frac{Vp}{T} = \frac{NT}{p}\frac{p}{T} = N \\
&\Longrightarrow \; C_p = C_V + N
\end{aligned}$$

Diese Beziehung haben wir schon im Abschnitt 3.2 in der Gleichung (3.26) erhalten.

Als **zweites Beispiel** für die Anwendung von Maxwell Relationen betrachten wir den Drosselversuch von Joule und Thomson, der in Abb. 3.2 dargestellt ist und bereits im Abschnitt 3.1 angesprochen wurde. Diese Joule - Thomson Prozess ist dadurch definiert, daß die Enthalpie des Gases beim Durchqueren des Rohres konstant bleibt. Um den Widerstand, den das Rohr dem Durchstrom entgegensetzt zu kompensieren, muß eine Druckdifferenz $p_2 - p_1$ aufrecht erhalten werden. Es stellt sich die interessante Frage: *Wie ändert sich die Temperatur des Gases beim Durchqueren des Rohres?* Diese Frage wird durch den **Joule-Thomson Koeffizienten** beantwortet, der definiert ist durch:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H . \tag{3.52}$$

Der Joule-Thomson Koeffizient μ gibt also an, wie sich die Temperatur mit dem Druck ändert, wenn die Enthalpie H konstant gehalten wird.

Die Antwort ist für ein ideales Gas sehr leicht zu geben. In diesem Fall hängt die innere Energie nur von der Temperatur ab $E(T)$ (3.16) und damit ist auch die Enthalpie

$$H = E(T) + pV \underbrace{=}_{(3.15)} E(T) + NT$$

eindeutig mit der Temperatur verknüpft. Bleibt die Enthalpie konstant, so ändert sich auch die Temperatur nicht und der Joule-Thomson Koeffizient ist in diesem Fall identisch 0. Wie sieht es aber aus, wenn wir leichte Abweichungen von der Zustandsgleichung des Idealen Gases zulassen und z.B. die sogenannte **Virialentwicklung** betrachten

$$p = T\left\{ \underbrace{\frac{N}{V}}_{=\text{ Dichte } \rho} + B\rho^2 + \cdots \right\} \tag{3.53}$$

Diese Entwicklung ist eine Entwicklung nach Potenzen der Dichte ρ. Im Fall des idealen Gases gilt $B = 0$ und auch die entsprechenden Virialkoeffizienten vor den höheren Potenzen ρ^n verschwinden. Für ein reales Gas gilt, daß der Virialkoeffizient B klein ist und von der Temperatur abhängt:

$$\begin{aligned} B &> 0 \quad \text{bei hohen Temperaturen} \\ B &< 0 \quad \text{bei niedrigen Temperaturen} \end{aligned} \tag{3.54}$$

Dieses Verhalten läßt sich wie folgt erklären:

- Bei hohen Temperaturen treffen die Moleküle des Gases mit hoher Geschwindigkeit aufeinander, sie kommen sich sehr nahe und spüren daher die repulsiven Kräfte, die ein zu enges Zusammenkommen der Moleküle verhindern wollen. Diese repulsiven Kräfte führen zu einer Erhöhung des Gasdrucks, was durch ein positives B in (3.53) beschrieben wird. Es ist auch klar, daß dieser Effekt bei hohen Dichten größer wird, deshalb ist der Effekt in erster Näherung proportional ρ^2.
- Bei niedrigen Temperaturen kommen die Moleküle nicht so nahe zusammen und spüren stärker die langreichweitigeren attraktiven Komponenten der van der Waals Wechselwirkung zwischen den Molekülen.

Mit der Virialentwicklung (3.53) gilt eine Zustandsgleichung für ein reales Gas in der Form

$$pV = NT\left(1 + B(T)\frac{p}{T}\right)$$

beziehungsweise

$$V = \frac{NT}{p} + NB \tag{3.55}$$

Damit können wir die Änderung des Volumens eines solchen realen Gases mit der Temperatur bei konstantem Druck berechnen

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{N}{p} + N\frac{\partial B}{\partial T} \tag{3.56}$$

Nun zur Berechnung des Joule-Thomson Koeffizient μ nach (3.52). Nach Voraussetzung bleibt die Enthalpie konstant, also $dH = 0$ (siehe (3.9)):

$$\begin{aligned} 0 = dH &= T\,dS + V\,dp \\ &= T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp\right] + V\,dp \\ &= \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}_{=C_p} dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right] dp \end{aligned}$$

Es gilt also für Prozesse mit konstanter Enthalpie H:

$$C_p dT = -\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right] dp$$

und damit

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H &= -\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V}{C_p} \\ &= -\frac{V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}\end{aligned}$$

Bei dem übergang zur zweiten Zeile haben wir die Maxwell Relation (3.48) eingesetzt. Benutzen wir nun die Beziehung (3.56) so ergibt sich für den Joule-Thomson Koeffizienten (vergl. (3.52)):

$$\mu = \frac{N}{C_p}\left[\frac{T}{p} + T\frac{\partial B}{\partial T} - \frac{V}{N}\right]$$

Ersetzen wir in dieser Gleichung V/N gemäß der Beziehung (3.55) so ergibt sich

$$\mu = \frac{N}{C_p}\left[T\frac{\partial B}{\partial T} - B\right] \tag{3.57}$$

Es bestätigt sich also, daß der Joule-Thomson Koeffizient für ein ideales Gas (d.h. $B = 0$) identisch 0 ist. Im Fall eines realen Gases ist $\partial B/\partial T$ stets größer als 0. Wegen der in (3.54) diskutierten Temperaturabhängigkeit des Virialkoeffizienten B für ein reales Gas, erwartet man also folgendes Temperatur verhalten des Joule-Thomson Koeffizienten

$$\begin{array}{llllll} T & \text{klein} & \Rightarrow & B < 0 & \Rightarrow & \mu > 0 \\ T & \text{groß} & \Rightarrow & B > 0 & \Rightarrow & \mu < 0 \end{array}$$

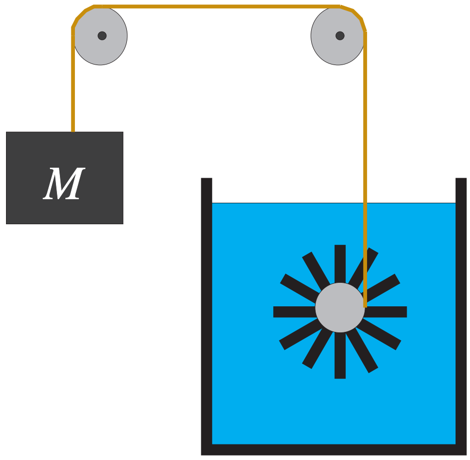


Abbildung 3.5: *Umwandlung von mechanischer Arbeit in Wärme*

3.5 Der Carnot Prozess

Die Überlegungen zur Herstellung und Optimierung von Wärmekraftmaschinen, die wir in diesem Abschnitt darstellen wollen, gelten häufig als historischer Beginn der Thermodynamik im heutigen Sinne. Es ist relativ einfach, mechanische Energie oder Arbeit in Wärme umzuwandeln. Eine solche Anordnung ist sehr schematisch in Abb. 3.5 dargestellt. Die mechanische Energie liegt in derForm der potentiellen Energie der Masse M in einer Höhe h vor. Im Anziehungsfeld der Erde (Erdbeschleunigung g) haben wir also eine potentielle Energie, $A = Mgh$, vorliegen. Das aus der Höhe h fallende Gewicht M überträgt diese Energie auf das Schaufelrad und setzt dieses in Bewegung (Kinetische Energie). Das Rad rotiert und heizt durch die dabei entstehende Reibung das Wasser auf ($\triangle Q > 0$). Dem Wasser wird also von außen mechanische Arbeit zugeführt, die dann in Wärme umgewandelt wird.

Natürlich liegt die Frage nahe, inwieweit es möglich ist, eine Maschine zu bauen, die einem Wärmereservoir innere Energie in Form von Wärme entzieht und diese in mechanische Arbeit umwandelt? Mit anderen Worten, ist eine Joule-Thomson-Maschine, so wie sie schematisch in Abb. 3.6 skizziert ist, realisierbar?

Die Antwort auf diese Frage lautet: **Es ist unmöglich eine solche Joule-Thomson Maschine zu bauen.** Die Umwandlung von Arbeit in Wärme ist ein irreversibler Prozess, weil während dieses Prozesses die Entropie anwächst. Bei dem Umkehrprozess, Umwandlung von Wärme in Arbeit würde also die Entopie kleiner, was den Prozess unmöglich macht. Bei der skizzierten Maschine gilt für die gesamte Entropie:

$$\triangle S = \triangle S_{\text{Maschine}} + \triangle S_{\text{Umgebung}} + \triangle S_{\text{W.reservoir}} \tag{3.58}$$

Da die Maschine mehrmals verwendbar sein soll, muß sie diesen Prozess unverändert durchlaufen, sie muß einen sogenannten **Kreisprozess** vollziehen. ($\triangle S_{\text{Maschine}} = 0$) Die Umgebung soll nur Arbeit und keine Wärme aufnehmen, deshalb muß also auch $\triangle S_{\text{Umgeb}} =$

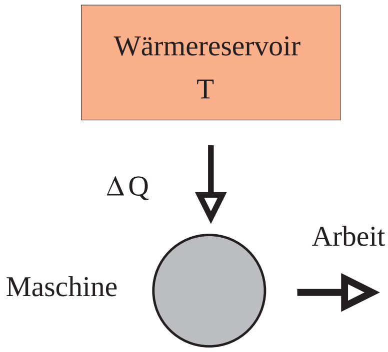


Abbildung 3.6: *Eine Joule-Thomson Maschine, die nicht realisiert werden kann*

0 sein. Das Wärmereservoir schließlich soll Wärmeenergie in einem quasistatischen Prozess abgeben (siehe (2.42)), sodaß wir (3.58) umschreiben zu

$$\triangle S = \triangle S_{W.reservoir} = \frac{\triangle Q}{T} \tag{3.59}$$

Die Wärme wird aus dem Wärmereservoir abgezogen, $\triangle Q < 0$, außerdem ist natürlich $T > 0$. Damit würde aber (3.59) besagen, daß die gesamt Entropieänderung $\triangle S < 0$ sein muß, was natürlich im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik steht.

Dieses Ergebnis können wir uns auch mit der folgenden Überlegung zum Beispiel in der Abb. 3.5 plausibel machen: Das Wärmereservoir ist im thermischen Gleichgewicht d.h. die Energie ist statistisch über alle mikroskopische Freiheitsgrade verteilt. Prinzipiell besteht zwar eine Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich die Moleküle des Wassers so bewegen, daß sie kollektive Arbeit am Schaufelrad leisten, dies in Bewegung setzen und damit das Gewicht M wieder hochziehen. Doch diese Wahrscheinlichkeit für den Prozess, bei dem alle Moleküle des Wassers kohärent Arbeit am Schaufelrad leisten, ist so gering, daß sie ohne weiteres vernachlässigt werden kann. Ein solcher Prozess ist ja auch noch nie beobachtet worden[1].

Kehren wir zurück zur Entwicklung einer Wärmekraftmaschine. Wir haben festgestellt, daß die Entropieänderung des Gesamtsystems nicht negativ sein darf. Den zweiten Hauptsatz können wir aber “austricksen”, indem wir an die Joule-Thomson-Maschine noch ein Hilfssystem, ein zweites Wärmereservoir, anschließen. Es sollte eine tiefere Temperatur T_2 haben als das erste. Die Entropie dieses zweiten Wärmereservoirs soll bei dem Prozess erhöht werden. Das bedeutet dann, daß die Entropie des einen Teilsystems (die ursprüngliche J.T.Maschine) negativ sein darf, ohne daß die Forderung $\triangle S \geq 0$ für das Gesammtsystem gestört wäre. Eine solche Maschine ist schematisch in Abbildund 3.7 dargestellt.

Eine solche Maschine ist aber nicht ideal, weil die vom Wärmereservoir (mit T_1) abgegebene Wärme q_1 nicht vollständig in Arbeit umgewandelt werden kann ($A < q_1$). Ein

[1]Dieser Prozess, bei dem das Wasser wieder das Schaufelrad in Bewegung setzt und dieses dann die Masse M hochhebt, beobachtet man natürlich in einem Film, der rückwärts läuft. Dieses Beispiel zeigt sehr deutlich, daß das Anwachsen der Entropie in makroskopischen System direkt verknüpft ist mit der Tatsache der Unumkehrbarkeit der Zeit

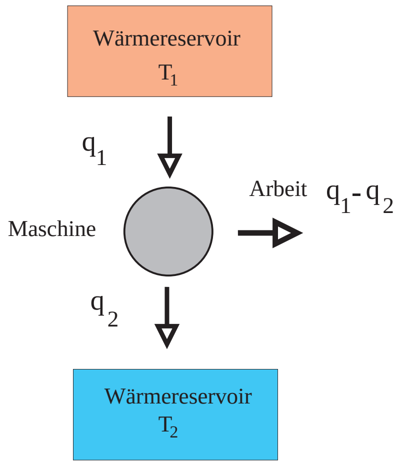


Abbildung 3.7: *Eine reale Wärmemaschine*

Teil von q_1 wird nämlich vom zweiten Wärmereservoir (mit T_2) als die von der Maschine abgegebene Wärmemenge q_2 aufgenommen, damit der zweite Hauptsatz erfüllt ist, d.h. damit gilt: $\triangle S = \triangle S_1 + \triangle S_2 \geq 0$ Wie erfüllen wir uns dann den Wunsch nach maximaler Arbeit pro eingesetzter Wärmeenergie q_1?

Behauptung: **Ein thermisch isoliertes System, das aus 2 Wärmereservoirs ($T_1 > T_2$) und einem Arbeitskörper M besteht, leistet die maximale Arbeit, wenn der Prozess quasistatisch geführt wird mit $\triangle S = 0$. Der Wirkungsgrad ist dann:**

$$\eta = \frac{A}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{3.60}$$

Wenn diese Forderung erfüllt ist, durchläuft diese Maschine den sogenannten Carnotschen Kreisprozess und man nennt den maximal erreichbaren Wirkungsgrad (3.60) den Wirkungsgrad einer **Carnot-Maschine**.

Zum Beweis der Behauptung stellen wir wieder die Entropiebilanz auf:

$$\begin{aligned}
\triangle S &= \triangle S_1 + \triangle S_2 + \underbrace{\triangle S_M}_{=0} + \underbrace{\triangle S_U}_{=0} \\
&= -\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} \\
&= -\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_1 - A}{T_2} \geq 0 \\
\Longrightarrow \frac{A}{T_2} &\leq \frac{q_1}{T_2} - \frac{q_1}{T_1} \\
\frac{A}{q_1} &\leq \frac{T_2}{T_2} - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}
\end{aligned}$$

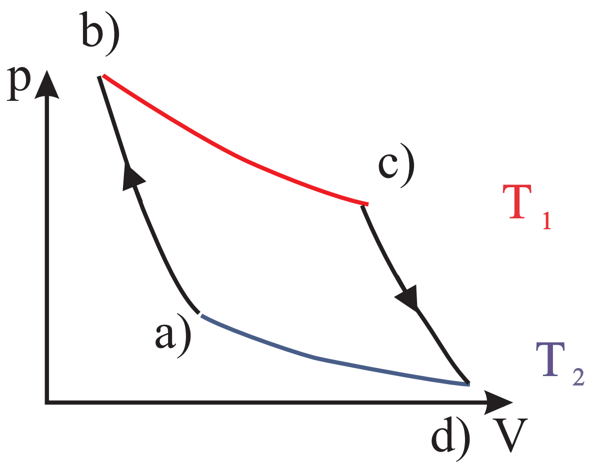


Abbildung 3.8: *Der Carnot-Zyklus in einem schematischen pV Diagramm für ein ideales Gas als Arbeitsmedium*

Der Wirkungsgrad ist also $\eta = \frac{A}{q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, wobei das Gleichheitszeichen für den Fall $\triangle S = 0$ gilt. Aus dieser Gleichung für den Wirkungsgrad η ist ersichtlich, daß T_1 möglichst groß gegenüber T_2 sein sollte. Zum Beispiel für ein Elektrizitätswerk, das ja auch thermische Energie von der Verbrennung von Kohle, Öl oder atomaren Brennstoff in elektrische Energie und damit potentiell Arbeit umwandelt, ist die Temperatur T_2 des kühleren Reservoirs durch die Umgebungstemperatur oder durch die Wassertemperatur des Flusses, der zur Kühlung herangezogen wird, vorgegeben. Man kann den Wirkungsgrad also nur dadurch verbessern, daß man das heiße Wärmereservoir auf möglichst hohe Temperatur T_1 bringt. Da der Prozess nur annähernd quasistatisch verlaufen kann, ist $\triangle S = 0$ eigentlich nicht erfüllbar, sondern $\triangle S > 0$. Der Prozess kann also nicht wirklich reversibel geführt werden.

Betrachten wir zum Schluß dieses Kapitels noch kurz die klassische Realisierung des Carnotschen Kreisprozesses. In diesem Fall ist der Arbeitskörper durch ein ideales Gas gegeben. Die Maschine durchläuft vier Schritte, die im pV-Diagram von Abbildung 3.8 dargestellt sind:

- $[a) \longrightarrow b)]$ adiabatische Kompression: Das System ist thermisch isoliert ($\triangle Q = 0$). Druck und Temperatur vergrößern sich ($p_a < p_b$, $T_a < T_b$). Dabei gilt $T_2 = T_a < T_b = T_1$. Dabei wird Arbeit $\triangle A$ am Körper geleistet:

$$\triangle A_1 = C_V(T_a - T_b)$$

- $[b) \longrightarrow c)]$ isotherme Expansion in Kontakt mit dem heißen Wärmereservoir: Der Druck verkleinert sich ($p_b > p_c$) und die Temperatur bleibt konstant ($T_b = T_c = T_1$) auf dem Niveau des Wärmereservoirs. Dabei leistet der Körper selbst die Arbeit:

$$- \triangle A_2 = NT_b \ln \frac{V_c}{V_b}$$

- $[c) \longrightarrow d)]$ adiabatische Expansion: Das System ist thermisch isoliert ($\triangle Q = 0$). Druck und Temperatur verkleinern sich ($p_c > p_d$, $T_c > T_d$). Dabei leistet der Körper

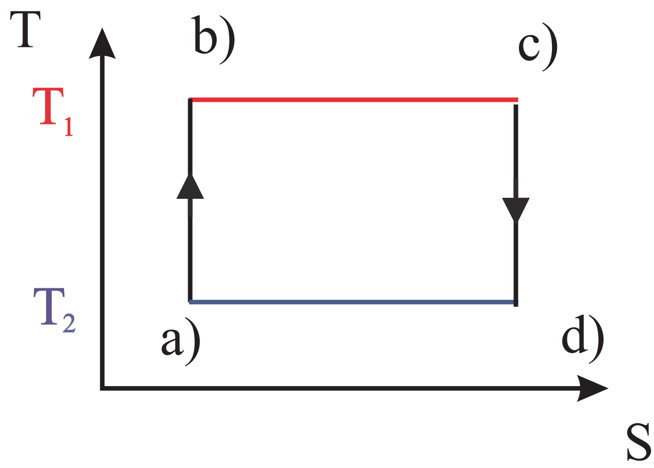


Abbildung 3.9: *Der Carnot-Zyklus im TS Diagramm*

selbst die Arbeit:

$$-\triangle A_3 = C_V(T_a - T_b)$$

- $[d) \longrightarrow a)]$ isotherme Kompression in Kontakt mit dem kalten Wärmereservoir: Druck verkleinert sich $(p_a > p_d)$ und die Temperatur bleibt konstant $(T_d = T_a)$. Dabei wird Arbeit $\triangle A$ am Körper geleistet:

$$\triangle A_4 = NT_a \ln \frac{V_a}{V_d}$$

Die adiabatischen Arbeiten $\triangle A_1$ und $-\triangle A_3$ kompensieren sich, so daß die gesammte Arbeit, die vom Arbeitskörper nach außen verrichtet wird:

$$-\triangle A = N(T_a - T_b) \ln \frac{V_b}{V_a}$$

beträgt.

Zur Berechnung des Wirkungsquerschnittes η ist es einfacher, den Carnot Prozess im Temperatur - Entropie Diagramm der Abbildung 3.9 anzusehen. Nach dem ersten Hauptsatz ist die von der Maschine verrichtete Arbeit gleich der Wärmemenge, die insgesamt während des Kreisprozesses zugeführt wurde:

$$\begin{aligned} -\triangle A &= \triangle Q_{b\to c} + (-\triangle Q_{d\to a}) \qquad (3.61) \\ &= T_a \triangle S + T_b(-\triangle S) \\ &= (T_a - T_b) \triangle S \\ \Longrightarrow \quad & \eta = \frac{-\triangle A}{T_a \triangle S} = \frac{T_a - T_b}{T_a} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \end{aligned}$$

3.6 Chemisches Potential

In allen Diskussionen, die wir bisher in diesem Kapitel geführt haben, haben wir uns immer auf Beispiele bezogen, in denen die Zufuhr von mechanischer Energie immer über einen externen Parameter, das Volumen des Systems oder alternativ dazu den Druck, beschrieben wurde. In diesem Abschnitt wollen wir Systeme betrachten, die außerdem mit der Umwelt auch einzelne atomare Bestandteile austauschen können. Neben das Volumen tritt also die Teilchenzahl als Makrovariable und die Energie des Systems $E(S,V,N)$ hängt von der Entropie S dem Volumen V und der Teilchenzahl N ab. Dementsprechend schreibt sich die Differentialform der Energie für ein solches System als Summe eines Übertrages von Wäremenergie δQ und mechanischer Arbeit δW (siehe (2.67) und (2.64))

$$\begin{aligned} dE &= \delta Q + \delta W \\ &= T\,dS + \sum_{i=1}^{n} \underbrace{\frac{\partial E}{\partial x_i}}_{=-\overline{F}_{x_i}} dx_i \\ &= T\,dS - p\,dV + \mu\,dN \end{aligned} \tag{3.62}$$

Für den Parameter Teilchenzahl N wurde als generalisierte Kraft die Größe μ, das **Chemische Potential**, definiert als

$$\mu = -\overline{F}_N = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} \tag{3.63}$$

Das Chemische Potential gibt also die Änderung der Energie des Systems an, wenn wir es thermisch isoliert halten (S konstant), das Volumen konstant halten und die Teilchenzahl N um eine Einheit ändern.

Wenn man andererseits die Energie konstant hält, $dE = 0$, und das Volumen, $dV = 0$, so ergibt sich aus (3.62)

$$\begin{aligned} T\,dS &= -\mu\,dN \\ \Rightarrow \mu &= -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} \end{aligned} \tag{3.64}$$

Natürlich kann man auch bei diesem externen Parameter Teilchenzahl ganz analog zum Abschnitt 3.2 die verschiedenen Thermodynamischen Potentiale Energie E, Freie Energie F, Enthalpie H und Freie Enthalpie G einführen. Zur Vollständigkeit seien noch einmal die entsprechenden Differentialformen und die sich daraus ergebenden *kanonischen* Variablen, von denen diese Potentiale abhängen gegeben

$$\begin{aligned} dE = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN &\Leftrightarrow E(S,V,N) \\ dF = -S\,dT - p\,dV + \mu\,dN &\Leftrightarrow F(T,V,N) \\ dH = T\,dS + V\,dp + \mu\,dN &\Leftrightarrow H(S,p,N) \\ dG = -S\,dT + V\,dp + \mu\,dN &\Leftrightarrow G(T,p,N) \end{aligned} \tag{3.65}$$

Zusätzlich kann man nun natürlich auch noch jeweils den Parameter Teilchenzahl N über eine Legendre Transformation durch den entsprechenden konjugierten Parameter, das Chemische Potential μ, ersetzen. Wir führen dazu als Beispiel das **Großkanonische Potential** ein über die Definition

$$J = F - \mu N = E - TS - \mu N \tag{3.66}$$

Aus der Differentialform für dF in (3.65) ergibt sich damit die Differentialform für dJ

$$dJ = -S\,dT - p\,dV + N\,d\mu \qquad \Rightarrow \qquad J(T, V, \mu) \tag{3.67}$$

Im Folgenden betrachten wir noch einmal die Freie Enthalpie

$$G(T, p, N) = E - TS + pV$$

Die drei Summanden auf der rechten Seite dieser Gleichung sind jeweils extensive Größen: Für die Energie E ist das klar, und die Produkte TS, sowie pV, enthalten jeweils eine extensive Größe (S, V) und eine intensive Größe (T, p) sind also selbst extensiv, so daß auch die Summe G eine rein extensive Größe ist. Von den *kanonischen* Variablen dieser Freien Enthalpie T, p, N ist aber nur N extensiv und die anderen beiden sind intensiv. Eine Funktion von intensiven Größen $\tilde{g}(T, p)$ kann aber selbst nur eine intensive Größe sein. Es muß also für die Freie Enthalpie gelten

$$G(T, p, N) = N\,\tilde{g}(T, p) \tag{3.68}$$

Damit können wir aber das Chemische Potential berechnen (vergleiche (3.65))

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

So können wir (3.68) umschreiben in

$$G(T, p, N) = N\,\mu(T, p) \tag{3.69}$$

Das Chemische Potential entspricht der Freien Enthalpie pro Teilchen. Mit dieser Darstellung (3.69) ergibt sich die Differentialform dG zu

$$dG = N\,d\mu + \mu\,dN \tag{3.70}$$

Aus dem Vergleich mit der Darstellung von dG in (3.65)) erhält man die sogenannte **Gibbs - Duhem Relation**

$$d\mu = \frac{1}{N}\,(-S\,dT + V\,dp) \tag{3.71}$$

Die differentiellen Änderungen der intensiven Systemparameter μ, p und T sind also nicht unabhängig voneinander sondern über diese Relation miteinander verknüpft.

Als nächstes wenden wir uns der Frage zu: Welche Bedeutung hat das Chemische Potential? Dazu betrachten wir 2 Systeme, die Energie und Teilchen austauschen können. Die Gesamtenergie ist die Summe der Energien der Teilsysteme, $E = E_1 + E_2$, und entsprechendes gilt für die Teilchenzahl, $N = N_1 + N_2$. Die beiden Systeme sind genau dann im

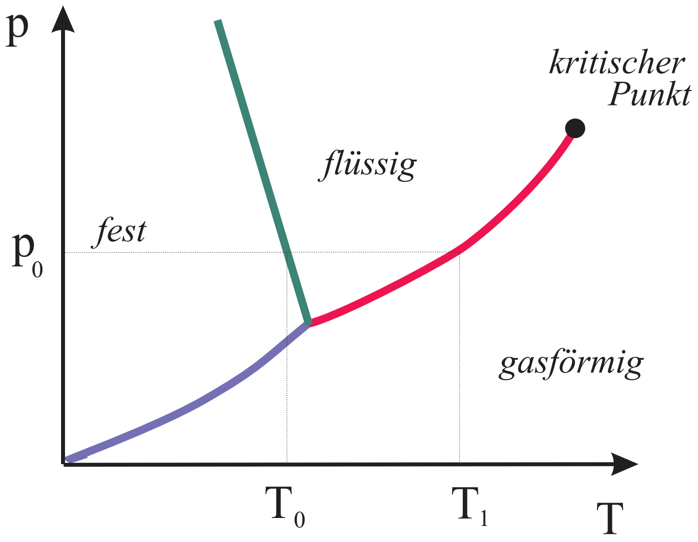


Abbildung 3.10: *Schematisches Phasendiagramm für Wasser.*

statistischen Gleichgewicht und haben die Energien $\bar{E}_1$, $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$ und Teilchenzahlen $\bar{N}_1$ und $\bar{N}_2 = N - \bar{N}_1$, wenn die Gesamtentropie maximal ist:

$$\begin{aligned} S(E_1, N_1) &= S_1(E_1, N_1) + S_2(E - E_1, N - N_1) \\ &= S_1(\bar{E}_1, \bar{N}_1) + \frac{\partial S_1}{\partial E_1}\Delta E_1 + \frac{\partial S_1}{\partial N_1}\Delta N_1 \\ &\quad + S_2(\bar{E}_2, \bar{N}_2) + \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(-\Delta E_1) + \frac{\partial S_2}{\partial N_2}(-\Delta N_1) \end{aligned} \tag{3.72}$$

Wir betrachten nur kleine Abweichungen von der Gleichgewichtsverteilung für Energie und Teilchenzahl, so daß die Abweichungen $\Delta E_1 = E_1 - \bar{E}_1$ und $\Delta N_1 = N_1 - \bar{N}_1$ klein sind und die Taylorentwicklungen in der zweiten Zeile von (3.72) getrost nach den Termen, die linear in ΔN und ΔE sind, abgebrochen werden können. Berücksichtigen wir nun, daß $\partial S_i / \partial E_i = 1/T_i$ (siehe (2.30)), und die Beziehung (3.64) so können wir (3.72) umschreiben zu

$$S(E_1, N_1) = S(\bar{E}_1, \bar{N}_1) + \Delta E_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \Delta N_1 \left(-\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2}\right) \tag{3.73}$$

Die Entropie besitzt genau dann ein Extremum an der Stelle $E_1 = \bar{E}_1$ und $N_1 = \bar{N}_1$, wenn die Faktoren vor den Abweichungen ΔE_1 und ΔN_1 identisch 0 sind. Der Faktor vor ΔE_1 führt uns zu dem Ergebnis, $T_1 = T_2$, bei zwei Systemen im thermischen Gleichgewicht sind die Temperaturen identisch. Dies ist uns ja schon aus den Überlegungen im Anschnitt 2.1 bekannt. Der Faktor vor ΔN_1 ist genau dann 0, wenn gilt

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2} \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{\mu_1 = \mu_2} \tag{3.74}$$

Die beiden Systeme tauschen also so lange Teilchen aus, bis die Chemischen Potentiale identisch sind. Genau dann sind sie im Gleichgewicht.

Die Bedeutung dieser Ergebnisse sollen nun an einem Anwendungsbeispiel erläutert werden. Dazu betrachten wir z.B. Wasser, also ein System, das in fester, flüssiger und gasförmiger Form vorliegen kann. Das Phasendiagramm für ein solches System ist in Abb. 3.10

skizziert. Dieses Diagramm gibt an bei welchen Werten für Druck und Temperatur die flüssige, die gasförmige oder die feste Phase vorliegt. Betrachten wir also z.B. Wasser unter normalem Druck p_0 von 1 bar, so geht das System mit wachsender Temperatur bei $T = T_0 = 273.15$ K von der festen (Eis) in die flüssige Form über und bei $T = T_1 = 283.15$ K von der flüssigen in die gasförmige Phase. Das Bild ist nicht maßstabsgerecht, denn der Triplepunkt, an dem alle 3 Phasen zusammen kommen liegt für Wasser bei einem Druck von 0.006 bar und einer Temperatur von 273.16 Kelvin.

Wir haben bereits gesehen (siehe Abschnitt 3.3), daß bei konstant gehaltenem Druck und festgehaltener Temperatur, der Gleichgewichtszustand eines Systems dadurch charakterisiert ist, daß die Freie Enthalpie G des Systems minimal wird. Im vorliegenden Fall kann das System als fester Stoff, als Flüssigkeit oder als Gas realisiert werden. Im Bereich von p und T, in dem die gasförmige Phase vorliegt, ist also offensichtlich die Freie Enthalpie dieser gasförmigen Realisierung niedriger als die der flüssigen oder festen Form. Da das Chemische Potential identisch ist mit der Freien Enthalpie pro Teilchen (3.69), gilt also für den Bereich der Gasphase:

$$\mu_{\text{Gas}} < \mu_{\text{Flü.}} \,.$$

Für den Bereich der flüssigen Phase gilt die “umgekehrte” Ungleichung. Die Grenzlinie zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase bezeichnet man als **Dampfdruckkurve**. Sie wird charakterisiert durch eine Funktion $p_D(T)$. Entlang dieser Dampfdruckkurve sind die Chemischen Potentiale der beiden Phasen identisch

$$\mu_{\text{Gas}}(p_D(T), T) = \mu_{\text{Flü.}}(p_D(T), T)\,. \tag{3.75}$$

Damit gilt natürlich auch entlang der Dampfdruckkurve:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dT}\left[\mu_{\text{Gas}}(p_D(T), T)\right] &= \frac{d}{dT}\left[\mu_{\text{Flü.}}(p_D(T), T)\right] \qquad \Rightarrow \\
\left(\frac{\partial \mu_{\text{Gas}}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu_{\text{Gas}}}{\partial p}\right)_T \frac{dp_D}{dT} &= \left(\frac{\partial \mu_{\text{Flü.}}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu_{\text{Flü.}}}{\partial p}\right)_T \frac{dp_D}{dT}
\end{aligned} \tag{3.76}$$

Für Prozesse bei denen der Druck p konstant gehalten wird erhalten wir aus der Gibbs-Duham Relation (3.71)

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\frac{S}{N}$$

entsprechend gilt für Prozesse mit konstanter Temperatur

$$d\mu = \frac{V}{N} dp \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N}$$

Setzt man diese Beziehungen in (3.76) ein, so ergibt sich

$$\left(\frac{V_{\text{Gas}}}{N_{\text{Gas}}} - \frac{V_{\text{Flü.}}}{N_{\text{Flü.}}}\right) \frac{dp_D}{dT} = \left(\frac{S_{\text{Gas}}}{N_{\text{Gas}}} - \frac{S_{\text{Flü.}}}{N_{\text{Flü.}}}\right) \tag{3.77}$$

Hier bezeichnen N_{Gas} die Zahl der Atome in der Gasphase, V_{Gas} das Volumen der Gasphase und S_{Gas} die Entropie der Atome in der Gasphase. Entsprechende Bezeichnungen gelten für den flüssigen Anteil. Die rechte Seite dieser Gleichung ergibt den Zugewinn an Entropie pro Atom bei dem Übergang von der Flüssigkeit zur Gasphase. Es ist anschaulich klar, daß bei diesem Übergang die Entropie vergrößert wird: In der Gasphase bewegen sich alle Atome völlig unabhängig voneinander, die Positionen und Geschwindigkeiten sind also unkorreliert. In der flüssigen Phase gibt es Korrelationen zwischen den Bewegungen von Nachbaratomen, was die Zahl der Freiheitsgrade und damit auch die Entropie verringert. Zur Umformung der rechten Seite dieser Gleichung berücksichtigen wir, daß bei dem Übergang von einer Phase zur anderen der Druck konstant gehalten wird. Damit gilt für die Differentialform der Enthalpie H (3.65)

$$\frac{dH}{N} = \frac{T\,dS}{N} + \frac{V\,dp}{N} \underbrace{=}_{dp=0} \frac{T\,dS}{N}$$

so daß man die rechte Seite von (3.77) umschreiben kann in

$$\begin{aligned} \frac{S_{\text{Gas}}}{N_{\text{Gas}}} - \frac{S_{\text{Flü.}}}{N_{\text{Flü.}}} &= \frac{1}{T}\left(\frac{H_{\text{Gas}}}{N_{\text{Gas}}} - \frac{H_{\text{Flü.}}}{N_{\text{Flü.}}}\right) \\ &= \frac{1}{T}q \end{aligned} \tag{3.78}$$

In der zweiten Zeile haben wir die **Verdampfungsenthalpie** q eingeführt. Sie bezeichnet die Enthalpie pro Atom, die dem System hinzugefügt werden muß, um es aus der flüssigen Phase in die gasförmige Phase zu bringen. q ist also ein Maß für die Energie pro Atom, die aufgebracht werden muß, um es von den Korrelationen zu den Nachbaratomen in der flüssigen Phase zu "befreien". Setzt man diese Gleichung (3.78) in (3.77) ein und berücksichtigt man noch, daß für die Dichte ρ_{Gas} der Gasphase gilt

$$\frac{1}{\rho_{\text{Gas}}} = \frac{V_{\text{Gas}}}{N_{\text{Gas}}}$$

und entsprechendes für die Flüssigkeit, so erhalten wir

$$\frac{dp_D}{dT} = \frac{q}{T\left(\frac{1}{\rho_{\text{Gas}}} - \frac{1}{\rho_{\text{Flü.}}}\right)} \tag{3.79}$$

Diese Gleichung ist unter dem Namen **Clausius - Clapeyron** Gleichung bekannt. Sie charakterisiert die Dampfdruckkurve p_D und gibt die Änderung des Dampfdruckes mit der Temperatur an.

Betrachten wir noch einmal das schematische Phasendiagramm für Wasser in Abb. 3.10. Wir haben es in diesem Fall mit einer Teilchensorte zu tun, den Molekülen des Wassers, und das System ist durch 2 globale Parameter, Druck und Temperatur, gekennzeichnet. Die Dampfdruckkurve oder auch die Trennlinie zwischen flüssiger und fester Phase ist durch eine Koexistenzbedingung für diese beiden Phasen charakterisiert, nämlich, daß die Chemischen Potentiale der beiden Phasen A und B identisch sind (siehe Gl.(3.75)). Wir haben also zwei Variable, p und T, und eine Gleichung zwischen diesen Variablen, so daß der Koexistenzbereich die Dimension (zwei minus eins) also eindimensional ist, eben gerade die Dampfdruckkurve. Sucht man unter diesen Bedingungen einen Koexistenzbereich für 3 Phasen, A, B und C, so haben wir für die zwei Variablen p und T zwei linear unabhängige Gleichungen

$$\mu_A(p,T) = \mu_B(p,T) = \mu_C(p,T) \tag{3.80}$$

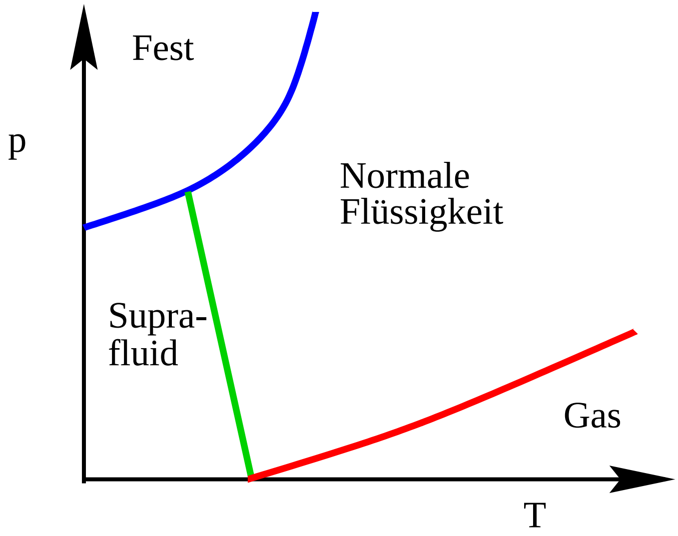


Abbildung 3.11: *Schematisches Phasendiagramm für* ^4He.

womit sich der Koexistenzbereich auf ein Gebiet der Dimension null reduziert, also ein Punkt in der p, T Ebene, eben gerade der Tripelpunkt im Phasendiagramm von Abb. 3.10 an dem die drei Phasen koexistieren.

Nun gibt es aber auch Systeme mit einer Teilchensorte, die mehr als drei Phasen aufweisen. Als Beispiel sei auf ein Gas (beziehungsweise Flüssigkeit oder auch feste Phase) von ^4He verwiesen. Neben der normalen Flüssigkeitsphase gibt es auch eine sogenannte *superflüssige Phase*. In dieser superflüssigen oder auch *superfluid* genannten Phase ist die Viskosität der Flüssigkeit signifikant niedriger als in der normal flüssigen Phase, obwohl diese Phase bei niedrigerer Temperatur ist (siehe schematisches Phasendiagramm in Abb. 3.11). Außerdem geht in dieser suprafluiden Phase die spezifische Wärmekapazität gegen Null. Wie wir später diskutieren werden, entsteht diese suprafluide Phase dadurch, daß sich immer mehr der ^4He Atome im tiefstmöglichen Quantenzustand sammeln und ein Bose-Einstein Kondensat bilden (siehe Diskussion der Bose-Einstein Kondensation im Kapitel 6).

Worauf hier lediglich hingewiesen werden soll, ist die Tatsache, daß es entsprechend unserer Überlegungen nicht möglich ist in diesem Fall einen Koexistenzbereich für alle 4 Phasen zu finden. Dies würde nämlich bedeuten, daß für die zwei Variablen drei linear unabhängige Gleichungen erfüllt sein müssten, was natürlich nicht möglich ist. Deshalb findet man auch, wie in Abb. 3.11 dargestellt, Koexistenzbereiche immer nur für 3 Phasen.

Diese Regeln wollen wir nun verallgemeinern zur **Gibb'schen Phasenregel**. Betrachten wir also ein System, daß von zwei globalen Parametern abhängt, die in allen koexistierenden Phasen den gleichen Wert einnehmen. Normalerweise sind das, wie im oberen Beispiel, der Druck p und die Temperatur T. Nehmen wir ausserdem an, daß es l verschiedene Teilchentypen gibt mit einer festen Gesamtzahl N. Damit sind also die Anteile mit denen der Teilchentyp i auftritt durch die Parameter

$$x_i = \frac{n_i}{N}$$

charakterisiert, wobei n_i die Zahl der Teilchen vom Typ i ist. Ein Beispiel hierfür wären etwa ein System wie ein Neutronenstern, bei dem die Gesamtzahl der Baryonen N sich zusammensetzt aus der Zahl der Protonen n_1 und der Zahl der Neutronen n_2, beziehungsweise noch weiterer Baryonentypen. In jeder Phase des Gesamtsystems A gibt es damit ein Chemisches Potential für den Teilchentyp i

$$\mu^i_A(p, T, x_1, \ldots x_{l-1})$$

das von den Parametern $p, T, x_1, \ldots x_{l-1}$ abhängt. (Beachte, daß nur $l-1$ der x_i voneinander unabhängig sind, da ja die Summe aller x_i auf 1 normiert ist). Betrachten wir ein Koexistenzgebiet für r unterschiedliche Phasen. Ein solches Koexistenzgebiet ist nur dann möglich, wenn die Zahl der Gleichungen, die dieses Koexistenzgebiet definieren kleiner gleich der Zahl der Variablen ist. Für jede der l Teilchensorten gibt es $(r-1)$ Gleichungen, die dafür sorgen, daß die Chemischen Potentiale dieser Teilchensorte im Koexistenzgebiet gleich sind. Also insgesamt $l(r-1)$ Gleichungen. Die Zahl der Variablen ist zwei (p, T) und in jeder Phase $l-1$ Werte für die x_i. Die Ungleichung lautet also

$$l(r-1) \leq 2 + r(l-1) \qquad \text{beziehungsweise} \qquad \boxed{r \leq l+2} \tag{3.81}$$

Dies ist die Gibb'sche Phasenregel. Im oben diskutierten Fall einer Teilchensorte $(l = 1)$ erhalten wir wieder das Ergebnis, daß maximal $r = 3$ Phasen koexistieren können.

Kapitel 4

Statistik und Thermodynamik

4.1 Die Gibbs'sche Verteilung

Bereits im Abschnitt 2.1 haben wir makroskopische Systeme betrachtet, deren Energie E fest vorgegeben ist. Wir wissen also in diesem Fall, daß ein Mikrozustand r des Phasenraums mit der zugehörigen Energie $E_r \in [E, E + \delta E]$ realisiert ist. Da die verschiedenen Zustände r nicht einzeln ausgezeichnet sind, wird jeder Zustand r mit gleicher Wahrscheinlichkeit realisiert. Die Wahrscheinlichkeit für die Realisierung des Zustandes r bezeichnen wir mit P_r. Somit gilt (siehe (2.7)):

$$P_r(E) = \begin{cases} \dfrac{1}{\Omega(E)} & \text{für} \quad E_r \in [E, E + \delta E]\,, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \,, \tag{4.1}$$

wobei $\Omega(E)$ die gesamtzahl der Mikrozustände mit der Energie E bezeichnet, so daß:

$$\sum_r P_r = 1.$$

Man spricht bei diesen Systemen, bei denen die Energie fest vorgegeben ist von einem **Mikrokanonischen Ensemble** und die Wahrscheinlichkeitsverteilung (4.1) heißt entsprechend **Mikrokanonische Verteilung**.

Im folgenden betrachten wir ein System $\mathcal{A}$ im Kontakt mit einem Wärmereservoir. Nach unseren Überlegungen im Abschnitt 2.3 heißt dies ja, daß der Wärmeübertrag von $\mathcal{A}$ auf das Wärmeresevoir klein ist gegen den Wärmeinhalt des Wärmereservoirs. Die Energie des Wärmereservoirs wird mit E_W bezeichnet. Die Gesamtenergie $E + E_W$ bleibt erhalten und sei bezeichnet mit E_0. Zwischen dem System $\mathcal{A}$ und dem Wärmebad findet Energieaustausch statt. Die Wahrscheinlichkeit einen bestimmten Zustand r des Systems $\mathcal{A}$ bei der Energie E zu finden beträgt:

$$P_r(E) = C \int \Omega_W(E_W)\, \underbrace{\Omega_{\mathcal{A}}(E)}_{=1}\, \delta(E + E_W - E_0)\, dE_W = C\, \Omega_W(E_0 - E)\,. \tag{4.2}$$

Dabei bezeichnet $\Omega_W(E_W)$ die Zahl der Mikrozustände des Wärmebades bei der Energie E_W, während die Zahl der betrachteten Mikrozustände des Systems $\mathcal{A}$, $\Omega_{\mathcal{A}}$, genau 1 ist, da wir ja die Wahrscheinlichkeit für die Realisierung eines Zustandes berechnen wollen. Durch das Integral werden alle möglichen Zustände des Wärmebades in Betracht gezogen wobei das Funktional $\delta(E + E_W - E_0)$ für die Erhaltung der Energie sorgt. C ist die Normierungskonstante, die wir weiter unten diskutieren werden.

Zur weiteren Berechnung entwickeln wir $\ln \Omega_W(E_0 - E)$ um E_0.

$$\begin{aligned} \ln \Omega_W(E_0 - E) &= \ln \Omega_W(E_0) + \left.\frac{\partial \ln \Omega_W}{\partial E_W}\right|_{E_W=E_0} (-E) \\ &\quad + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 \ln \Omega_W}{\partial E_W^2}\right|_{E_W=E_0} (-E)^2 + \cdots \end{aligned} \tag{4.3}$$

Da sich der Probekörper $\mathcal{A}$ im Wärmebad befindet, können wir wegen der Definition des Wärmebades in Gleichung (2.39) den quadratischen Term in dieser Entwicklung und auch Terme höherer Ordnung vernachlässigen. Deshalb gilt hier:

$$\ln \Omega_W(E_0 - E) = \ln \Omega_W(E_0) + \frac{\partial \ln \Omega_W}{\partial E_W} (-E)\,.$$

Mit der Definitionsgleichung für die Temperatur (2.30) $\dfrac{\partial \ln \Omega_W}{\partial E_W} = \dfrac{1}{T}$ gilt:

$$\ln \Omega_W(E_0 - E) = \ln \Omega_W(E_0) - \frac{E}{T}\,.$$

Dies eingesetzt in Gleichung (4.2) ergibt:

$$\ln P_r(E) = \underbrace{\ln C + \ln \Omega_W(E_0)}_{\ln \widetilde{C}} - \frac{E}{T}\,.$$

Für $P_r(E)$ folgt somit:

$$P_r(E) = e^{\left(ln \widetilde{C} - \frac{E}{T}\right)} = \widetilde{C} e^{-\frac{E}{T}}\,. \tag{4.4}$$

Hier sieht man, daß die Wahrscheinlichkeit, daß das System $\mathcal{A}$ einen bestimmten Zustand r annimmt, mit steigender Energie exponentiell kleiner wird. Die Ursache für dieses Verhalten liegt darin, daß mit zunehmender Energie E für daß System $\mathcal{A}$ die Energie des Wärmebades, E_W, entsprechend reduziert werden muß. Mit abnehmender Energie des Wärmebades nimmt aber auch die Zahl der Mikrozustände des Wärmebades ab. Ein Maß für diese Änderung der Zahl der Mikrozustände mit der Energie ist die Temperatur T. Die explizite Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit $P_r(E)$ in (4.4) von der Energie E und der Temperatur T haben wir ja hergeleitet von der Zahl der Mikrozustände des Wärmebades Ω_W in (4.3).

Der Faktor $e^{-\frac{E}{T}}$ wird häufig Boltzmannfaktor genannt. Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung.

$$\boxed{P_r = C e^{-\frac{E}{T}}} \tag{4.5}$$

heißt **Kanonische** oder **Gibbs'sche Verteilung**. Dementsprechend spricht man auch von einem System, das Energie mit einem umgebenden Wärmebad austauschen kann, von einem **Kanonischen Ensemble**.

In dieser Kanonischen Verteilung muß noch die Normierungskonstante C festgelegt werden. Dies geschieht durch die Normierungsbedingung, daß die Wahrscheinlichkeiten für eine Realisierung, summiert über alle Mikrozustände des Systems $\mathcal{A}$, insgesamt 1 ergeben muß

$$1 = \sum_r C e^{-\frac{E_r}{T}} . \tag{4.6}$$

Daraus folgt für C:

$$C = \frac{1}{\sum\limits_r e^{-\frac{E_r}{T}}} \tag{4.7}$$

Nachdem wir nun wissen, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Mikrozustand r realisiert wird, können wir mit dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung natürlich auch Mittelwerte für andere Observable bestimmen. Sei nun y eine solche Observable, die für unser System $\mathcal{A}$ im Mikrozustand r den Wert y_r annimmmt. Damit können wir den statistischen Mittelwert dieser Observable, $\overline{y}$, berechnen mit:

$$\overline{y} = \sum_r y_r P_r(E) = \frac{\sum\limits_r y_r e^{-\frac{E_r}{T}}}{\sum\limits_r e^{-\frac{E_r}{T}}} , \tag{4.8}$$

wobei die Summen über alle Mikrozustände r des Systems führen.

Eine andere Frage, ist: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $\mathcal{W}(E)$ irgendeinen Zustand im Energieintervall $[E, E + \delta E]$ zu finden? Mittels der Boltzmannverteilung (4.5) erhält man die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das System im Zustand r befindet. Da alle Zustände bei gegebener Energie gleich wahrscheinlich sind, muß man nun noch die Wahrscheinlichkeit $P_r(E)$ aus (4.5) mit der Anzahl der Zustände im Intervall $[E, E + \delta E]$ multiplizieren, um die Wahrscheinlichkeit für einen beliebigen Zustand im Intervall $[E, E+ \delta E]$ zu erhalten:

$$\mathcal{W}(E) = C\, \Omega_{\mathcal{A}}(E) e^{-\frac{E}{T}} . \tag{4.9}$$

Da die Zahl der Zustände, $\Omega_{\mathcal{A}}(E)$, sehr schnell mit E wächst (siehe die Diskussion in Abschnitt 2.1), ergibt sich für das Produkt dieser Funktion, $\Omega_{\mathcal{A}}(E)$, mit der Exponentialfunktion der Boltzmannverteilung in (4.9) ein Maximum für $\mathcal{W}$ bei einer bestimmten Energie $\overline{E}$. Diese Verhältnisse sind schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt. Je schneller $\Omega_{\mathcal{A}}(E)$ wächst, um so schärfer wird das Maximum ausgebildet sein. Dies bedeutet, daß das Maximum mit zunehmender Größe des betrachteten Systems $\mathcal{A}$ schärfer ausgeprägt sein wird.

Zum Abschluß dieses Abschnittes sollen die Zusammenhänge an einem numerischen Beispiel verdeutlicht werden. Wir nehmen dazu an, daß insgesamt eine Energie $E_0 = 60$ (in einer beliebigen Energieeinheit) zur Verfügung steht. Die Zahl der Zustände des betrachteten Systems $\mathcal{A}$ sei gegeben durch (vergleiche die Diskusion in Abschnitt 2.1)

$$\Omega_{\mathcal{A}}(E) = E^3 \tag{4.10}$$

Die Zahl der atomaren Bestandteile des Wärmebades sei um einen Faktor 19 größer als die des Teilsystems $\mathcal{A}$. Dementsprechend sollte die Zahl der Zustände des Wärmebades proportional zur Energie des Wärmebades mit einer Potenz $19{*}3 = 57$ sein. Da die Energie

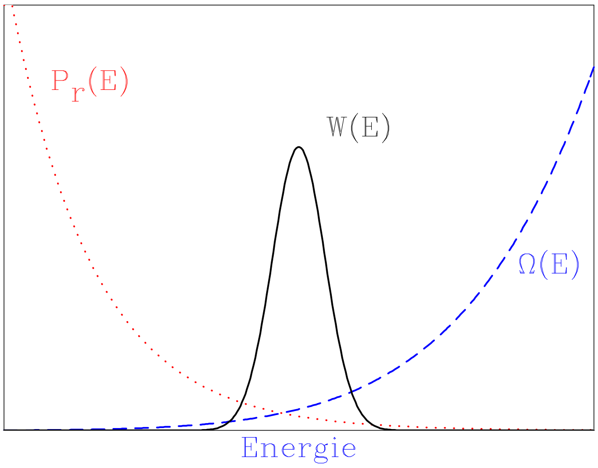


Abbildung 4.1: *Wahrscheinlichkeit ein System bei einer Energie E zu finden ($\mathcal{W}(E)$) als Produkt der Zustandsdichte und der Besetzungswahrscheinlichkeit gemäß (4.9).*

des Wärmebades zusammen mit der Energie des Teilsystem $\mathcal{A}$ die Gesamtenergie $E_0 = 60$ ergeben muß, gilt also für die Zahl die Zahl der Zustände des Wärmebades:

$$\Omega_W(E_W = 60 - E) = (60 - E)^{57} . \tag{4.11}$$

Für kleine Energien E, können wir den Logarithmus dieser Zahl der Zustände entwickeln, entsprechend der Näherungen für ein Wärmebad in (4.3) und erhalten näherungsweise für

$$\Omega_W(E_W = 60 - E) \approx 60^{57} e^{-\frac{57\,E}{60}} . \tag{4.12}$$

Dies entspricht also der unnormierten Boltzmannverteilung unseres Wärmebades. Für die unnormierte Wahrscheinlichkeitsverteilung $\mathcal{W}(E)$ erhalten wir das Produkt der Verteilungen (4.10) mit (4.11)

$$\mathcal{W}(E) = E^3 * (60 - E)^{57} \tag{4.13}$$

Ergebnisse dieses numerischen Beispiels sind in der Tabelle 4.1 für die Energien $E = 1 \cdots 5$ aufgelistet. Man findet ein Maximum bei der Energie $E = 3$ und insgesamt ein Verhalten, wie es in Figur 4.1 schematisch dargestellt ist. Die Zahlen für die Zahl der Zustände des Wärmebades Ω_W und damit auch $\mathcal{W}(E)$ sind riesig, obwohl wir ein System betrachten, das insgesamt nur etwa 60 atomare Konstituenten enthält, also nicht wirklich makroskopisch ist. Obwohl also die Zahl der Freiheitsgrade relativ klein ist und auch das Verhältnis der Größe des Wärmebades zum Testsystem mit 19 zu 1 nicht sehr groß ist, liefert die Näherung für die Zahl der Zustände des Wärmebades (4.12) ein ganz brauchbares Ergebnis.

E	$\Omega_{\mathcal{A}}$ (4.10)	Ω_W (4.11)	Ω_W (4.12)	$\mathcal{W}$ (4.13)
1	1	$8.681 * 10^{100}$	$8.751 * 10^{100}$	$8.681 * 10^{100}$
2	8	$3.276 * 10^{100}$	$3.384 * 10^{100}$	$26.211 * 10^{100}$
3	27	$1.216 * 10^{100}$	$1.308 * 10^{100}$	$32.827 * 10^{100}$
4	64	$0.443 * 10^{100}$	$0.506 * 10^{100}$	$28.373 * 10^{100}$
5	125	$0.159 * 10^{100}$	$0.196 * 10^{100}$	$19.842 * 10^{100}$

Tabelle 4.1: *Zahlenbeispiel für die Anzahl von Zuständen eines Systems $\mathcal{A}$ im Wärmebad. Die Referenzen in der zweiten Zeile beziehen sich auf die entsprechenden Gleichungen im Text.*

4.2 Maxwellsche Impulsverteilung

Wir wollen uns in diesem Abschnitt aus einer eher mikroskopischen Sicht mit den Eigenschaften eines idealen Gases beschäftigen. Dazu definieren wir ein ideales Gas als ein System von Molekülen, die sich unabhängig voneinander, also ohne jede Wechselwirkung, in einem Volumen bewegen. Die Energie ist also ausschließlich durch die kinetische Energie plus einem globalen Einteilchenpotential U gegeben. Außerdem wollen wir hier eine klassische, also nicht-quantenmechanische, Beschreibung heranziehen. Dies bedeutet insbesonere, daß wir annehmen, die einzelnen Moleküle seien unterscheidbar. Zusammengefaßt definieren wir also die Voraussetzungen für ein ideales Gas durch:

1. Gasmoleküle sind unterscheidbar.

2. $$E_{\text{Molekül}} = \frac{p^2}{2m} + U(q)\,. \tag{4.14}$$

Neben der kinetischen Energie besitzt jedes Molekül eine potentielle Energie ausschließlich in der Form eines Einteilchenpotentials $U(q)$, das nur von den Koordinaten, q, des betrachteten Moleküls abhängt. Es gibt keinen Beitrag einer Zweiteilchenwechselwirkung, die ja durch ein Potential in Abhängigkeit von Koordinaten zweier Moleküle beschrieben würde.

Für die weitere Betrachtung identifizieren wir nun ein bestimmtes Molekül als unseren Testkörper im Wärmebad aller anderen Moleküle. Mit der Kanonischen Verteilung (4.5) erhält man für die Wahrscheinlichkeit dieses Molekül mit dem Impuls p an dem Ort q zu finden:

$$\begin{aligned} P(p,q) &= Ce^{-\frac{E(p,q)}{T}} = Ce^{-\left(\frac{p^2}{2m}+\frac{U(q)}{T}\right)} \\ &= Ce^{-\frac{p^2}{2mT}} \cdot e^{-\frac{U(q)}{T}} \\ &=: \widetilde{C} P_p(\vec{p}) P_q(\vec{q})\,. \end{aligned} \tag{4.15}$$

Die Wahrscheinlichkeitverteilung $P(p,q)$ läßt sich also faktorisieren in eine Wahrscheinlichkeitverteilung für den Impuls, P_p, und eine Wahrscheinlichkeitverteilung für den Ort, P_q. Wir betrachten zunächst die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Impulse in den kartesischen Koordinaten x, y, z:

$$P(p_x, p_y, p_z) = Ce^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mT}}\,.$$

Nun müssen wir die Normierungskonstante C so bestimmen, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = 1$$

ist.

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} P(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z &= C \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mT}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mT}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mT}} dp_z \\ &= C \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mT}} dp_x \right)^3 . \end{aligned}$$

Mit $\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ folgt:

$$C\left(\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mT}}dp_x\right)^3 = C\left(\sqrt{2\pi mT}\right)^3 \stackrel{!}{=} 1\,.$$

Daraus folgt für C:

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi mT}^3}\,.$$

Damit ist P_p:

$$P_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi mT}^3}e^{-\frac{\vec{p}^2}{2mT}}\,. \tag{4.16}$$

Vorsicht! Diese Normierungskonstante gilt für die Impulsverteilung. Wir können nicht die selbe Normierungskonstante zum Beispiel für die Geschwindigkeitsverteilung, P_v, übernehmen. Denn in diesem Fall gilt

$$P_v = \widetilde{C}e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2T}}\,.$$

dabei müssen wir die Normierungskonstante $\widetilde{C}$ für P_v bestimmen durch:

$$\begin{aligned} 1 = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} P_v dx_x dv_y dv_z &= \widetilde{C}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2T}}dv_x dv_y dv_z \\ &= \widetilde{C}\left(\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2T}}dv_x\right)^3 = \widetilde{C}\left(\sqrt{\frac{2\pi T}{m}}\right)^3\,. \end{aligned}$$

Daraus folgt für P_v:

$$P_v(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2T}}\,. \tag{4.17}$$

Mathematisch haben wir bei der Berechnung der Normierungen einfach eine Substitution von p nach v gemacht. Mittels der Substitutionsregel hätten wir obiges Ergebnis auch leichter erhalten können. Deshalb ist es auch praktischer die zugehörigen Differentialformen zu betrachten, die unabhängig von der Substitution sind:

$$dW = P_p(\vec{p})dp_x dp_y dp_z = P_v(\vec{v})dv_x dv_y dv_z\,. \tag{4.18}$$

Kennen wir P_p so gilt:

$$\begin{aligned} dW &= \left(\frac{1}{2\pi mT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\vec{p}^2}{2mT}}dp_x dp_y dp_z \\ &= \left(\frac{1}{2\pi mT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{(m\vec{v})^2}{2mT}}d(mv_x)d(mv_y)d(mv_z) \\ &= \left(\frac{1}{2\pi mT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2T}}m^3 dv_x dv_y dv_z \\ &= P_v(\vec{v})dv_x dv_y dv_z. \end{aligned}$$

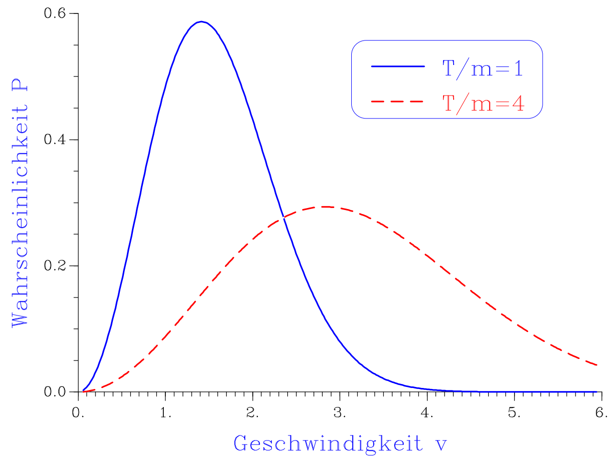


Abbildung 4.2: *Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung nach (4.20) für $T/m = 1$ und T/m=4.*

Die Geschwindigkeitsverteilung in diesen kartesischen Koordinaten faktorisiert in eine für die x, y und z-Komponente des Geschwindigkeitsvektors. So kann man also z.B. die Wahrscheinlichkeitsverteilung, ein Molekül mit der Impulskomponente v_x zu finden schreiben in der Form

$$P_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-\frac{m v_x^2}{2T}} \,. \tag{4.19}$$

Um nun zu beschreiben, mit welcher Wahrscheinlichkeit man ein Molekül mit einem bestimmten Betrag der Geschwindigkeit, $v = |\vec{v}|$, zu finden ist, geht man am einfachsten zu Polarkoordinaten über:

$$dW = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m v^2}{2T}} v^2 dv \, d\cos\theta \, d\phi \,.$$

Somit kann man die Wahrscheinlichkeitsverteilung für $|\vec{v}|$ berechnen:

$$dW = \int\limits_0^{2\pi} d\phi \int\limits_{-1}^{1} d(\cos\theta) \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^2 dv \,.$$

Berechnen der Integrale liefert:

$$dW = \underbrace{4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2T}}}_{P(|\vec{v}|)} dv \,.$$

Daraus folgt:

$$P(|\vec{v}|) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2T}} \,. \tag{4.20}$$

Diese Verteilungsfunktion ist unter dem Namen **Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung** bekannt. In Abbildung 4.2 sind Beispiele für diese Verteilungsfunktion bei zwei verschiedenen Temperaturen T aufgetragen. Für kleine $|\vec{v}|$ wächst die Verteilung proportional zu v^2. Für große $|\vec{v}|$ fällt die Verteilung proportional zu $e^{-\frac{mv^2}{2T}}$. Zwischen diesen abfallenden Flanken der Verteilung findet sich ein Maximum.

Berechnen wir nun noch die Geschwindigkeit, bei der die Verteilung das Maximum erreicht. Bedingung für ein Extremum ist:

$$\frac{d}{dv}\left(v^2 e^{-\frac{mv^2}{2T}}\right) = 2v + v^2\left(-\frac{2vm}{T}\right)e^{-\frac{mv^2}{2T}} = 0\,.$$

Zwei Nullstellen dieser Funktion, bei $v = 0$ und $v = \infty$, können wir außer acht lassen, da in diesen Fällen die Verteilung Minima aufzeigt. Es bleibt die Lösung

$$v^2 = \frac{2T}{m}\,. \tag{4.21}$$

Das heißt, daß sich das Maximum proportional zu $\sqrt{T}$ mit steigender Temperatur bzw. steigender Energie zu größeren Geschwindigkeiten verschiebt. In den Beispielen, die in Figur 4.2 dargestellt sind finden wir die Maxima bei $v = \sqrt{2}$ ($v = \sqrt{8}$) für $T/m = 1$ ($T/m = 4$).

Berechnen wir nun die mittlere kinetische Energie eines Teilchens im Wärmebad der Temperatur T:

$$\overline{E}_{kE} = \overline{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{1}{2}m\overline{v^2}\,. \tag{4.22}$$

Für das mittlere Geschwindigkeitsquadrat gilt:

$$\overline{v^2} = \int\limits_0^\infty v^2 P(|v|)\,dv\,,$$

einsetzen von $P(|v|)$ aus (4.20) liefert:

$$\begin{aligned}\overline{v^2} &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{\frac{3}{2}}\int\limits_0^\infty v^2 v^2 e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2T}} \\ &= 3\frac{T}{m}\,.\end{aligned} \tag{4.23}$$

Dieses Ergebnis eingesetzt in (4.22) ergibt:

$$\overline{E}_{kE} = \frac{3}{2}T\,. \tag{4.24}$$

Nach Voraussetzung ist somit die mittlere Energie eines freien Teilchens ($U = 0$ in (4.14)) im Wärmebad mit der Temperatur T bestimmt. Betrachten wir nun N unabhängige Teilchen, so folgt für die mittlere Energie:

$$\overline{E} = \frac{3}{2}N\cdot T\,. \tag{4.25}$$

Dieses Ergebnis unserer statistischen Betrachtung stimmt genau überein mit der mittleren Energie eines einatomigen Gases aus N unabhängigen Teilchen, die wir im Abschnitt 3.2 (3.24) mit den ganz anderen Mitteln der Thermodynamik berechnet haben.

4.3 Die Zustandssumme

4.3.1 Definition und Ideales Gas II

Für ein makroskopisches System in einem Wärmebad, das eine Temperatur T vorgibt, definiert man die Zustandssumme Z durch:

$$Z := \sum_r e^{\frac{-E_r}{T}} . \tag{4.26}$$

Diese Summe wird über Mikrozustände r des Systems geführt, wobei E_r die jeweilige Energie des Mikrozustandes bezeichnet. Ist ein Energieeigenwert entartet, d.h. gibt es mehrere Mikrozustände des Systems mit gleicher Energie E_r, so muß jeder dieser entarteten Zustände in der Summe berücksichtigt werden. Die Zustandssumme Z ist uns bereits im Abschnitt 4.1 bei der Berechnung der Normierungskonstante (4.7) für die Kanonische Verteilung begegnet. Mit dieser Definition können wir also nun z.B. den Mittelwert für die Energie des Systems berechnen (vergleiche (4.8)):

$$\begin{aligned}
\overline{E} &= \sum_r E_r P_r(E_r) &&= \sum_r E_r \frac{e^{-\frac{E_r}{T}}}{\sum_r e^{-\frac{E_r}{T}}} \\
&= \frac{\sum_r E_r e^{-\frac{E_r}{T}}}{Z} &&= \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{Z} \\
&= -\frac{\partial Z}{Z\,\partial\beta} &&= -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} .
\end{aligned} \tag{4.27}$$

Dabei haben wir wieder $\beta = 1/T$ definiert. Den Übergang zur letzten Zeile in (4.27) kann man leich verifizieren, indem man zurückrechnet und die Ableitung nach β ausführt

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} &= \frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial\beta} Z \\
&= \left(\sum_r (-E_r) e^{-\beta E_r} \right) \frac{1}{Z} .
\end{aligned}$$

Die Definition der Zustandssumme erlaubt uns also einen Zusammenhang herzustellen zwischen der thermodynamischen Größe mittlere Energie des Systems $\overline{E}$ und den mikroskopischen Eigenschaften, wie die Mikrozustände r des Systems und ihre Energien E_r, die ja in die Zustandssumme eingehen.

Als erste Anwendung betrachten wir im folgenden wieder ein ideales Gas. Die Energie eines Mikrozustandes des idealen Gases setzt sich nur aus der kinetischen Energie der einzelnen Konstituenten zusammen. Es gibt per Definition keine Wechselwirkungsenergie (siehe (4.14)). Somit gilt für die Energie in einem Zustand r:

$$E_r = \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} .$$

Wobei N die Zahl der Atome des Gases ist und die Impulse $\vec{p}_i$ der einzelnen Atome von dem Mikrozustand r des Systems abhängen. Setzt man diesen Ausdruck für die Energie in die Definition der Zustandssumme (4.26) ein, so ergibt sich:

$$Z = \sum_r e^{-\beta \sum \frac{\vec{p_i}^{\,2}}{2m}} = \sum_r e^{-\beta \frac{\vec{p}_1^2}{2m}} \cdots e^{-\beta \frac{\vec{p}_N^2}{2m}} . \tag{4.28}$$

Wir müssen nun noch die Summe über die einzelnen Mikrozustände r, das sind die verschiedenen Realisierungen des Systems im Phasenraum der Dimension $6N$, spezifizieren. Dazu definieren wir die Phasenraumzelle h_0 für ein Atom (siehe Abschnitt 2.1)

$$h_0 = (\delta p)^3 \, (\delta q)^3 . \tag{4.29}$$

Erweitern wir nun (4.28) mit

$$\frac{\delta \vec{p}_1 \ldots \delta \vec{p}_N \, \delta \vec{q}_1 \ldots \delta \vec{q}_N}{h_0^N} .$$

Die Summe über alle Phasenraumzustände r in (4.28) entspricht einer Summe über alle möglichen Phasenraumzellen $\delta \vec{p}_1 \ldots \delta \vec{p}_N \, \delta \vec{q}_1 \ldots \delta \vec{q}_N$ des N Teilchensystems. Wählen wir die Phasenraumzelle genügend klein, so können wir die Summe durch das Integral ersetzen:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_r \left(\frac{\delta \vec{p}_1 \ldots \delta \vec{p}_N \, \delta \vec{q}_1 \ldots \delta \vec{q}_N}{h_0^N} \right) e^{-\beta \frac{\vec{p}_1^2}{2m}} \cdots e^{-\beta \frac{\vec{p}_N^2}{2m}} \\ &= \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta \vec{p}_1 \ldots \delta \vec{p}_N \, \delta \vec{q}_1 \ldots \delta \vec{q}_N}{h_0^N} e^{-\beta \frac{\vec{p}_1^2}{2m}} \cdots e^{-\beta \frac{\vec{p}_N^2}{2m}} . \end{aligned} \tag{4.30}$$

Dies ausgewertet ergibt:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h_0^N} \underbrace{\int d\vec{x}_1 \ldots d\vec{x}_N}_{V^N} \int d\vec{p}_1 \ldots d\vec{p}_N e^{-\beta \frac{\vec{p}_1^2}{2m}} \cdots e^{-\beta \frac{\vec{p}_N^2}{2m}} \\ &= \frac{V^N}{h_0^N} \left(\int d^3 p \, e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \right)^N \\ &= \frac{V^N}{h_0^N} \left(\sqrt{\frac{\pi 2m}{\beta}} \right)^{3N} . \end{aligned} \tag{4.31}$$

Dabei haben wir bisher immer so getan, als seien die Atome unterscheidbar. Dies ist jedoch in der Regel nicht der Fall: wir können den Atomen keine Nummer aufkleben und sie so kenntlich machen. Vielmehr ist ein Mikrozustand r_b der sich nur durch Austausch von 2 oder mehreren Atomen, bei Beibehaltung der Koordinaten und Impulse, vom Mikrozustand r_a unterscheidet, von diesem ununterscheidbar. Solche ununterscheidbaren Zustände sollten aber in der Zustandssumme nur einmal gezählt werden. In der Summe (4.31) werden alle diese Zustände r_a und r_b, die durch Permutation der Atome generiert werden mitgezählt. Jeder unterscheidbare Zustand wird mit der Zahl der Permutationen, also $N!$, mal aufgeführt. Um diese, im Fall von ununterscheidbaren Konstituenten, Doppelzählungen zu kompensieren muß die Zustandssumme in diesem Fall noch durch die Zahl der Permutationen ($N!$) der Teilchen untereinander dividiert werden. Somit ist die Zustandssumme (4.31) für ununterscheidbare Teilchen:

$$Z = \frac{V^N}{h_0^N N!} \left(\sqrt{\frac{\pi 2m}{\beta}} \right)^{3N} . \tag{4.32}$$

Für das Standardphasenraumvolumen eines Atoms h_0 (4.29) setzen wir die entsprechede Potenz des Planck'sche Wirkungsqunatum ein

$$h_0 = (2\pi\hbar)^3 = h^3$$

und erhalten damit für den Logarithmus der Zustandssumme (4.32):

$$\ln Z = N \ln V - \frac{3}{2} N \ln \beta + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{2m\pi}{h^2} \right) - \ln N! \,. \tag{4.33}$$

Nach (4.27) ist die mittlere Energie:

$$\overline{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N \frac{\partial \ln \beta}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} NT \,. \tag{4.34}$$

Diese Ergebnis kennen wir schon aus Abschnitt 4.2 (4.25) und Abschnitt 3.2 (3.24).

Als zweites Anwendungsbeispiel wollen wir mit Hilfe der Zustandssumme die generalisierte thermodynamische Kraft (2.61), die auf ein System bei Änderung eines externen Parameters x wirkt, betrachten. Die Energie des Systems in einem Mikrozustand wird ja durch den Wert der Hamiltonfunktion für den entsprechenden Phasenraumpunkt gegeben

$$E_r = H(\vec{p}_i(r), \vec{q}_i(r)) \qquad \text{mit } i = 1 \ldots N$$

Durch die Änderung des externen Parameters x wird diese Energie des Mikrozustandes beeinflußt und es ergibt sich eine Kraft für diesen Mikrozustand

$$F_r = -\frac{\partial E_r}{\partial x} \,. \tag{4.35}$$

Die generalisierte thermodynamische Kraft entspricht gerade dem statistischen Mittelwert dieser Kräfte auf die jeweiligen Mikrozustände und es ergibt sich mit (4.8):

$$\overline{F} = \frac{\sum\limits_r F_r e^{-\beta E_r}}{\sum\limits_r e^{-\beta E_r}} \,. \tag{4.36}$$

Vorsicht! Da die Ableitung des Mittelwertes ungleich dem Mittelwert der Ableitung ist, ist zu beachten, daß

$$\overline{F} \neq -\frac{\partial \overline{E}_r}{\partial x} \,. \tag{4.37}$$

Durch Einsetzen von (4.35) und (4.26) in 4.36) folgt :

$$\overline{F} = \frac{\sum\limits_r e^{-\beta E_r} \left(-\frac{\partial E_r}{\partial x} \right)}{Z} \tag{4.38}$$

Für die weitere Rechnung benötigen wir noch die Beziehung:

$$\frac{\partial}{\partial x} \sum_r e^{-\beta E_r} = -\beta \sum_r \frac{\partial E_r}{\partial x} e^{-\beta E_r} \tag{4.39}$$

Umgeformt gilt:

$$\sum_r \frac{\partial E_r}{\partial x} e^{-\beta E_r} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \sum_r e^{-\beta E_r} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial x} \,.$$

Damit ergibt sich für $\overline{F}$:

$$\overline{F} = \frac{1}{\beta}\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial x} \tag{4.40}$$

Nun können wir den Zusammenhang zwischen Druck und Volumen beim idealen Gas berechnen. Der Druck ist die zum Volumen zugehörige generalisierte Kraft. Sei nun $\ln Z$ der Logarithmus der Zustandssumme des idealen Gases aus (4.33). Dies eingesetzt in (4.40) liefert:

$$p = \frac{1}{\beta}N\frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{N}{\beta V} = \frac{NT}{V}\,.$$

Somit haben wir die bekannte ideale Gasgleichung (siehe Abschnitt 3.2 (3.15)) aus der Zustandssumme des idealen Gases abgeleitet.

4.3.2 Zustandssumme und Freie Energie

Für die mikroskopische Berechnung der thermodynamischen Energie $\overline{E}$ und der generalisierten Kraft $\overline{F}_x$ benötigen wir die Zustandssumme als Funktion von β. Dies war relativ einfach in dem hier betrachteten Fall, in dem diese Funktion $Z(\beta)$ analytisch gegeben ist. In vielen realistischen Fällen kann man die Zustandssumme aber nur numerisch berechnen. Man erhält also Ergebnisse für verschiedene Werte von β. Wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, kann man häufig die Zustandssumme nicht vollständig ausführen, sondern muß sich mit einer Näherungslösung zufrieden geben. All diese Werte sind aber typischerweise mit einem numerischen Fehler behaftet. Bildet man nun die Ableitung aus einer Differenz von zwei Ergebnissen für $\ln Z$ bei verschiedenen Werten von β so wird der Fehler der numerischen Rechnung groß, da man dabei normalerweise zwei große Zahlen, die mit Fehler berechnet wurden, voneinander abzieht. Wir werden in diesem Teilabschnitt einen Weg kennenlernen, der es erlaubt eine Thermodynamische Größe, die Freie Energie, direkt aus der Zustandssumme, also ohne Ableitungen, zu berechnen. Gemäß der Definition (4.26) hängt der Wert der Zustandssume eines Systems von der Temperatur, beziehungsweise dem Parameter $\beta = \frac{1}{T}$ und möglichen externen Parametern x ab.

$$Z = Z(x, \beta)\,.$$

Betrachten wir nun die Differentialform $d\ln Z$. Mit der Kettenregel erhält man:

$$d\ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial x}dx + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}d\beta\,. \tag{4.41}$$

Nach Gleichung (4.40) gilt für $\overline{F}_x$:

$$\overline{F}_x = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial x} \qquad \Longrightarrow \qquad \overline{F}_x\beta = \frac{\partial \ln Z}{\partial x}\,.$$

Ferner gilt nach Gleichung (4.27) für $\overline{E}$

$$\overline{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\,.$$

Setzt man diese beiden Beziehungen in das Differential $d \ln Z$ (4.41) ein, so erhält man:

$$d \ln Z = \beta \underbrace{\overline{F}_x dx}_{-\delta A} - \overline{E} d\beta = -\beta \delta A - \overline{E} d\beta \,, \tag{4.42}$$

wobei δA die mechanische Arbeit ist, die dem System durch Veränderung des externen Parameters x zugeführt wird. Zur Vereinfachung der Schreibweise schreiben wir im Folgenden wieder $\overline{E} = E$ für die innere Energie des Systems. Schieben wir nun, um (4.42) in eine geeignete Darstellung für vollständiges Differential umzuformen, $\beta dE - \beta dE$ ein:

$$d \ln Z = -\beta \delta A - E d\beta - \beta dE + \beta dE = -\beta \delta A - d(\beta E) + \beta dE$$

Bringt man den Term $d(\beta E)$ auf die linke Seite der Gleichung, so gilt:

$$d(\ln Z + \beta E) = \beta(-\delta A + dE) \,. \tag{4.43}$$

Mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik $dE = \delta Q + \delta A$ ist der Ausdruck in der Klammer auf der rechten Seite der Gleichung gleich δQ. Für quasistationäre Prozesse gilt nun für die Änderung der Entropie (2.42):

$$dS = \beta \delta Q \,.$$

Somit folgt aus (4.43):

$$d(\ln Z + \beta E) = \beta \, \delta Q = dS \,,$$

und es gilt für die Entropie:

$$S = \ln Z + \beta E = \ln Z + \frac{1}{T} E \,. \tag{4.44}$$

Die freie Energie F (3.32) ergibt sich also zu:

$$F = E - TS = E - T \left(\ln Z + \frac{1}{T} E \right) = -T \ln Z \,. \tag{4.45}$$

Im Folgenden wollen wir zunächst die Konsistenz dieses Ergebnisses überprüfen und dabei einige interessante Querverbindungen zwischen der statistischen Betrachtung und der Thermodynamik herstellen. Zunächst die Frage: Ist die Berechnung der Entropie nach Gleichung (4.44) verträglich mit der Entropiedefinition in Gleichung (2.32) ? D.h. gilt

$$S = \ln \Omega(E) \stackrel{?}{=} \ln Z + \beta E \,. \tag{4.46}$$

Wir wollen diesen Zusammenhang auf zwei Wegen verifizieren:

1. Die Zustandssumme ist die Summe über alle Mikrozustände r, wobei viele entartet sind, also die selbe Energie haben. Wenn man nun statt über alle Zustände r über die verschiedenen Energien summieren möchte, da ja der Summand in der Zustandssumme nur von der Energie abhängt, muß man jeden Summanden mit der Anzahl der entarteten Zustände im Energieintervall $[E, E + \delta E]$ multiplizieren. Die Anzahl der Zustände im Energieintervall $[E, E + \delta E]$ ist aber nach der Definition der Entropie (2.32) gleich $\Omega(E)$. Somit folgt:

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_{E_r} \Omega(E_r) e^{-\beta E_r} \,.$$

Da diese Verteilung $\Omega(E_r)e^{-\beta E_r} = \mathcal{W}(E_r)$ entsprechend der Diskussion von (4.9) für makroskopische Systeme ein sehr scharfes Maximum hat, muß der Mittelwert $\overline{E}$ praktisch gleich der Energie des Maximums sein. Der Summand trägt nur in einer kleinen Umgebung mit eine Breite ΔE um das Maximum etwas zur Summe bei. Damit kann in guter Näherung die Zustandssumme gleich dem Summand an der Stelle $\overline{E}$ multipliziert mit der Anzahl der Energieintervalle δE in dem Intervall ΔE gesetzt werden. Damit gilt für Z:

$$\begin{aligned} Z &= \Omega(\overline{E})e^{-\beta\overline{E}}\underbrace{\frac{\Delta E}{\delta E}}_{:=g} . \\ \ln Z &= \ln\Omega(\overline{E}) - \beta\overline{E} + \ln g . \end{aligned} \tag{4.47}$$

Da $\Omega(E) \propto E^f$ also für eine große Zahl von Freiheitsgraden f sehr rasch ansteigt (siehe Diskussion in Absch.2.1), gilt:

$$\ln\Omega(E) \approx f\ln E \qquad \Longrightarrow \qquad \beta = \frac{\partial\ln\Omega(\overline{E})}{\partial E} = \frac{f}{E} .$$

Somit ist $\ln\Omega(\overline{E})$ und $\beta\overline{E}$ von der Größenordnumg von f. Andererseits ist jedoch die Zahl g unabhängig von f. Deshalb kann, für makroskopische Systeme, in sehr guter Näherung der Logarithmus von g in (4.47) vernachlässigt werden:

$$\ln Z = \ln\Omega(E) - \beta E$$

Somit gilt also die Beziehung (4.44). Die Näherung, die wir bei dieser Betrachtung gemacht haben: vernachlässige $\ln g$ in (4.47), entspricht dem thermodynamischen Limes, $f \to \infty$, den wir auch bei der Definition der Entropie gemacht haben, um die Definition der Entropie unabhängig von der Größe des betrachteten Energieintervalls δE zu machen.

2. Die Beziehung (4.44) kann aber auch über die Thermodynamischen Relationen verifiziert werden. So kann man die Entropie aus der Freien Energie gemäß (3.35):

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Einsetzen von (4.45) und (4.26) sowie Anwenden der Kettenregel liefert:

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial(-T\ln Z)}{\partial T}\right)_V \\ &= \ln Z + T\frac{1}{Z}\sum_r\left(\frac{\partial}{\partial T}e^{-\frac{E_r}{T}}\right) \end{aligned}$$

Dies führt dann mit (4.8) zum gewünschten Ergebnis:

$$\begin{aligned} S &= \ln Z + T\frac{1}{Z}\sum_r\left(\frac{E_r}{T^2}\right)e^{-\frac{E_r}{T}} \\ &= \ln Z + \frac{1}{T}\overline{E} = \ln Z + \beta\overline{E} . \end{aligned}$$

4.3.3 Ideales Gas III

Als Beispiel betrachten wir wiederum das Ideale Gas. Für $\ln Z$ gilt (4.33):

$$\ln Z = N \ln V - \frac{3}{2} N \ln \beta + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{2m\pi}{h^2} \right) - \ln N! \,. \tag{4.48}$$

Im Falle unterscheidbarer Teilchen entfällt der Summand $\ln N!$. Aus (4.25) kennen wir $\overline{E}$ für das Ideale Gas. Zusammen mit (4.44) gilt für die Entropie:

$$S = \ln Z - \beta \frac{3}{2} NT = \ln Z - \frac{3}{2} N \,. \tag{4.49}$$

Wir betrachten im Folgenden einen Behälter mit dem Volumen V und einer Trennwand, so daß auf jeder Seite mit dem Volumen $\frac{V}{2}$ gleich viel Atome des idealen Gases sind. Nach Herausnehmen der Trennwand mischen sich die beiden Anteile. Wie ändert sich nun die Entropie, wenn die Teilchen die im Ausgangszustand auf der einen Seite sind von denen auf der anderen Seite unterschieden werden können, bzw. wenn sie nicht unterschieden werden können.

- Unterscheidbare Teilchen: Die Teilchen seien voneinander unterscheidbar, so daß der Term mit $N!$ in (4.48) weggelassen werden kann. Vor dem Herausnehmen der Trennwand gilt damit für die Entropie S^i (der obere Index i steht für *initial*):

$$\begin{aligned} S^i &= S_1^i + S_2^i \quad = \quad 2S_1^i \\ &= 2\frac{N}{2}\left(\ln \frac{V}{2} - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2m\pi}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right) \end{aligned}$$

  Nach dem Herausnehmen der Trennwand und nachdem sich der thermische Gleichgewichtszustand eingestellt hat ist die Entropie S^f (hier steht f für *final*):

$$\begin{aligned} S^f &= N\left(\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2m\pi}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right) \\ &= S^i + N \ln 2 \end{aligned}$$

  Das heißt, dieser Vorgang ist irreversibel ($\Delta S = S^f - S^i > 0$). Dies gilt insbesondere, wenn z.B. vor dem Herausnehmen der Trennwand im Teilbereich 1 z.B. nur Sauerstoffmoleküle und im Teilbereich 2 nur Stickstoffmoleküle waren. Nach dem Herausnehmen der Trennwand werden Sauerstoff und Stickstoff durchmischt. Der Anfangszustand, Stickstoff im einen, Sauerstoff im anderen Teilbereich, wird sich ohne Einflußnahme von außen nie wieder einstellen (wenn die Zahl der Moleküle groß ist). Durch die Durchmischung nimmt das System die Mischungsentropie $N \ln 2$ auf.

- Ununterscheidbare Teilchen: In diesem Fall muß der Term $\ln N!$ in (4.48) für $\ln Z$ berücksichtigt werden. Nach der Stirlingschen Formel, die für große Zahlen N gültig ist, gilt für $\ln N!$:

$$\ln N! \approx N \ln N - N \,. \tag{4.50}$$

  Übernehmen wir die Ausdrücke für S_1^i und S^f aus dem vorhergehende Beispiel der unterscheidbaren Atome und benutzen wir die Sirlingsche Formel in (4.49), so ergibt sich für den Ausgangszustand:

$$\begin{aligned} S^i_{\text{unun}} &= 2S^i_1 - 2\left(\frac{N}{2}\ln\frac{N}{2} - \frac{N}{2}\right) \\ &= 2S^i_1 - N\ln N + N\ln 2 + N\,. \end{aligned}$$

Im Endzustand gilt entsprechend:

$$S^f_{\text{unun}} = S^f - N\ln N + N\,.$$

Somit ist

$$\begin{aligned} S^f_{\text{unun}} - S^i_{\text{unun}} &= S^f - 2S^i_1 - N\ln N + N + N\ln N - N\ln 2 - N \\ &= N\ln 2 - N\ln 2 = 0\,. \end{aligned}$$

Somit ist das Herausnehmen der Trennwand für ununterscheidbare Teilchen ein reversibler Prozess. Der Augangszustand, $N/2$ beliebige Atome in jedem Teilbereich, kann ja in diesem Fall einfach durch Wiedereinfügen der Trennwand erreicht werden.

Achtung: Für tiefe Temperaturen steht die Gleichung (4.49) zusammen mit der klassisch hergeleiteten Zustandssumme für das ideale Gas (4.33)

$$\begin{aligned} S &= \ln Z - \frac{3}{2}N \\ &= \cdots - \frac{3}{2}N\ln\beta\cdots \\ &= \cdots + \frac{3}{2}N\ln T\cdots\,, \end{aligned}$$

im Widerspruch mit dem dritten Hauptsatz (Nernstsches Theorem). Für $T \to 0$ geht $S \to -\infty$. Der dritte Hauptsatz besagt jedoch, daß für $T \to 0$ die Entropie gegen S_0, d.h. gegen den Logarithmus der Entartung des Grundzustandes, gehen soll. Dies zeigt, daß der klassische Ansatz für tiefe Temperaturen nicht mehr gültig ist. In diesem Fall müssen quantenmechanische Effekte berücksichtigt werden. Siehe zum Beispiel die Diskussion in der Einleitung.

4.4 Der Gleichverteilungssatz

In diesem Abschnitt wollen wir ein wichtiges Ergebnis der Statistischen Mechanik, den sogenannten Gleichverteilungssatz, beweisen und seine Bedeutung diskutieren. Die Aussage des Gleichverteilungssates kann man formulieren mit der **Behauptung:**

> *Für Systeme deren Dynamik mit Hilfe der klassischen Mechanik beschrieben werden kann gilt: Jede kanonische Variable, die in die Hamiltonfunktion quadratisch eingeht, liefert einen Beitrag $T/2$ zur mittleren Energie.*

Bevor wir den Gleichverteilungssatz beweisen, wollen wir seine Bedeutung an einigen Beispielen demonstrieren:

1. **Ideales Gas mit N unabhängigen Teilchen**: Die Hamiltonfunktion lautet ja in diesem Fall (N atomare Teilchen mit je drei Freiheitsgraden ohne Wechselwirkung):

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

Demnach gehen hier $3N$ kanonische Variable, die kartesischen Koordinaten der Impulse, quadratisch in die Hamiltonfunktion ein. Nach dem Gleichverteilungssatz folgt:

$$\overline{E} = \frac{3N}{2} T\,, \tag{4.51}$$

also wieder das bereits mehrfach hergeleitete ((4.25) und (3.24)) Ergebnis für die Energie des Idealen Gases.

2. **Ideales Gas aus zweiatomigen Molekülen** mit klassisch beschreibbarer Rotation: Die Hamiltonfunktion setzt sich hier aus dem gerade diskutierten Anteil der Translationsbewegung sowie aus dem Beitrag der Rotation zusammen. Ein zweiatomiges Molekül können wir uns vorstellen, wie eine klassische Hantel: die beiden Atome sitzen wie kleine Kugeln am Ende einer verbindenen Stange, die diese Atome auf dem richtigen Abstand hält. Für die Rotation um die Verbindungsachse erhalten wir bei der Annahme punktförmiger Atome ein verschwindend kleines Trägheitsmoment Θ_V. Eine Rotation um diese Verbindungsachse führt also zu sehr großen Anregungsenergien. Wählt man die z–Richtung in Richtung der Verbindungsachse, dann gilt:

$$\Delta E_{\mathrm{Rot.z}} = \frac{J_z^2}{2\Theta_V}$$

Der Abstand der quantenmechanischen Anregungszustände $\hbar^2/\Theta_V$ ist also größer als die Energie der Temperatur, so daß man diesen Rotationsfreiheitsgrad nicht mit der Klassischen Mechanik beschreiben sollte. Es verbleiben also für die Klassische Beschreibung nur die 2 unabhängigen Rotationen um die x und y–Achse mit sehr viel größerem Trägheitsmoment Θ. Damit ergibt sich für den klassisch beschreibbaren Anteil der Hamiltonfunktion in diesem Fall:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{P_{i_x}^2}{2m} + \frac{P_{i_y}^2}{2m} + \frac{P_{i_z}^2}{2m} + \frac{J_{i_x}^2}{2\Theta} + \frac{J_{i_y}^2}{2\Theta}$$

In dieser Hamiltonfunktion sind $5N$ kanonische Variable in quadratischer Form enthalten. Daraus folgt mit dem Gleichverteilungssatz:

$$\overline{E} = \frac{5N}{2} T \tag{4.52}$$

3. **Gas aus zweiatomigen Molekülen mit Vibration**: Wir wollen nun also auch berücksichtigen, daß der Abstand zwischen den beiden Atomen nicht starr sein muß, sonder die Atome kleine Vibrationsschwingungen um die Gleichgewichtslage ausführen können. In der Nähe der Gleichgewichtslage ist das Potential in Abhängigkeit vom Abstand der Atome des Moleküls gut durch das Potential eines harmonischen Oszillators approximierbar. Bezeichnet man die Auslenkung aus der Ruhelage mit q, die Proportionalitätskonstante der Rückstellkraft mit α und die reduzierte Masse des Moleküls für die Relativbewegung mit μ, so folgt für die Hamiltonfunktion dieser Vibration eines Moleküls:

$$\Delta H_i = \frac{1}{2}\alpha q_i^2 + \frac{p_i^2}{2\mu}$$

Somit lautet die gesamte Hamiltonfunktion:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{P_{i_x}^2}{2m} + \frac{P_{i_y}^2}{2m} + \frac{P_{i_z}^2}{2m} + \frac{J_{i_x}^2}{2\Theta} + \frac{J_{i_y}^2}{2\Theta} + \frac{1}{2}\alpha q_i^2 + \frac{p_i^2}{2\mu}$$

In dieser Hamiltonfunktion sind $7N$ kanonische Variablen quadratisch enthalten. Das heißt:

$$\overline{E} = \frac{7N}{2} T \tag{4.53}$$

4. Schließlich wollen wir noch ein einfaches Modell eine **Festkörpers** behandeln: Dazu betrachten wir den Festkörper als ein dreidimensionales Gitter von N diskreten Massepunkten mit also insgesamt $3N$ Freiheitsgraden. Jedes dieser Atome auf den Kristallgitterplätzen kann in jede der 3 Raumrichtungen Vibrationsschwingungen um die Ruhelage ausführen mit Vibrationsfrequenzen ω_i. Die zugehörige Hamiltonfunktion lautet also:

$$H(p,q) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{m_i} + m_i\omega_i^2 q_i^2.$$

Es treten also $6N$ kanonische Variable quadratisch in der Hamiltonfunktion auf. Somit ergibt sich nach dem Gleichverteilungssatz:

$$\overline{E} = \frac{6}{2} N T. \tag{4.54}$$

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse für die Energie der btrachteten Systeme bestimmt man einfachsten die spezifische Wärme

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$$

Für einen Festkörper liefert also der Gleichverteilungssatz mit (4.54)

$$C_V = 3N. \tag{4.55}$$

Gas	He	Ar	N_2	O_2	C_2H_6
$\frac{C_V}{N}$	1.50	1.50	2.48	2.54	4.71
Freiheitsgrade	3	3	≈ 5	≈ 5	≈ 10

Tabelle 4.2: *Spezifische Wärme für verschiedene Gase bei Zimmertemperatur und die effektive Zahl der Freiheitsgrade $\tilde{f}$ nach (4.56).*

Dies ist das Gesetz von Dulong-Petit für die spezifische Wärmekapazität eines Festkörpers bei konstantem Volumen.

Der Gültigkeitsbereich dieses Dulong-Petit Gesetzes für den Festkörper ist eingeschränkt:

- Bei hohen Temperaturen treten häufig Schwingungen der Atome ihre Gitterplätze mit großen Amplituden auf. Für solche Amplituden besitzt die Harmonische Näherung für die die potentielle Energie keine Gültigkeit mehr, es treten anharmoinsche Terme ($\propto q^4$) auf und der Gleichverteilungssatz kann nicht mehr angewandt werden.

- Bei tiefen Temperaturen, ist die Temperatur von der Größenordnung der quantenmechanischen Energie des Harmonischen Oszillators einer atomaren Schwingung ($T \propto \hbar\omega_i$). Der entsprechende Freiheitsgrad kann nicht mehr klassisch beschrieben werden und der Gleichverteilungssatz ist nicht mehr anwendbar. Bei noch tieferen Temperaturen *frieren die entsprechenden Freiheitsgrade ein*, wie wir noch im nächsten Abschnitt 4.5 genauer diskutieren werden.

Diese Überlegungen zu dem Gültigkeitsbereich des Gleichverteilungssatzes und der relevanten Freiheitsgrade gelten nicht nur für das Modell des Festkörpers sondern entsprechend auch für andere Systeme.

Schließlich wollen wir auch die Vorhersagen der verschiedenen Modelle für Ideale Gase, die wir oben diskutiert haben (4.51-4.52), mit experimentellen Daten vergleichen und ziehen dazu wieder die Wärmekapazität heran:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\tilde{f}}{2} N \,, \tag{4.56}$$

mit $\tilde{f}$ gleich der Zahl der Freiheitsgrade die quadratisch in die Klassische Hamiltonfunktion eingehen und damit bei der Anwendung des Gleichverteilungssatzes berücksichtigt werden. In der Tabelle 4.2 sind die spezifischen Wärmen für verschiedene Gase aufgelistet. Die Edelgase Helium (He) und Argon (Ar) treten als einatomige Gase auf, so daß (4.51) und damit $\tilde{f} = 3$ gilt. Die Gase des Sauerstoffs (O_2) und Stickstoffs sind zweiatomig. Aus den spezifischen Wärmen kann man ablesen, daß (4.52) mit sehr guter Näherung erfüllt ist. Offensichtlich sind die Vibrationsfreiheitsgrade für diese Moleküle bei Raumtemperatur eingefroren. Die Moleküle des Äthan (C_2H_6) haben einen entwas komplexeren Aufbau. Zur spezifischen Wärme tragen etwa 10 Freiheitsgrade im Sinne des Gleichverteilungssatzes bei. Dies sind: 3 Freiheitsgrade für die Translation plus 3 Freiheitsgrade für die Rotation des Gesamtmoleküls, 2 Freiheitsgrade für die Schwingungen des Relativabstandes der beiden CH_3 Teile und 2 Freiheitsgrade für eine Scherschwingung dieser beiden Teile.

Zum **Beweis des Gleichverteilungssatzes** betrachte man den statistischen Mittelwert von $p_i \frac{\partial E}{\partial p_i}$

$$\overline{p_i \frac{\partial E}{\partial p_i}} = \frac{1}{Z} \int dp_1 \dots dp_N \, dq_1 \dots dq_N \, \left(e^{-\frac{E(p,q)}{T}} p_i \frac{\partial E}{\partial p_i} \right) , \tag{4.57}$$

wobei auch die Zustandssumme Z durch das Integral über die kanonischen Koordinanet und Impulse gegeben wird.

$$Z = \int dp_1 \dots dp_N \, dq_1 \dots dq_N \; e^{-\frac{E(p,q)}{T}} \tag{4.58}$$

Da die Integrationsreihenfolge frei wählbar ist, können wir die i-te Komponente zuerst integrieren. Der Integrand kann durch die Ableitung der Energieverteilung nach dem kanonischen Impuls p_i dargestellt werden:

$$\frac{\partial}{\partial p_i} e^{-\frac{E}{T}} = -\frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial p_i} e^{-\frac{E}{T}} .$$

daraus folgt:

$$e^{-\frac{E}{T}} p_i \frac{\partial E}{\partial p_i} = -T \, p_i \, \frac{\partial}{\partial p_i} e^{-\frac{E}{T}} . \tag{4.59}$$

Dies eingesetzt in 4.57 ergibt:

$$\overline{p_i \frac{\partial E}{\partial p_i}} = -\frac{T}{Z} \int dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_N \, dq_1 \dots dq_N \, \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp_i \, p_i \frac{\partial}{\partial p_i} e^{-\frac{E}{T}} \right) . \tag{4.60}$$

Mittels partieller Integration erhält man:

$$\begin{aligned} \overline{p_i \frac{\partial E}{\partial p_i}} &= -\frac{T}{Z} \int dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_N \, dq_1 \dots dq_N \, \left(\left[p_i e^{-\frac{E}{T}} \right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} dp_i \, 1 e^{-\frac{E}{T}} \right) \\ &= \frac{T}{Z} \int dp_1 \dots dp_N \, dq_1 \dots dq_N \; e^{-\frac{E}{T}} \\ &\quad - \int dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_N \, dq_1 \dots dq_N \, \left[p_i e^{-\frac{E}{T}} \right]_{-\infty}^{+\infty} . \end{aligned} \tag{4.61}$$

Der ausintegrierte Bestandteil verschwindet, da die Energie eine Quadratische Form in den p_i ist ($E = p_i^2 \cdots + \cdots$). Durch Einsetzen von (4.58) erhält man somit:

$$\overline{p_i \frac{\partial E}{\partial p_i}} = T \frac{Z}{Z} = T . \tag{4.62}$$

Für die kinetische Energie gilt:

$$E_{\text{kin}} = \frac{p_i^2}{2m} , \tag{4.63}$$

daraus folgt:

$$p_i \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{p_i^2}{2m} = 2 \frac{p_i^2}{2m} = 2 E_{i\,\text{kin}} . \tag{4.64}$$

Dies eingesetzt in 4.62 ergibt:

$$\overline{E_{i\,\mathrm{kin}}} = \frac{1}{2} T\,. \tag{4.65}$$

Analog gilt, falls die potentielle Energie die Form

$$E_{i\,\mathrm{pot}} = \alpha q_i^2 \tag{4.66}$$

hat, für die mittlere potentielle Energie:

$$\overline{E_{i\,\mathrm{pot}}} = \frac{1}{2} T\,. \tag{4.67}$$

Zusammen folgt (für N Teilchen und $\widetilde{f}$ = Zahl der kanonischen Variablen, die quadratisch in H eingehen):

$$\overline{E} = \sum_{i=1}^{N} \overline{E_{i\,\mathrm{kin}}} + \overline{E_{i\,\mathrm{pot}}} = \frac{1}{2} \widetilde{f}\, T + E^*\,, \tag{4.68}$$

wobei E^* den Teil der Energie, welcher nicht quadratisch von den kanonischen Variablen abhängt, beschreibt. $\square$

4.5 Einsteinmodell des Festkörpers

Bei der Diskussion des Gleichverteilungssatzes im vorhergehenden Abschnitt 4.4 haben wir den Beitrag zu spezifischen Wärme von solchen Freiheitsgraden betrachtet, die im Rahmen der Klassischen Mechanik behandelt werden können. Dabei wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei tiefen Temperaturen eine quantenmechanische Betrachtung erforderlich wird und einzelne Freiheitsgrade einfrieren können, was bedeutet, daß sie für die Bestimmung der spezifischen Wärme irrelevant werden. Dieses Einfrieren von Freiheitsgraden wollen wir in diesem Abschnitt genauer diskutieren und betrachten dazu das sogenannte Einsteinmodell des Festkörpers. Bereits im letzten Abschnitt haben wir das einfache Modell eines Festkörpers eingeführt, bei dem die einzelnen Atome auf Gitterplätzen des Kristallgitters angeordnet sind und Harmonische Schwingungen um diese Gleichgewichtslage ausführen können. Betrachten wir nun die Schwingung eines Atoms in eine Raumrichtung und bezeichnen die Frequenz mit ω, so läßt sich die Energie dieser Schwingung darstellen durch

$$E(i\text{-te Schwingung})\mathcal{E}_i = \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2}m_i\omega^2x^2\,, \tag{4.69}$$

wobei p_i für den Impuls in einer Raumrichtung, x_i Für die Auslenkung aus der Ruhelage in dieser Raumrichtung und m_i die Masse des betrachteten Atoms bezeichnet. Die quantenmechanische Lösung für das Problem eines solchen eindimensionalen Harmonischen Oszillators liefert Energieeigenwerte:

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\,. \tag{4.70}$$

Da diese Zustände nicht entartet sind, berechnet sich die Zustandssumme durch einfaches Aufsummieren der einzelnen Eigenwerte von Gleichung (4.70):

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{\frac{-E_n}{T}} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega(n+1/2)}{T}} \\ &= e^{-\frac{1/2\,\hbar\omega}{T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{T}} \end{aligned} \tag{4.71}$$

mit $q = e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}$ ist $|q| < 1$ und die Summe der geometrischen Reihe in 4.71 ist einfach aufsummiert

$$e^{-\frac{1/2\,\hbar\omega}{T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{T}} = e^{-\frac{1/2\,\hbar\omega}{T}} \sum_{n=0}^{\infty} q^n = e^{-\frac{1/2\,\hbar\omega}{T}}\,\frac{1}{1-q}$$

Zusammengefaßt folgt somit für die Zustandssumme Z:

$$Z = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}}$$

Zur Berechnung der mittleren Energie $\overline{\mathcal{E}}_i$ dieser eindimensionalen Schwingung nach (4.27) benötigen wir den Logarithmus der Zustandssumme:

$$\ln Z = -\frac{\hbar\omega}{2T} - \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right)$$

$$= \quad -\frac{\hbar\omega\beta}{2} - \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) ,$$

mit $\beta = 1/T$. Daraus folgt für die statistisch gemittelte Energie $\overline{\mathcal{E}_i}$ (4.27):

$$\begin{aligned}
\overline{\mathcal{E}_i} &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -\left(-\frac{1}{2}\hbar\omega - \frac{(-1)(-\hbar\omega)e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right) \\
&= \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right) \\
&= \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right)
\end{aligned}$$

Soweit die Betrachtung für die mittlere Energie einer Schwingung eines Atoms in einer Raumrichtung. Nehmen wir an, daß die Schwingungskonstante ω für alle Atome aund alle 3 Raumrichtungen identisch ist, ergibt sich für die Energie des gesamten Ensembles aus N Atomen die Gesamtenergie:

$$\overline{E} = 3N\overline{\mathcal{E}_i} = 3N\hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right) . \tag{4.72}$$

Um diese Abhängigkeit der Energie des Sytems von der Temperatur etwas besser zu verstehen, betrachten wir die folgenden **Grenzfälle:**

- ♣ **Klassischer Grenzfall**, $\hbar\omega \ll T$: In diesem Grenzfall ist der Exponent der e-Funktion im Nenner von (4.72) $\hbar\omega/T \ll 1$. Man kann also die Reihenentwicklung dieser Exponentialfunktion betrachten und getrost nach dem zweiten Glied abbrechen.

$$\begin{aligned}
\overline{E} &= 3N\hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\left(1+\beta\hbar\omega+\frac{1}{2}(\cdots)^2+\cdots\right)-1}\right) \\
&= 3N\left(\frac{1}{2}\hbar\omega + T\right) .
\end{aligned}$$

  Daraus folgt für die spezifische Wärme C_V:

$$C_V = \left(\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}\right)_V = 3N , \tag{4.73}$$

  das Gesetz von Dulong–Petit (siehe auch (4.55)) Im Grenzfall hoher Temperaturen erhalten wir also auch mit dieser quantemechanischen Behandlung des Festkörpers wieder das Ergebnis des Gleichverteilungssatzes, der ja auf der Klassischen Mechanik basiert.

- ♣ **Extrem quantenmechanisch**, d.h. $\hbar\omega \gg T$: In diesem Fall kann in (4.72) die 1 im Nenner gegenüber der Exponentialfunktion vernachlässigt werden. Dies führt zu:

$$\overline{E} = 3N\hbar\omega\left(\frac{1}{2} + e^{-\beta\hbar\omega}\right) .$$

  Für $T \to 0$ ergibt sich:

$$\lim_{T\to 0}\overline{E} = 3N\frac{\hbar\omega}{2} \tag{4.74}$$

Im Grenzfall sehr niedriger Temperatur wird die Energie dieser Schwingungsfreiheitsgrade unabhängig von der Temperatur. Die Energie ist gerade die quantenmechanische Nullpunktsenergie $\hbar\omega/2$ für jeden Schwingungsfreiheitsgrad. Der Beitrag dieser Schwingungen zur spezifischen Wärme ist null, der Freiheitsgrad ist *eingefroren.* In diesem Grenzfall $T \ll \hbar\omega$ ist die minimale Energie, die ein Freiheitsgrad aufnehmen müßte ($\hbar\omega$) zu groß, als daß das System diesen Freiheitsgrad *nutzen* könnte.

Allgemein liefert (4.72) für die spezifische Wärme C_V:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_V \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_V \\ &= -\frac{1}{T^2} 3N\hbar\omega \frac{(-1)e^{\beta\hbar\omega}\hbar\omega}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2} \\ &= \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 3N \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{T}}-1)^2} \end{aligned} \tag{4.75}$$

Diese Gleichung legt es nahe zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von Festkörpern eine Materialkonstante einzuführen. Diese Konstante bezeichnet man als die **Einsteintemperatur** oder auch **Debye–Temperatur** Θ_E:

$$\Theta_E = \hbar\omega\,. \tag{4.76}$$

Mit dieser Definition lautet (4.75):

$$C_V = \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 3N \frac{e^{\Theta_E/T}}{\left(e^{\Theta_E/T}-1\right)^2} \tag{4.77}$$

Trägt man nun $C_V/(3N)$ als Funktion von Θ_E/T auf, so ist diese Funktion unabhängig vom betrachteten Material. Diese Funktion ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Für $T \ll \Theta_E$ geht C_V gegen Null und für $T > \Theta_E$ gegen den Wert 1, natürlich in Übereinstimmung mit den oben diskutierten Grenzfällen.

Das theoretische Ergebnis des Einsteinmodells wird in Figur 4.3 verglichen mit experimentellen Ergebnissen für die spezifische Wärme von Diamant. Dazu wurde eine Einsteintemperatur von

$$\Theta_E = \hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{\chi}{m}} = 1320\,\text{Kelvin}$$

angenommen. Die voranstehende Gleichung zeigt den Zusammenhang zwischen der Einsteintemperatur und den Atommassen m und Federkonstanten χ mit denen die Atome an die Gitterplätze gebunden sind. Im Falle des Diamant sind die Atommassen (Diamant besteht aus Kohlenstoff mit demAtomgewicht 12) relativ klein und das Kristallgitter ist extrem hart, also χ groß. Dies erklärt die relativ hohe Einsteintemperatur ($\Theta_E = 1320$ Kelvin) für Diamant. Ein solch hoher Wert für Θ_E bedeutet, daß für Raumtemperatur der Koeffizient $\Theta_E/T \approx 0.22$ relativ klein ist, also Diamant bei Raumtemperatur eine kleine Wärmekapazität besitzt. Zum Vergleich führen wir die Einsteintemperatur von Kupfer an, die typisch für Metalle ist und mit $\Theta_E = 309$ Kelvin deutlich niedriger liegt.

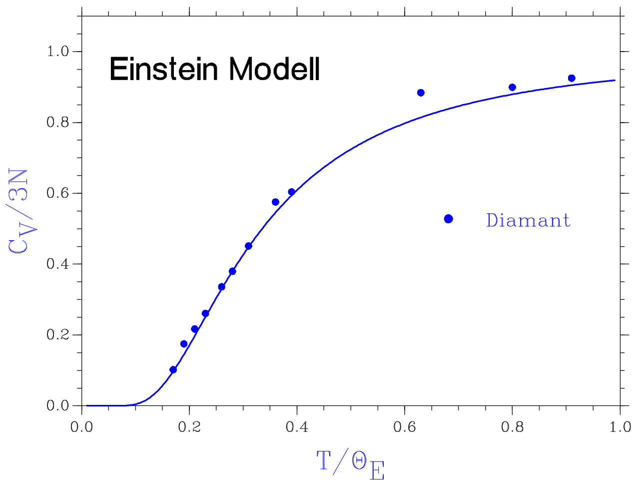


Abbildung 4.3: *Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme nach dem Einstein-Modell (4.77). Den Punkten entsprechen experimentelle Werte für Diamant unter Annahme einer Einstein-Temperatur von 1320 K.*

Kapitel 5

Magnetismus und Thermodynamik

5.1 Der Paramagnetismus

Bringt man ein Material mit einem Volumen V in ein externes Magnetfeld $\vec{H}_{ext}$, so wird dieses Material selbst magnetisiert. Das externe Magnetfeld induziert in das Material ein magnetisches Moment $\vec{\mathcal{M}}$. Dieses magnetische Moment wächst proportional zum Volumen des Körpers, ist also eine extensive Größe. Als zugehörige intensive Größe definiert man die Magnetisierung, das magnetische Moment pro Volumeneinheit

$$\vec{M} = \frac{\vec{\mathcal{M}}}{V} \tag{5.1}$$

Die magnetische Induktionsdichte ergibt sich dann als die Summe aus dem externen Magnetfeld $\vec{H}$ und dem Beitrag der Magnetisierung

$$\vec{B} = \vec{H}_{ext} + 4\pi\vec{M}\,. \tag{5.2}$$

(Wir benutzen hier die sogenannten Gauß'schen Einheiten). In der Regel ist die Magnetisierung $\vec{M}$ parallel oder antiparallel zum erzeugenden externen Magnetfeld $\vec{H}_{ext}$ und proportional zu dessen Stärke. Es gilt also

$$\vec{M} = \chi\vec{H}_{ext} \tag{5.3}$$

wobei die Proportionalitätskonstante χ als **Magnetische Suszebtibilität** bezeichnet wird und eine charakteristische Materialkonstante ist. Der Zusammenhang zwischen Magnetfeld und der zugehörige magnetischen Induktionsdichte aus (5.2) ergibt sich also zu

$$\begin{array}{cccc} \vec{B} & = & (1+4\pi\chi)\vec{H} & = \quad \mu\vec{H} \\ \text{mit} & & \mu = 1+4\pi\chi & \text{die Permeabilitätskonstante} \end{array} \tag{5.4}$$

Die Energiedichte des magnetischen Feldes berechnet sich dann als

$$E_{\text{Feld}} = \frac{1}{8\pi}\vec{H}\vec{B} \tag{5.5}$$

so daß sich wegen der Proportionalität von Magnetfeld $\vec{H}$ und Induktionsdichte $\vec{B}$ das entsprechende Differential berechnet zu

$$\begin{aligned} dE_{\text{Feld}} &= \frac{1}{8\pi}\left(\vec{H}d\vec{B} + \vec{B}d\vec{H}\right) \\ &= \frac{1}{4\pi}\vec{B}d\vec{H} \\ &= \frac{1}{4\pi}\vec{H}d\vec{H} + \vec{M}d\vec{H} \end{aligned} \tag{5.6}$$

wobei der zweite Term in dieser letzten Gleichung $\vec{M}d\vec{H}$ den Beitrag des Materials und seiner Magnetisierung zu dieser Energiedichte darstellt.

Die Magnetisierung hat ihren Ursprung in den magnetischen Momenten $\vec{m}_i$ der mikroskopischen, atomaren Dipole in der Materie und ist gegeben durch

$$\vec{M} = \sum_i \frac{\vec{m}_i}{V} = \frac{\vec{\mathcal{M}}}{V} \tag{5.7}$$

Die Suszebtibilität χ gibt an, wie groß diese atomaren Dipolmomente sind und vor allen Dingen, wie sehr sie sich parallel oder antiparallel zum externen Magnetfeld $\vec{H}_{ext}$ orientieren und so das makroskopische Dipolmoment $\vec{\mathcal{M}}$ erzeugen.

Je nach der Größe dieser Materialkonstante χ unterscheidet man die Materialien nach ihren charakteristischen magnetischen Eigenschaften und teilt sie in die folgenden Klassen ein:

- Stoffe, für die $\chi > 0$ ist, nennt man **paramagnetische** Materialien oder auch kurz **Paramagneten**. Solche Paramagnete, wie O_2 und viele Metalle sind dadurch charakterisiert, daß das Termschema der atomaren Struktur dieser Stoffe teilweise aufgefüllte Elektronenschalen aufweist. Die Elektronen einer solchen teilweise gefüllten Hauptschale bilden einen von Null verschiedenen Gesamtdrehimpuls mit dem dann für jedes Atom ein entsprechendes magnetisches Moment verknüpft ist. Liegt kein externes Magnetfeld an, so sind die Richtungen, in die diese atomaren Elementarmagneten zeigen, statistisch verteilt, die Summe dieser Einzelmagnete addiert sich also zu einem gesamten magnetischen Dipolmoment des Materials $\vec{\mathcal{M}} = 0$. Wird aber das Material in ein externes Magnetfeld gebracht, so ist es energetisch günstiger wenn die atomaren Dipolmagnete $\vec{m}_i$ sich parallel zum externen Magnetfeld ausrichten. Für jedes Atom ist damit ein Energiegewinn oder -verlust von

  $$\varepsilon_i = -\vec{m}_i\vec{H}_{ext}$$

  verbunden, je nach dem Winkel zwischen der Richtung des magnetischen Momentes des betrachteten Atoms i und dem externen Magnetfeld. Würden sich alle Atome parallel zum externen Magnetfeld orientieren, so ist dies zwar energetisch am günstigsten, hat aber bezüglich dieses Spinorientierungsfreiheitsgrades eine minimale Entropie. Je nach der Temperatur des Materials wird sich also eine Polarisation der magnetischen Momente parallel zu $\vec{H}_{ext}$ einstellen. Die Suszeptibilität χ, die ja ein Maß für diese Polarisation ist, ist daher temperaturabhängig, aber stets gilt $\chi > 0$.

- Im Gegensatz zu diesen paramagnetischen Materialien besitzen die Atome von **Diamagneten** kein permanentes magnetisches Moment. Wird aber ein externes Magnetfeld eingeschaltet, so werden in die Elektronenwolken der Atome Ringströme induziert. Entsprechend der Lenzschen Regel für diese induzierten Ströme ist das induzierte atomare magnetische Moment, das mit diesen Strömen verknüpft ist, antiparallel zum erzeugenden Magnetfeld. Da es für diese atomaren Ströme keine Reibungsverluste gibt, werden diese Ringströme nicht gedämpft. Die magnetische Polarisation dieser Materialien ist also antiparallel zum externen Magnetfeld. Dementsprechend ist die Suszeptibilität $\chi < 0$. Wird das Magnetfeld wieder abgeschaltet, so verschwindet auch die Polarisation. Prinzipiell zeigen alle Materialien diesen diamagnetischen Effekt. Für Paramagnete wird aber der Diamagnetismus durch die paramagnetischen Eigenschaften überdeckt.

- Typisch für Dia– und Paramagnete ist die Eigenschaft, daß die Magnetisierung bei abgeschaltetem externen Magnetfeld verschwindet. In diesen Materialien sind die atomaren magnetischen Momente unabhängig voneinander. In **Ferromagneten** hingegen gibt es eine Wechselwirkung zwischen diesen Elementardipolen. Diese Austauschwechselwirkung hat zur Folge, daß sich benachbarte magnetische Momente bevorzugt parallel einstellen. Es bilden sich sogenannte Weißsche Bezirke, in denen sich alle Dipole parallel ausgerichtet haben. Über den ganzen Körper gesehen können sich die magnetischen Momente dieser makroskopischen Weißschen Bezirke kompensieren, so daß die Magnetisierung des gesamten Materials sich zu Null addiert. Setzt man einen Ferromagneten einem magnetischen Feld aus, so richten sich alle Dipole aus und es entsteht eine bevorzugte Orientierung der Weißsche Bezirke. Schaltet man das Feld ab, so bleiben die Dipole ausgerichtet (Remanenz), da einzelne durch die Wärmebewegung gekippte Dipole auf Grund der Austauschwechselwirkung wieder parallel zu den anderen ausgerichtet werden. Der Stoff bleibt magnetisch polarisiert. Wir kennen dieses Verhalten von Permanentmagneten, Gebilde aus Eisen, die auch ohne externes Magnetfeld einen Dipolmagneten darstellen. Erst bei einer größeren Erwärmung wird die Remanenz zerstört. Bei diesen hohen Temperaturen wird das Material paramagnetisch. Die Eigenschaften und Ursachen von Ferromagneten werden im Abschnitt 5.3 behandelt.

In diesem Abschnitt wollen wir uns nun den Eigenschaften paramagnetischer Substanzen zuwenden. Wie bereits gesagt, besitzen Paramagnete permanente atomare magnetische Dipole. Diese Dipole $\vec{m}_i$ sind durch die atomaren Gesamtdrehimpulse $\vec{J}_i$ der Elektronen in den Atomen verursacht

$$\vec{m}_i = \mu_B g \frac{\vec{J}_i}{\hbar} . \tag{5.8}$$

Dabei bezeichnet μ_B das Bohrsche Magneton

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \tag{5.9}$$

mit e der Elementarladung des Elektrons, m_e dessen Masse und c der Lichtgeschwindigkeit. Das Bohrsche Magneton ist also der Betrag des magnetischen Momentes für ein Elektron, das sich mit einem Bahndrehimpuls von $1\hbar$ bewegt. Im allgemeinen Fall setzt sich der Gesamtdrehimpuls der Elektronen eines Atoms aber nicht nur aus den Bahndrehimpulsen der Elektronen zusammen, sondern besitzt auch einen Anteil der von den Spins der Elektronen herrührt. Das anormale magnetische Moment dieses Spinanteils wird in (5.8) durch den sogenannten Lande'schen Faktor g berücksichtigt.

Für den magnetischen Anteil der Energie eines Atoms i in einem externen Magnetfeld gilt also

$$\begin{aligned}\varepsilon_i &= -\vec{m}_i \cdot \vec{H}_{ext} = -\mu_B g \frac{\vec{J}_i}{\hbar} \vec{H}_{ext} \\ &= -\mu_B g \frac{1}{\hbar} J_Z H_Z \quad \text{und wenn das Feld in Z-Richtung orientiert ist gilt :} \\ &= -\mu_B g m_Z H_Z\end{aligned}$$

wobei m_Z die sogenannte magnetische Quantenzahl, das ist die Projektionsquantenzahl des Gesamtdrehimpulses in z-Richtung, bezeichnet. Für die Energie eines Systems mit N Atomen folgt

$$E = E_{nichtmag.} + \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \tag{5.10}$$

Daraus ergibt sich für die Zustandssumme (mit $\beta = 1/T$):

$$\begin{aligned}Z &= \sum_r e^{-\beta(E_{nichtmag.}(r) + \sum_i \varepsilon_i)} \\ &= \sum_s e^{-\beta E_{nichtmag.}(s)} \sum_t e^{-\beta \sum_i \varepsilon_i}\end{aligned}$$

In diesem Produkt beschreibt die erste Summe über s die Zustände des Systems mit verschiedenen Quantenzahlen ohne Berücksichtigung der magnetischen Quantenzahlen m_Z. Die zweite Summe gibt die Zustände aus den verschiedenen Drehimpulsstellungen wieder. Wir haben also hier angenommen, daß die Parameter, die die nichtmagnetischen Beiträge zur Energie bestimmen vollkommen unabhängig sind von den Parametern, die die Magnetischen Beiträge zur Energie bestimmen. Damit werden alle Kombinationen von Zuständen, realisiert, bei denen die 'nichtmagnetischen' Parameter s einen Wert annehmen und die magnetischen Parameter t unabhängig davon einen Wert aus ihrem Wertebereich annehmen. Dadurch wird die Zustandsgleichung faktorisiert in einen nichtmagnetischen und einen magnetischen Anteil. Außerdem können wir nun berücksichtigen, daß die magnetischen Beiträge zur Energie sich als eine Summe der Einteilchenenergien der einzelnen Atome i ergibt. Auch hier werden natürlich alle möglichen Einteilchenzustände für die einzelnen Atome vollkommen unabhängig voneinander realisiert, so daß der magnetische Faktor der Zustandssumme weiter faktorisiert werden kann in ein Produkt von Z_i für die einzelnen Atome:

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_{nichtmag.}} \prod_{i=1}^{N} \sum_{m=-J}^{J} e^{-\beta \varepsilon_i} \tag{5.11}$$

Für die Zustandssumme gilt somit

$$Z = Z_{nichtmag.} (Z_i)^N \tag{5.12}$$

$$\text{mit} \qquad Z_i = \sum_{m=-J}^{J} e^{-\beta \varepsilon_m} = \sum_{m=-J}^{J} e^{\beta \mu_B g m H_{ext}} \tag{5.13}$$

$$= \sum_{m=-J}^{J} e^{\alpha m} \qquad \text{mit} \quad \alpha = \beta \mu_B g H_{ext} \tag{5.14}$$

Dieses Z_i als Summe über eine Exponentialfunktion läßt sich wie folgt umschreiben.

$$\begin{aligned}
Z_i &= \sum_{m=-J}^{J} e^{\alpha m} \\
&= e^{-\alpha J} + e^{-\alpha(J-1)} + \cdots + e^{\alpha J} \\
&= e^{-\alpha J}(1 + e^{\alpha} + e^{2\alpha} + \cdots + e^{2\alpha J}) \\
&= e^{-\alpha J} \sum_{i=0}^{2J} \underbrace{(e^{\alpha})}_{=x}{}^{i}
\end{aligned} \tag{5.15}$$

Bezeichnen wir nun diese Summe mit

$$S = \sum_{i=0}^{N} x^i$$

so gilt natürlich

$$\begin{aligned}
S - xS &= 1 - x^{N+1} \\
S &= \frac{1 - x^{N+1}}{1 - x}
\end{aligned}$$

Setzen wir dieses Ergebnis für S mit der Definition von x wieder in (5.15) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
Z_i &= e^{-\alpha J} \frac{1 - e^{\alpha(2J+1)}}{1 - e^{\alpha}} \\
&= \frac{e^{-\alpha J} - e^{J+1}}{1 - e^{\alpha}} \qquad \Big| \cdot e^{-\frac{\alpha}{2}} \\
&= \frac{e^{-\alpha(J+\frac{1}{2})} - e^{\alpha(J+\frac{1}{2})}}{e^{-\frac{\alpha}{2}} - e^{\frac{\alpha}{2}}} \\
&= \frac{\sinh[(J+\frac{1}{2})\alpha]}{\sinh[\frac{\alpha}{2}]}
\end{aligned} \tag{5.16}$$

Mit dieser Zustandssumme, Z_i, bezogen auf die verschiedenen Spinorientierungen eines Atoms, kann man den statistischen Mittelwert für die Magnetisierung, das ist in diesem Fall der Mittelwert für die z-Komponente des magnetischen Momentes eines Atoms i, berechnen

$$\begin{aligned}
(\vec{m}_i)_z &= \frac{\sum_m \mu_m e^{-(-\mu_m H_{ext})\beta}}{Z_i} \\
&= \frac{T}{Z_i} \frac{\partial Z_i}{\partial H_{ext}} = T \frac{\partial}{\partial H_{ext}} \ln Z_i
\end{aligned}$$

Für die Gesamtmagnetisierung gilt dann mit Gleichung (5.7)

$$\vec{\mathcal{M}}_z = \sum_i (\vec{m}_i)_z = N (\vec{m}_i)_z = NT \frac{\partial}{\partial H_{ext}} \ln Z_i$$

$$\begin{aligned}
&= T\frac{\partial}{\partial H_{ext}}\ln Z_i^N = T\frac{\partial}{\partial H_{ext}}\ln Z_{ges}\\
&\text{da}\quad T\frac{\partial}{\partial H_{ext}}(\ln Z_{nichtmag.}) = 0 \quad \text{nach (5.12)}
\end{aligned}$$

Mit der Darstellung der Zustandsumme Z_i in (5.16) kann man leicht die partielle Ableitung nach dem externen Felde H_{ext} berechnen:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial H_{ext}}\ln Z_i &= \frac{\partial \ln Z_i}{\partial \alpha}\frac{\partial \alpha}{\partial H_{ext}} = \frac{g\mu_B}{T}\frac{\partial}{\partial \alpha}\ln Z_i \quad \alpha \text{ aus (5.14)}\\
&\text{mit} \quad \text{(5.16) folgt somit}\\
&= \frac{g\mu_B}{T}\frac{\partial}{\partial \alpha}\{\ln\sinh(J+\frac{1}{2})\alpha - \ln\sinh(\frac{1}{2}\alpha)\}\\
&= \frac{g\mu_B}{T}\left[\frac{(J+\frac{1}{2})\cosh(J+\frac{1}{2})\alpha}{\sinh(J+\frac{1}{2})\alpha} - \frac{\frac{1}{2}\cosh(\frac{1}{2}\alpha)}{\sinh(\frac{1}{2}\alpha)}\right]
\end{aligned}$$

Das heißt, die Gesamtmagnetisierung ist:

$$\begin{aligned}
\vec{\mathcal{M}}_z &= NT\frac{g\mu_B}{T}\left\{(J+\frac{1}{2})\coth(J+\frac{1}{2})\alpha - \frac{1}{2}\coth(\frac{1}{2}\alpha)\right\}\\
&= g\mu_B B_J(\alpha) N \qquad (5.17)
\end{aligned}$$

In dieser Gleichung wurde die Brillouin Funktion $B_J(\alpha)$ definiert:

$$B_J(\alpha) = \left\{\left(J+\frac{1}{2}\right)\coth\left(J+\frac{1}{2}\right)\alpha - \frac{1}{2}\coth\left(\frac{1}{2}\alpha\right)\right\} \qquad (5.18)$$

Für ein paramagnetisches Material, bei dem die Elektronen der atomaren Konstituenten jeweils den Drehimpuls J besitzen, wird durch Gleichung (5.17) beschrieben, wie sich die Magnetisierung der Materie als Funktion von α ändert. Dabei ist α nach (5.14) definiert durch

$$\alpha = \frac{\mu_B g H_{ext}}{T}$$

Wir sehen also, daß die Magnetisierung nicht von der Stärke des externen Feldes H_{ext} und der Temperatur als 2 unabhängige Parameter abhängt sondern nur vom Quotienten $\frac{H_{ext}}{T}$. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 5.1 dargestellt und mit experimentellen Werten für verschiedene Proben verglichen. Die experimentellen Daten wurden bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und bestätigen, daß die Magnetisierung nur vom Quotienten $\frac{H_{ext}}{T}$ abhängt.

Zum näheren Verständnis dieses Funktionsverlaufs betrachten wir die Ergebnisse für die Magnetisierung in den Grenzbereichen. Zunächst betrachten wir dazu den Fall $\alpha \gg 1$. In diesem Fall gilt

$$\coth x \to 1 \qquad \text{für} \qquad x \to \infty$$

und somit

$$B_J(\alpha) \to \left(\left(J+\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2}\right) = J \qquad (5.19)$$

Dies bedeutet, daß die Gesamtmagnetisierung des Materials

$$\vec{\mathcal{M}}_z = Ng\mu_B J \qquad (5.20)$$

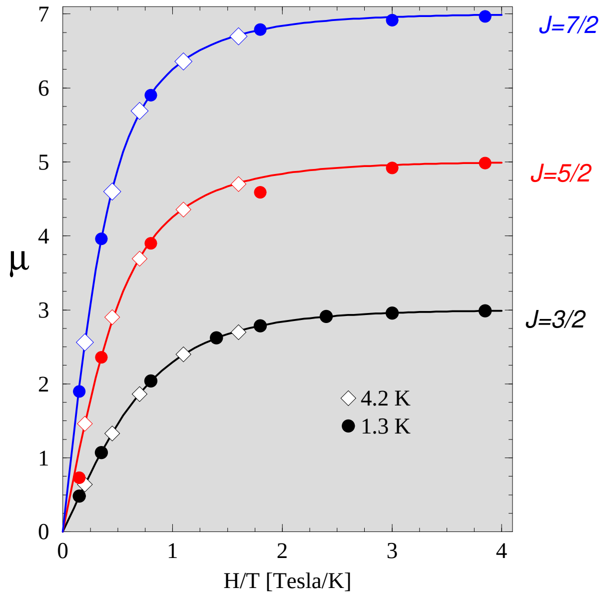


Abbildung 5.1: *Das mittlere magnetische Moment eines Atoms (in Einheiten des Bohrschen Magnetons als Funktion von H/T. Die durchgezeichneten Linien entsprechen den theoretischen Vorhersagen der Brillouin Funktion in (5.16) für Materialien mit verschiedenen Gesamtdrehimpulsen der atomaren Elektronen. Die Punkte sind experimentelle Daten für verschiedene paramagnetische Materialien, die zum Teil bei einer Temperatur von 4.2 K (Rauten) bzw bei 1.3 K aufgenommen wurden.*

Jedes der N Atome hat also seinen Spin maximal parallel zur z-Achse ausgerichtet und trägt daher mit dem Beitrag $g\mu_B J$ zur Magnetisierung bei. Um große Werte für α zu erreichen, muß man entweder große Felder anlegen oder zu sehr tiefen Temperaturen übergehen. Um z.B. bei Raumtemperatur (300 K) einen Wert von $\alpha \approx 1$ zu erhalten, müßte man ein Feld von 500 Tesla oder $5 * 10^6$ Gauß erzeugen. Dies sind gewaltig große Magnetfelder. So ist z.B. das Magnetfeld im JET dem Tokamak Fusions Labor der Europäischen Gemeinschaft "nur" 10^5 Gauß. Zur Messung der experimentellen Punkte, die in Abbildung 5.1 gezeigt sind, wurden deshalb tiefe Temperaturen (1.3 K und 4.2 K) erzeugt, was dann entsprechend niedrigere Magnetfelder erfordert.

Für $x \ll 1$ nähert man die coth Funktion durch die Taylor Reihe

$$\coth x = \frac{1}{x}\{1 + \frac{1}{3}x^2 - \frac{1}{45}x^4 \cdots\} \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x \tag{5.21}$$

Die Brillouinefunktion wird somit für $\alpha \ll 1$ zu

$$\begin{aligned} B_J(\alpha) &= \left[\left(J + \frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{(J+\frac{1}{2})\alpha} + \frac{1}{3}(J + \frac{1}{2})\alpha\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{2}{\alpha} + \frac{\alpha}{6}\right)\right] \\ &= \frac{J(J+1)}{3}\alpha \end{aligned}$$

das heißt für kleine Felder oder "normale" Temperaturen ist

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_z &= Ng\mu_B \frac{J(J+1)}{3}\alpha \\ &= Ng^2\mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3}\frac{H}{T} \\ &= \chi H \end{aligned}$$

Für kleine α gilt also die Beziehung

$$\chi = Ng^2\mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3}\frac{1}{T} \quad \text{d.h.} \quad \chi \sim T^{-1} \tag{5.22}$$

Die Suszebtibilität paramagnetischer Materialien fällt also mit wachsender Temperatur proportional zu $\beta = 1/T$ ab. Dieser Zusammenhang ist unter dem Namen Curie Gesetz bekannt.

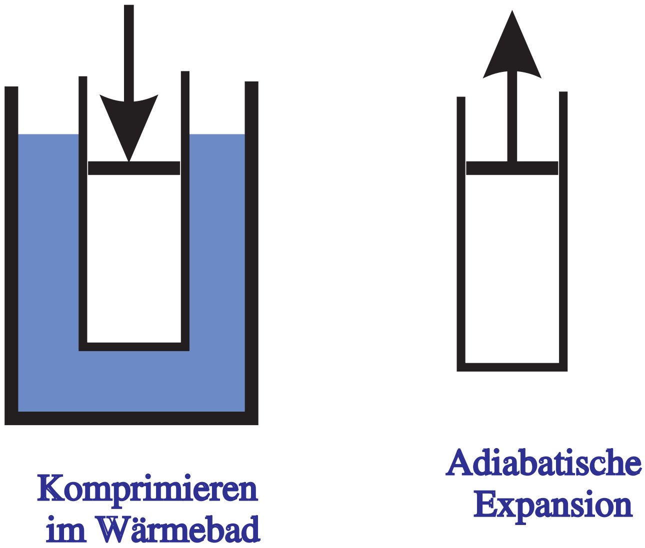


Abbildung 5.2: *Erniedrigung der Temperatur durch Verrichtung adiabatischer Arbeit. Das Gas wird in Kontakt mit dem Wärmebad komprimiert (linke Seite) und erreicht durch die adiabatische Expansion (rechte Seite) eine tiefere Temperatur*

5.2 Kühlen durch Adiabatische Entmagnetisierung

In diesem Abschnitt sollen die Parallelen zwischen makroskopischen Systemen, die durch verschiedene externe Parameter beeinflußt werden, weiter verdeutlicht werden. So soll hier gezeigt werden, daß Kühlprozesse bei denen ein Gas (äußerer Parameter Volumen) oder ein paramagnetisches Material (äußerer Parameter Magnetfeld) ganz analog ablaufen. Gleichzeitig stellen wir mit dem Verfahren der Kühlung eines paramagnetischen Materials durch adiabatische Entmagnetisierung eine moderne Methode vor, mit denen sehr tiefe Temperaturen ($T < 1°K$) erreicht werden können. Zunächst einmal die **Abkühlung eines Gases**, so wie sie schematisch in Abbildung 5.2 dargestellt ist.

Das Gasvolumen befindet sich im Kontakt mit dem Wärmebad der Temperatur T_i (linkes Teilbild). Es wird durch Kompression auf das Volumen V_1 gebracht. Dabei wird Arbeit in das System gesteckt, es nimmt Energie auf. Durch den Kontakt mit dem Wärmebad wird jedoch die Temperatur konstant auf T_i gehalten und die zugeführte Energie fließt als Wärme ins Wärmebad ab. Nun isoliert man das Gas und expandiert es quasiadiabatisch auf das Ausgangsvolumen. Bei diesem adiabatischen Prozeß bleibt die Entropie des Gases erhalten, es wird also wegen $\delta Q = T\ dS$ keine Wärme zu- oder abgeführt. Bei der Expansion leistet das Gas auf Kosten seiner Inneren Energie Arbeit, das heißt es kühlt sich ab auf die Temperatur T_f. Die Änderung der inneren Energie

$$dE = TdS - pdV = T\frac{\delta Q}{T} - pdV = -pdV \qquad \text{da} \quad \delta Q = 0 \tag{5.23}$$

ist negativ, die innere Energie nimmt ab. An dieser Beziehung sehen wir gleichzeitig, daß der Energieverlust des Gases und damit die Reduktion der Temperatur maximal ist, wenn

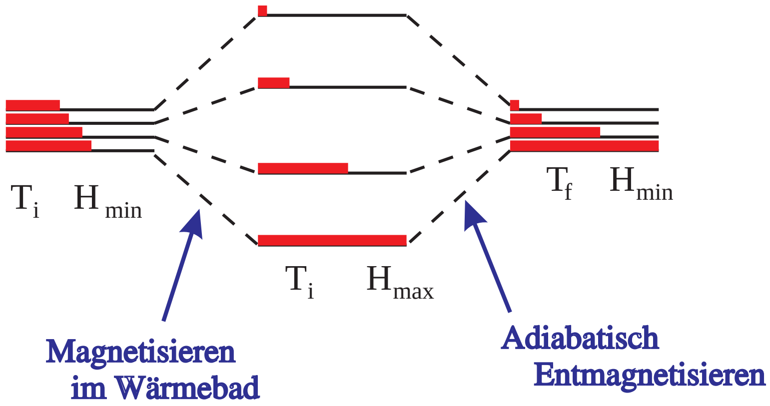


Abbildung 5.3: *Einfluß der isothermen Magnetisierung und adiabatischen Entmagnetisierung auf Energien und die Besetzung der atomaren Energieniveaus für ein System mit Spin 3/2*

$dS = 0$ ist, der Expansionsprozess also adiabatisch abläuft. Zum Erreichen noch tieferer Temperaturen könnte man diesen Prozess wiederholen, man braucht allerdings dafür ein Wärmebad, das das Gas bei der Kompression in diesem Fall auf der bereits erreichten Temperatur T_f hält.

Nun zur entsprechenden Kühlung paramagnetischer Substanzen. Die Probe ist zu Beginn im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad aus flüssigem Helium ^4He ($T \approx 1°K$). Der Wärmekontakt kann z.B. durch ein Gas aus ^3He hergestellt werden, das bei dieser Temperatur noch in der gasförmigen Phase ist. Nun wird ein magnetisches Feld angelegt. Die Probe wird magnetisiert, und es wird Arbeit geleistet. Die Probe gibt diese zugeführte Energie als Wärme an das Wärmebad ab. Sie hat also nach Erreichen des Gleichgewichtes wieder die Temperatur des flüssigen Heliums. Durch Abpumpen des Heliumgases wird die Probe nun thermisch isoliert und das Feld wird quasistatisch auf Null gebracht. Die Probe gibt dabei die Energie der Magnetisierung ab und kühlt sich dabei ab, da sie ja bei diesem adiabatischen Vorgang keine Wärme aufnehmen kann. Als Ergebnis der adiabatischen Entmagnetisierung sinkt die Temperatur der Probe unter die des flüssigen Heliums ab. Es lassen sich so Temperaturen bis $10^{-6}K$ erreichen.

Qualitative Betrachtung:

Dieser Kühlprozess durch adiabatische Entmagnetisierung kann sehr einfach durch die Diskussion der Besetzungswahrscheinlichkeiten der verschiedenen atomaren Niveaus des Paramagneten dargestellt werden (siehe Abbildung 5.3). Das isotherme Einschalten des Magnetfeldes von H_{min} nach H_{max} ist schematisch in der linken Teilhälfte der Abb. 5.3 für ein paramagnetisches Material mit atomarem Spin $J = 3/2$ dargestellt. Durch das größere Magnetfeld H_{max} wird die Energiedifferenz zwischen den atomaren Niveaus mit verschieden Spinprojektionsquantenzahlen m_z vergrößert. Für die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes mit der magnetischen Quantenzahl m_z gilt entsprechend der Boltzmann Verteilung nach diesem ersten Schritt :

$$p_i = \alpha e^{\frac{-\varepsilon_i}{T_i}} \qquad \varepsilon_i = \mu_B g H_{max} m_z \tag{5.24}$$

Das energetisch niedrigste Orbital, in dem der Spin maximal parallel zum Magnetfeld orientiert ist, ist sehr viel stärker besetzt als vor dem Anschalten des Magnetfeldes, während die höheren Niveaus entsprechend schwächer besetzt sind. Durch das Einschalten des Magnetfeldes ist das System stärker geordnet, die Entropie nimmt also dabei ab. Das Abschalten des Magnetfeldes, dargestellt im rechten Teil von Abb. 5.3 erfolgt adiabatisch, die Besetzungswahrscheinlichkeiten für die einzelnen Niveaus bleiben also unverändert obwohl sich die Energien verschieben. Es gilt also für die Besetzungswahrscheinlichkeiten in diesem Endzustand:

$$p_f = \alpha e^{\frac{-\varepsilon_f}{T_f}} \qquad \varepsilon_f = \mu_B g H_{min} m_z \tag{5.25}$$

Die Indices i und f in (5.24) und (5.25) stehen für "initial" und "final". Da die Besetzungswahrscheinlichkeiten sich in diesem adiabatischen Prozess nicht ändern, folgt :

$$\begin{aligned} p_i &= p_f \quad \Rightarrow \quad \frac{\varepsilon_i}{T_i} = \frac{\varepsilon_f}{T_f} \\ \text{d.h.} \qquad & \frac{\mu_B g H_{max} m_z}{T_i} = \frac{\mu_B g H_{min} m_z}{T_f} \\ &\Rightarrow \quad T_f = T_i \frac{H_{min}}{H_{max}} \qquad \text{mit} \quad \frac{H_{min}}{H_{max}} \ll 1 \end{aligned} \tag{5.26}$$

Die erreichte Endtemperatur T_f wird also dadurch begrenzt, daß das atomare Magnetfeld nicht abgeschaltet werden kann. Durch die atomaren Ströme und das magnetische Moment des Kerns ergibt sich ein molekulares Restfeld H_{min}, das von Null verschieden ist, sodaß auch die Endtemperatur T_f größer als Null ist.

Behandlung mit Methoden der Thermodynamik:

Dieser Vorgang der Temperaturänderung durch Entmagnetisierung soll nach dieser einfachen qualitativen Betrachtung etwas genauer mit den Relationen der Thermodynamik, die wir im Kapitel 3 erarbeitet haben, betrachtet werden. Da mechanische Arbeit nur in Form der magnetischen Energie geleistet wird, genügen die Parameter H und T zur Festlegung eines Makrozustandes unseres Systems. Man kann also auch die Entropie eindeutig als Funktion dieser beiden Parameter beschreiben. Für Prozesse, bei denen die Entropie konstant bleibt, gilt

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = 0$$

Daraus ergibt sich

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH$$

beziehungsweise

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H} \tag{5.27}$$

Um diesen Ausdruck weiter auszuwerten betrachten wir zunächst einmal die spezifische Wärme bei konstantem magnetischen Feld

$$C_H(H,T) = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H , \tag{5.28}$$

sodaß sich der Nenner des Ausdrucks auf der rechten Seite von (5.27) ergibt zu

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = \frac{C_H}{T}$$

Zur Bestimmung des Zählers in Gleichung (5.27) betrachten wir die freie Energie unseres Systems:

$$\begin{aligned} dF(T,H) &= -SdT - MdH \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T dH \\ &\rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial H}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \end{aligned} \tag{5.29}$$

Wir haben in dieser Gleichung analog zum Vorgehen im Abschnitt 3.4 ausgenutzt, daß die zweiten Ableitungen unabghängig von der Reihenfolge der Argumente sind, nach denen abgeleitet wird. Das Ergebnis ist sozusagen eine Maxwellrelation für ein magnetisches System. Um nun $(\frac{\partial S}{\partial T})_H$ zu bestimmen, berücksichtigen wir daß die Magnetisierung $M = \chi H$ ist, also

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = H\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_H$$

damit schreiben wir Gleichung (5.27) um in

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{HT}{C_H}\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_H \tag{5.30}$$

Es reicht also die Kenntnis von χ und C_H aus, um $(\frac{\partial T}{\partial H})_S$ also die Änderung der Temperatur bei adiabatischer (S=konst) Änderung des Magnetfeldes H zu bestimmen. Die Temperaturabhängigkeit der Suszebtibilität χ ergibt sich aus dem Curie Gesetz (5.22)

$$\chi(T) = \frac{a}{T} \qquad \text{mit} \quad a \sim \mu_B^2$$

sodaß folgt:

$$\frac{\partial \chi}{\partial T} = -\frac{a}{T^2}$$

Für die Abhängigkeit der Wärmekapazität von H folgt mit Gleichung (5.28)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_H}{\partial H}\right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial H}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H\right]\right)_T \\ &= T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial H \partial T}\right) \\ &= T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial H}\right) \\ &= T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T\right)_H \qquad \text{mit (5.29)folgt} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= T\left(\frac{\partial^2 M}{\partial T^2}\right)_H \\
&= TH\left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial T^2}\right)_H \qquad \text{und mit den Curie Gesetz} \\
&= TH\frac{2a}{T^3} \\
\left(\frac{\partial C_H}{\partial H}\right)_T &= \frac{2aH}{T^2} \qquad (5.31)
\end{aligned}$$

Durch Integration dieser Gleichung finden wir

$$\begin{aligned}
C_H(H,T) &= C_H(0,T) + \int_0^H \frac{\partial C_H}{\partial H} dH' \\
&= C_H(0,T) + \int_0^H TH'\frac{2a}{T^3} dH' \qquad \text{aus (5.31)} \\
&= C_H(0,T) + \frac{a}{T^2}H^2 \\
&= \frac{1}{T^2}(b + aH^2) \qquad (5.32)
\end{aligned}$$

In der letzten Zeile dieser Gleichung haben wir angenommen, daß die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme auch bei $H = 0$ proportional zu T^{-2} ist. Nun setzen wir diesen speziellen Ausdruck in Gleichung (5.30) ein und erhalten

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{HT}{\frac{1}{T^2}(b + aH^2)}(-\frac{a}{T^2}) = \frac{aHT}{(b + aH^2)}\,.$$

Durch Umschreiben dieser Gleichung erhalten wir

$$\frac{dT}{T} = \frac{aH}{b + aH^2} dH$$

also

$$d\ln T = \frac{dT}{T} = \frac{1}{2} d\ln(b + aH^2) = \frac{1}{2}\frac{2aH}{b + aH^2} dH$$

Die Integration dieser Gleichung liefert

$$\int_{T_i}^{T_f} d\ln T = \int_{H_i}^{H_f} \frac{1}{2} d\ln(b + aH^2)$$

das heißt

$$\ln\frac{T_f}{T_i} = \frac{1}{2}\ln\frac{b + aH_f^2}{b + aH_i^2}$$

oder

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{b + aH_f^2}{b + aH_i^2}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (5.33)$$

Der Parameter b wurde in (5.32) eingeführt um die spezifische Wärme bei $H = 0$ zu parametrisieren. Setzen wir diesen Parameter zu Null so liefert unsere Rechnung ein Ergebnis(5.33), das der einfachen Abschätzung von (5.26) entspricht.

Behandlung mit Methoden der Statistischen Physik:

Zum Abschluß dieses Abschnittes soll der Kühlvorgang auch noch mit den Methoden der Statistischen Mechanik aus dem Kapitel 4 im ST-Diagramm diskutiert werden. Wie sieht die Entropie eines paramagnetischen Systems als Funktion von Temperatur und Feldstärke aus ? Dazu betrachten wir zunächst die Freie Energie des paramagnetischen Systems, die sich ja aus der Zustandssumme Z berechnet als :

$$\begin{aligned} F(T,H) &= -T\ln Z = F_0 - TN\ln Z_i \qquad \text{vgl. (5.12)} \\ &= F_0 - TN\ln\frac{\sinh(J+\frac{1}{2})\alpha}{\sinh\frac{1}{2}\alpha} \end{aligned} \tag{5.34}$$

$$\text{mit} \quad \alpha = \frac{g\mu_B H}{T} \tag{5.35}$$

(F_0 ist hier der Anteil der freien Energie, der aus den nicht magnetischen Freiheitsgraden des Systems resultiert.) Die Entropie ergibt sich aus der Ableitung der Freien Energie nach det Temperatur

$$\Rightarrow -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H$$

Durch Ableiten des Ausdrucks (5.34) erhalten wir

$$S = S_0 + N\ln\frac{\sinh(J+\frac{1}{2})\alpha}{\sinh\frac{1}{2}\alpha} - N\alpha\{(J+\frac{1}{2})\coth(J+\frac{1}{2})\alpha - \frac{1}{2}\coth(\frac{1}{2}\alpha)\} \tag{5.36}$$

Die daraus resultierenden Funktionen sind schematisch in Abb. 5.4 für die Magnetfelder H_{min} und H_{max}, was ja zu den entsprechenden α_{min} und α_{max} in (5.36) führt, als Funktion der Temperatur T dargestellt. Man sieht in dieser Darstellung die bereits zu Beginn dieses Abschnittes diskutierte Reduktion der Entropie bei dem isothermen Anschalten des Magnetfeldes. Auch die Reduktion der Temperatur bei dem adiabatischen Abschalten des Magnetfeldes wird deutlich. Für tiefe Temperaturen nähern sich die beiden Funktionen $S(T)$ aneinander an. Es gilt nämlich für $T \to 0$, das heißt $\alpha \to \infty$

$$\text{Für } x \to \infty \text{ geht } \sinh x \to \frac{1}{2}e^x \text{ und } \coth x \to 1$$

Eingesetzt in (5.36) ergibt sich also

$$\begin{aligned} S &\to S_0 + N((J+\frac{1}{2})\alpha - \frac{1}{2}\alpha) - N\alpha((J+\frac{1}{2}) - \frac{1}{2}) \\ S &\to S_0 \end{aligned}$$

Dies erfordert bereits das Nernstsche Theorem, nach dem ja die Entropie im Grenzfall $T = 0$ eindeutig also auch unabhängig vom Magnetfeld sein muß. Diese Angleichung hat aber auch zur Folge, daß dieser Kühlprozess bei sehr niedrigen Temperaturen sehr ineffizient wird. In diesem Grenzfall niedriger Temperaturen wird schließlich

$$\mu_B H \gg T$$

die magnetischen Freiheitsgrade des Elektronenspins frieren aus, so wie wir das bereits am Beispiel des Einsteinmodells des Festkörpers im Abschnitt 4.5 diskutiert haben. Noch

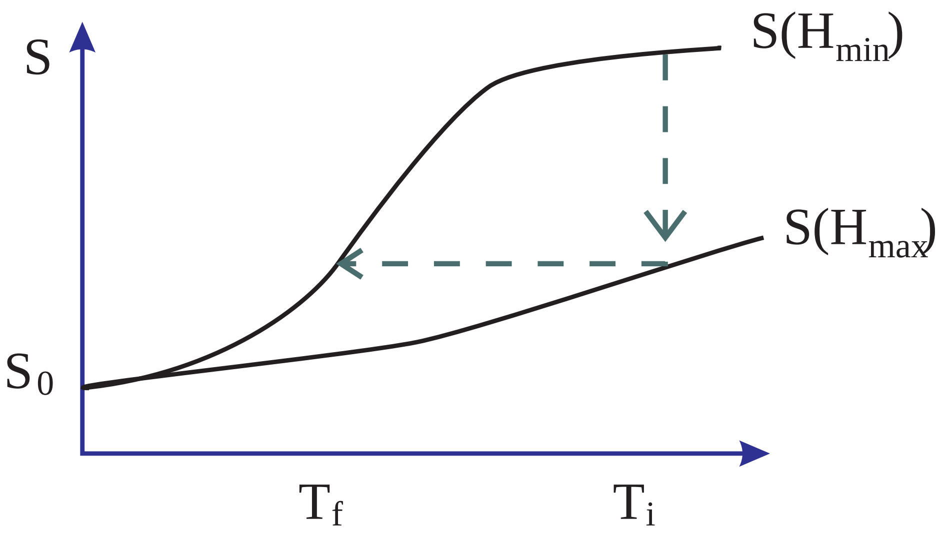


Abbildung 5.4: *Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung im ST Diagramm. Schematische Darstellung der Funktion $S(T)$ nach (5.36) für 2 verschiedene Magnetfelder.*

tiefere Temperaturen erreicht man dann wenn man den Paramagnetismus des Kernspins ausnutzt. Die magnetischen Momente der Atomkerne sind um einen Faktor 2000 kleiner als die atomaren magnetischen Momente, diese Freiheitsgrade frieren also erst bei entsprechend niedrigeren Temperaturen aus.

5.3 Der Ferromagnetismus

Der Ferromagnetismus beruht auf einer Wechselwirkung zwischen den Nachbaratomen im Kristallgitter. Diese Wechselwirkung versucht die magnetischen Momente benachbarter Atome parallel zu stellen. So können sich dann große Bezirke ausbilden, in denen alle Spins parallel orientiert sind und auch bei verschwindendem externen Magnetfeld ein makroskopisches magnetisches Moment bestehen bleibt. Zunächst möchte man annehmen, daß diese Wechselwirkung durch die Dipol-Dipolwechselwirkung gegeben ist; also die klassische Wechselwirkung eines magnetischen Momentes mit dem Magnetfeld, das durch die magnetischen Momente der Nachbaratome erzeugt wird. Unsere folgende Abschätzung zeigt jedoch, daß dies nicht der Fall sein kann. Ein Dipol μ am Koordinatenursprung erzeugt eins magnetisches Feld am Ort $\vec{r}$

$$|\vec{H}(r)| = |\frac{3\hat{e}_r(\hat{e}_r \cdot \vec{\mu}) - \vec{\mu}}{|\vec{r}|^3}| \sim \frac{\mu_B}{r^3}. \tag{5.37}$$

Damit ist die Wechselwirkungsenergie des Magnetfeldes mit einem magnetischen Moment μ_r an der Position $\vec{r}$ gleich

$$\varepsilon_{WW} = -\vec{\mu}_r \cdot \vec{H} \sim \frac{\mu_B^2}{r^3} \tag{5.38}$$

Für den Atomabstand $r = 2 \cdot 10^{-10} m$ und $\mu_B \approx 10^{-23} \frac{J}{T}$ ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie von $1.5 \cdot 10^{-23} J$, was etwa einer Temperatur von $1K$ entspricht. Diese Wechselwirkung könnte Ferromagnetismus bei einer Temperatur unterhalb $1K$ erzeugen, aber nicht bei Zimmertemperatur, wo elementares Eisen jedoch ferromagnetisch ist.

Die Orientierung der Spins geschieht also nicht durch die magnetische Wechselwirkung, sondern basiert auf dem quantenmechanischen Pauli-Prinzip. Die Wellenfunktion zweier Fermionen muß antisymetrisch sein. Bezeichnen wir mit $\psi(1,2)$ die Wellenfunktionen für Teilchen 1 und 2 gilt also

$$\psi(2,1) = -\psi(1,2) \tag{5.39}$$

Die Gesamtwellenfunktion ψ läßt sich nun als ein Produkt einer Wellenfunktion im Ortsraum (Φ) und einer Funktion in Spinraum (ξ) und es gilt

$$\Phi(r_2, r_1) \cdot \xi(s_2, s_1) = -\Phi(r_1, r_2) \cdot \xi(s_1, s_2) \tag{5.40}$$

Ist nun die Spinwellenfunktion symetrisch ($\xi(s_2, s_1) = \xi(s_1, s_2)$), dies ist der Fall wenn die Spins parallel stehen, so muß also die Ortswellenfunktion antisymetrisch sein. Damit ist aber die Wellenfunktion für $r_1 = r_2 = r$ identisch 0. Dies bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit für Fermionen mit parallelen Spins sich am selben Ort aufzuhalten auch gleich 0 ist. Für Teilchen mit antiparallelen Spin ist die Spinwellenfunktion antisymetrisch und die Fermionen können sich am selben Ort aufhalten. Für zwei Elektronen, die sich in den Valenzschalen der Atome des Kristallgitters befinden und für das magnetische Moment des Atoms verantwortlich sind, bedeutet dies, daß im Fall von antiparallelen Spins die volle Coulombrepulsion wirkt. Für Elektronen mit parallelen Spins sorgt das Pauliprinzip dafür, daß sich die Teilchen nicht zu nahe kommen und die Wechselwirkung ist entsprechend weniger repulsiv. Vereinfacht kann diese Austauschwechselwirkung dargestellt werden durch

$$\varepsilon_{i,j} = -2\kappa(r)\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \approx -2\kappa(r) S_{iz} S_{jz} \tag{5.41}$$

wobei $\kappa(r)$ eine Funktion für die Stärke der Austauschwechselwirkung in Abhängigkeit vom Abstand der beiden Elektronen r ist. In der zweiten Gleichung nehmen wir an, daß die zeitlichen Mittelwerte für die $x-$ und $y-$Achse, die nicht als Quantisierungsachse für die Spinprojektion gewählt worden sind, im Mittel identisch null sind und daher keinen Beitrag liefern. Wie aus unserer obigen Diskussion der Austauschwechselwirkung deutlich wurde, fällt die Stärke der Wechselwirkung rasch mit wachsendem Abstand der Atome ab. In den Modellvorstellungen kann man sich deshalb bei der Beschreibung dieser Wechselwirkung darauf beschränken, daß der Wert von κ nur für die Atome in der nächsten Nachbarschaft von Null verschieden ist.

Mit dieser Austauschwechselwirkung ist die Energie des Gesamtsystems aber nicht mehr einfach die Summe von den Energien der einzelnen Atome, wie wir das z.B. bei der Behandlung des Paramagnetismus in Gleichung (5.10) aber auch bei der Behandlung eines Idealen Gases annehmen konnten. Dies hat zur Folge, daß wir die Zustandssumme nicht mehr als ein Produkt von Zustandssummen für die einzelnen Teilchen schreiben können, wie wir das in (5.12) getan haben. Das bedeutet aber, daß wir zur Berechnung des magnetischen Anteils der Zustandssumme über alle möglichen Spinorientierungen der N atomaren Spins summieren müssen. Dies ist aber selbst für eine relative geringe Zahl von einigen hundert Atomen unmöglich, wie wir in einer Abschätzung des erforderlichen Rechenaufwandes zu Beginn des nächsten Abschnittes sehen werden. Es müssen also Näherungsmethoden entwickelt werden.

Als erste Näherungsmethode soll in diesem Abschnitt die sogenannte *mean field* Näherung, die in der Literatur auch unter dem Namen Molekularfeld Näherung von Pierre Weiß eingeführt wurde. Für ein beliebig ausgewähltes Atom j ist die Wechselwirkungsenergie gleich

$$\varepsilon_j = -g\mu_B H_{ext} S_{jz} - 2\kappa S_{jz} \sum_{k=1}^{n} S_{kz} \tag{5.42}$$

Dabei bezeichnet der erste Term die Wechselwirkung mit dem externen Feld und der zweite Term die Wechselwirkung mit den n nächsten Nachbarn, für die $\kappa(r)$ einen festen von Null verschiedenen Wert annimmt. Man kann nun den Wechselwirkungsterm mit den n Nachbaratome annähern durch

$$-2\kappa S_{jz} \sum_{k=1}^{n} S_{kz} \approx -2\kappa S_{jz} n \bar{S}_z = -g\mu_B S_{jz} H_m \tag{5.43}$$

Die wirklichen Spinprojektionen der n Nachbaratome werden also durch den statistischen Mittelwert $n\bar{S}_z$ approximiert. Nehmen wir für den Augenblick einmal an, daß wir diesen Mittelwert kennen, so wirken diese n Nachbaratome auf das Atom j wie ein Magnetfeld, das Molekularfeld H_m. Damit setzt sich ε_j wie folgt zusammen:

$$\varepsilon_j = -g\mu_B (H_{ext} + H_m) S_{jz}, \tag{5.44}$$

hat also die gleiche Form wie die Einteilchenenergie eines paramagnetischen Systems mit dem einzigen Unterschied, daß zu dem externen Magnetfeld H_{ext} noch die Wirkung des Molekularfeldes hinzutritt. Damit können wir also die Techniken, die wir zur Behandlung des Paramagnetismus entwickelt haben auch hier anwenden. Der statistische Mittelwert für die z-Komponente des Spins ist danach gegeben durch (siehe (5.17))

$$\bar{S}_z = B_S(\alpha) \tag{5.45}$$

mit der Brillouinfunktion für Atome mit Drehimpuls oder Spin S (siehe (5.18))

$$B_S(\alpha) = \left[(S+\frac{1}{2})\coth(S+\frac{1}{2})\alpha - \frac{1}{2}\coth\frac{\alpha}{2}\right] \tag{5.46}$$

und dem Parameter

$$\alpha = \mu_B g \frac{H}{T} \tag{5.47}$$

Daraus folgt für unsere Anwendung

$$\alpha = \mu_B g \frac{(H_{ext} + H_m)}{T} \tag{5.48}$$

Dies bedeutet also, daß wir bei einem bekannten Molekularfeld H_m (bzw. α) mit Hilfe von Gleichung (5.45) den Mittelwert $\bar{S}_z$ ausrechnen können. Andererseits benötigen wir aber zur Berechnung des Molekularfeldes nach (5.43) den Wert für $\bar{S}_z$. Die beiden Gleichnugen (5.43) und (5.45) müssen selbstkonsistent gelöst werden. Will man diese Aufgabe numerisch lösen, so bietet sich dazu ein iteratives Verfahren an: Man nimmt zunächst einen Wert für $\bar{S}_z$ an, bestimmt dazu H_m und berechnet dann einen neuen Wert für $\bar{S}_z$ nach (5.45). Das resultierende $\bar{S}_z$ wird dann im nächsten Schritt benutzt, um einen neuen Wert für H_m zu bestimmen. Dieser Iterationsschritt wird so lange wiederholt bis das Verfahren (hoffentlich) zu einem Endwert konvergiert.

Für die qualitative Diskussion der Ergebnisse soll aber an dieser Stelle eine Lösung mit grafischen Methoden herangezogen werden. Dazu schreiben wir die Gleichung (5.48) um

$$H_m = \frac{\alpha T}{\mu_B g} - H_{ext} \tag{5.49}$$

und setzen dies in (5.43) ein. Damit ergibt sich für den mittleren Spin

$$\bar{S}_z = \frac{g\mu_B}{2\kappa n}\left\{\frac{\alpha T}{\mu_B g} - H_{ext}\right\} \tag{5.50}$$

Für die mittlere Spinprojektion gelten somit zwei unabhänige Gleichungen. Erstens gilt Gleichung (5.45) und zweitens gilt jedoch (5.50).

$$y(\alpha) \equiv \bar{S}_z = \frac{g\mu_B}{2n\kappa}\left\{\frac{\alpha T}{\mu_B g} - H_{ext}\right\} = B_s(\alpha) \tag{5.51}$$

Es gilt also nun den Wert α zu finden, für den diese Gleichung eine Lösung besitzt. Kennt man diesen Wert von α, so läßt sich damit auch H_m oder $\bar{S}_z$ bestimmen. Für eine Abschätzung bietet sich ein graphisches Lösungsverfahren an. Man plottet die beiden Funktionen $y(\alpha)$ aus (5.51) als Funktion von α. Die selbstkonsistenten Lösungen α_i ergeben sich dann aus den Schnittstellen dieser Funktionen

a) Lösungen für $H_{ext} = 0$

Als erstes Beispiel wollen wir Lösungen für den Fall betrachten, daß kein externes Feld vorliegt. Ein solches Beispiel ist in Figur 5.5 dargestellt. In dieser Figur ist einmal die Brillouin Funktion für den Fall daß der Spin der Atome $S = 7/2$ ist als Funktion von α aufgetragen. Ausserdem sind für die Temperaturen $T = 2$, 4 und 6.5 die Funktionen

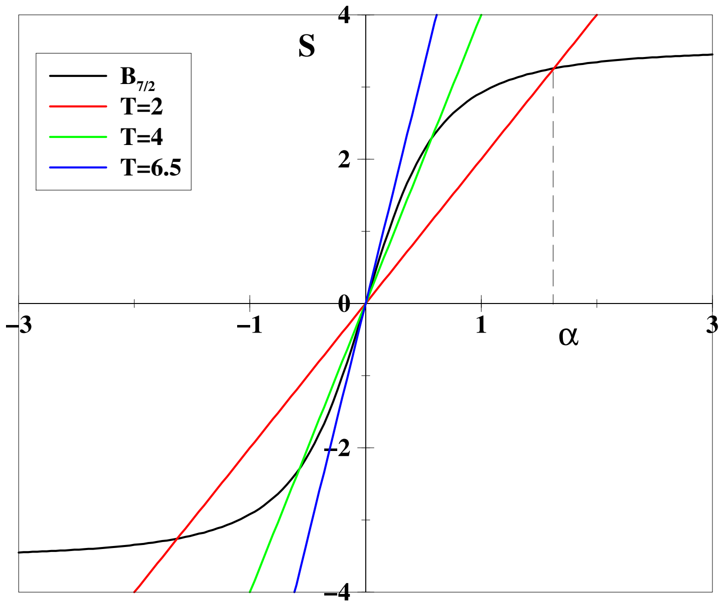


Abbildung 5.5: *Grafische Darstellung der Funktionen aus Gl.(5.45) und (5.50) bei verschiedenen Temperaturen mit einem externen Magnetfeld $H_{ext} = 0$. Die Einheiten für Temperatur und Magnetfeld sind so gewählt, daß $g\mu_B = 2n\kappa = 1$ ist. Für den atomaren Spin wurde $S = 7/2$ gewählt.*

(5.50) eingezeichnet. Hier und im folgenden sind die Einheiten, in denen wir Magnetfelder H und Temeraturen T messen so gewählt, daß $g\mu_B = 2n\kappa = 1$ ist. Ein Schnittpunkt einer Geraden mit der Brillouinfunktion bedeutet, daß die Gleichungen (5.45) und (5.50) erfüllt sind, wir also eine selbstkonsistente Lösung der *mean field* Gleichungen erhalten haben. Für alle Temperaturen gibt es in Abb. 5.5 einen Schnittpunkt der zugehörigen Geraden mit der Brillouinfunktion bei $\alpha = 0$. Dies entspricht der trivialen Lösung, $\bar{S}_z = 0$ also keine Magnetisierung des Systems, die auch bei einem Paramagneten für $H_{ext} = 0$ zu finden ist. Bei den tieferen Temperaturen treten aber neben dieser trivialen Lösung auch noch Lösungen bei positiven und negativen Werten von α auf. Dies entspricht aber auch positiven und negativen Werten des mittleren Spins $\bar{S}_z$, was bedeutet, daß das System bei diesen Lösungen eine Magnetisierung in Richtung der z-Achse oder aber antiparallel zur z-Achse aufweist. Eine genauere Untersuchung der Freien Energie dieser Lösungen würde zeigen, daß in diesem Fall die Lösung bei $\alpha = 0$ einem lokalen Maximum der Freien Energie entspricht, während die Lösungen bei den von null verschiedenen Werten von α zu den Minima der Freien Energie gehört. Die Natur realisiert also diese Lösungen bei den Minima, was sich ja dann in einer Magnetisierung eines Permanentmagneten aus ferromagnetischem Material äußert, der eine Magnetisierung zeigt, auch wenn das externe Magnetfeld identisch null ist.

Vergrößert man die Temperatur, so ergeben sich kleinere Werte für den Betrag des Parameters α und damit auch für den Betrag des mittleren Spins $\bar{S}_z$ (siehe Abb. 5.5). Bei großen Temperaturen (in den Beispielen der Abb. 5.5 bei T=6.5) gibt es nur noch einen Schnittpunkt der beiden Funktionen also nur noch die Lösung bei $\alpha = 0$ mit einem Wert für $\bar{S}_z = 0$. Schemtaisch wird in Abb. 5.6 das entsprechende Verhalten der Freien Energie

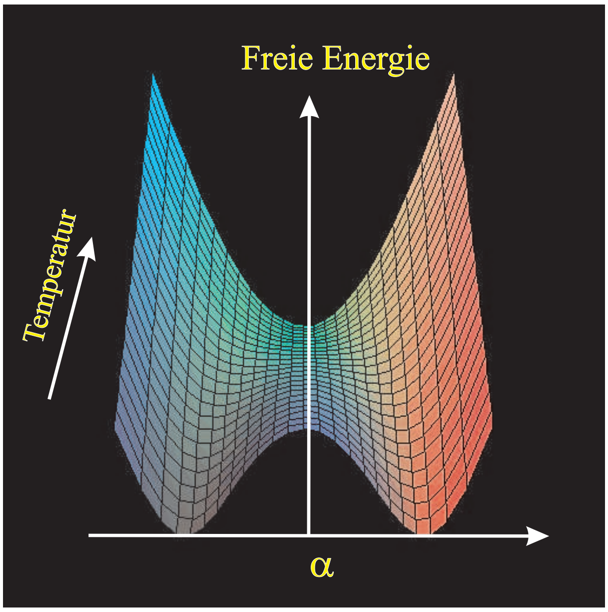


Abbildung 5.6: *Schematische Darstellung der Freien Energie als Funktion von α und T.*

als Funktion von α bei verschiedenen Temperaturen T dargestellt. Bei tiefen Temperaturen erhalten wir 2 Minima für die Freie Energie bei Werten α ungleich Null. Oberhalb einer kritischen Temperatur T, die in diesem Fall den Namen **Curie Temperatur** hat, gibt es nur noch ein Minimum bei $\alpha = 0$, was ja dem Verhalten eines Paramagneten entspricht.

Es stellt sich daher die Frage, bei welcher Curie Temperatur findet dieser **Phasenübergang** vom Ferromagnetismus zum Paramagnetismus statt? Aus der Diskussion der grafischen Lösung der selbstkonsistenten Gleichungen in Abb. 5.5 sieht man, daß es genau dann zu 3 Schnittpunkten, also 3 Lösungen kommt, wenn die Ableitung der Brillouin Funktion $B_S(\alpha)$ nach dem Parameter α an der Stelle $\alpha = 0$ größer ist als die Steigung der Geraden aus (5.50)

$$\frac{\partial B_S(\alpha)}{\partial \alpha}|_{\alpha=0} > \frac{T}{2n\kappa} \tag{5.52}$$

Für kleine α können wir $B_S(\alpha)$ entwickeln und erhalten (vergl. Gl. (5.21))

$$B_S(\alpha) = \frac{\alpha S(S+1)}{3} \tag{5.53}$$

mit dieser Näherung schreibt sich also die Bedingung (5.52)

$$\frac{S(S+1)}{3} > \frac{T}{2n\kappa} \tag{5.54}$$

beziehungsweise

$$T < \frac{2n\kappa S(S+1)}{3} \equiv T_C \tag{5.55}$$

wobei die Curie–Temperatur T_C also in dieser Näherung der Molekularfeldtheorie bestimmt wäre.

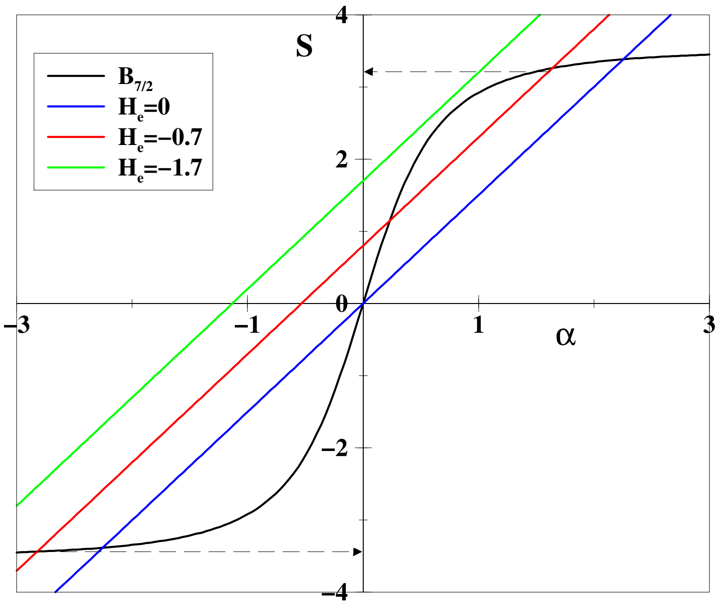


Abbildung 5.7: *Grafische Darstellung der Gleichungen der Molekularfeldnäherung für verschiedene Werte des externen Magnetfeldes. Vergleiche auch Abb. 5.5*

b) Lösungen der Molekularfeldgleichungen für $H_{ext} < 0$

Beispiele für die selbstkonsistenten Lösungen der Molekularfeldgleichungen (5.45) und (5.50) bei einer Temperatur $T = 1.5$ und verschiedenen Werten für H_{ext} sind in Abb. 5.7 dargestellt. Nimmt man negative Werte für H_{ext} an, was ja bedeutet, daß ein externes Magnetfeld antiparallel zur z-Achse ausgebildet hat, so werden in der grafischen Darstellung der Funktion aus (5.50) nach oben verschoben. Dadurch verschieben sich die Schnittpunkte mit der Brillouinfunktion. Die Lösung bei positiven Werten von α führt zu kleineren Werten. Dies bedeutet, daß eine bestehende Magnetisierung in diesem Fall durch das äußere Feld abgeschwächt würde. Die Lösung bei negativen Werten von α wird zu noch negativeren Werten verschoben, das externe Feld verstärkt also die Magnetisierung. Unterschreitet das externe Magnetfeld einen bestimmten Grenzwert ($H_{ext} < H_{\min}$), so entfällt die Lösung bei positiven Werten von α (siehe Beispiel H_{ext}=-1.7 in Abb. 5.7). Entsprechendes gilt für den Übergang zu positiven externen Magnetfeldern. Trägt man also als Ergebnis die resultierenden Werte für die Magnetisierung als Funktion des externen Magnetfeldes auf, so ergibt sich ein Verhalten wie in Abb. 5.8 dargestellt. Dies entspricht dem Ergebnis der Molekularfeldnäherung für das Hysterese Verhalten von Ferromagnetischen Materialien. Quantitative Ergebnisse dieser Molekularfeldnäherung lassen sich sehr einfach mit Hilfe von Programmpaketen wie MAPLE, MATHEMATICA oder ähnlichen erzielen. Ein Beispiel für die Lösung der Molekularfeldgleichungen mit MAPLE wird im Anhang B vorgestellt.

c) Verhalten bei Temperaturen $T > T_C$

Als letzter Punkt in diesem Abschnitt soll das Verhalten der Magnetisierung von Ferromagneten bei Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur untersucht werden. In diesem

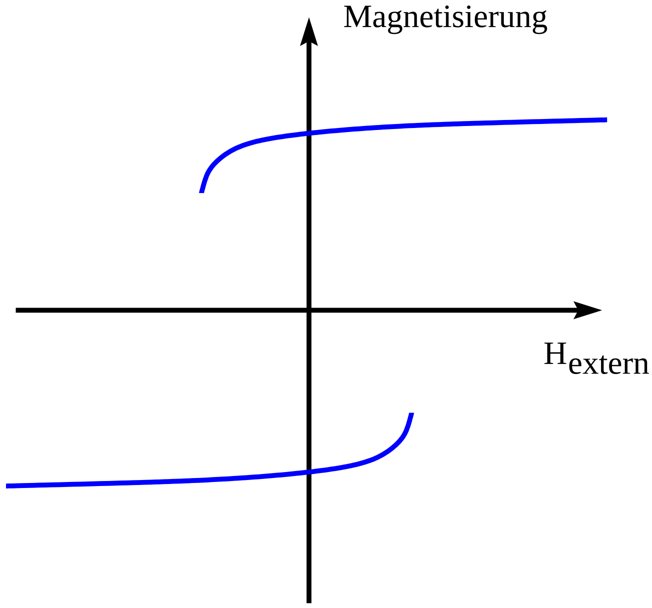


Abbildung 5.8: *Schematische Darstellung der Magnetisierung als Funktion des externen Magnetfeldes.*

Fall (hohe Temperatur was ja gleichbedeutend mit niedrigem Wert für α ist) können wir die Brillouinfunktion wieder entsprechend Gl. (5.21) entwickeln und erhalten für die Gleichung (5.51)

$$\bar{S}_z = \frac{g\mu_B}{2n\kappa}\left\{\frac{\alpha T}{\mu_B g} - H_{ext}\right\} = \frac{S(S+1)}{2n\kappa}\alpha$$

Daraus ergibt sich

$$\alpha\left(\underbrace{\frac{2n\kappa S(S+1)}{3}}_{=T_C \text{ (siehe 5.55)}} - T\right) = -g\mu_B H_{ext}$$

wobei wir die Curie-Temperatur T_C nach (5.55) identifizieren können. Aufgelöst nach α ergibt sich

$$\alpha = \frac{g\mu_B H_{ext}}{T - TC}$$

Setzt man dies Lösung für α in die Berechnung von $\bar{S}_z = B_S(\alpha)$ ein und nähert die Brillouinfunktion wieder durch die Entwicklung (5.21) an, so ergibt sich für die Magnetisierung

$$\begin{aligned}
\mathcal{M}_z &= Ng\mu_B\bar{S}_z = Ng\mu_B B_s(\alpha) \\
&= Ng\mu_B\frac{S(S+1)}{2n\kappa}\alpha \\
&= \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3(T-T_C)}H_{ext}
\end{aligned}$$

Dieses Ergebnis entspricht dem Curie-Gesetz (5.22) für die Magnetisierung von Paramagneten, wenn wir $T_C = 0$ setzen. Oberhalb der kritischen Temperatur T_C verhält sich also ein Ferromagnet wie ein Paramagnet allerdings mit einer Temperaturabhängigkeit bezogen auf die Curie-Temperatur T_C.

5.4 Das Ising-Modell

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt betrachten wir auch hier ein Modell für einen Ferromagneten, bei dem Teilchen mit einem Spin S und entsprechendem magnetischen Moment auf den Plätzen eines Kristallgitters vorgegeben sind. Der magnetische Anteil zur Energie dieses Systems ist gegeben durch

$$E = -g\mu_B H_{ext} \sum_i S_{iz} \quad - \quad 2\kappa \sum_{<i,j>} S_{iz} S_{jz} \tag{5.56}$$

Dabei steht S_{iz} für die Projektion des Spins des Teilchens auf dem Platz i in z-Richtung und somit der 1.Term auf der rechten Seite der Gleichung (5.56) für die Energie der einzelnen Spins in einem externen Magnetfeld H_{ext}, das in z-Richtung anliegt. Der 2.Term der Gleichung (5.56) beschreibt den Energiebeitrag durch die Wechselwirkung von Spins auf benachbarten Plätzen in einem Ferromagneten. Die Summe ($< i, j >$) ist dabei beschränkt auf Paare nächster Nachbarn in dem Spingitter und wir nehmen an, daß die Wechselwirkungsenergie allein durch das Produkt der z-Komponenten der Spins gegeben ist, da der Erwartungswert für die x- und y-Komponenten von S verschwindet. κ schließlich bezeichnet die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Nachbaratomen. Dieses Modell trägt den Namen Ising-Modell.

Das Ziel ist es nun bei vorgegebenen Werten für H_{ext}, κ und der Temperatur T die Zustandssumme für das Spinsystem zu berechnen:

$$Z(H_{ext}, \kappa, T) = \sum e^{-E/T} \tag{5.57}$$

Die Summe in dieser Gleichung geht über all möglichen Kombinationen der Spinorientierungen und E bezeichnet jeweils die nach (5.56) berechnete Energie, die sich für die jeweilige Kombination ergibt. Ist die Zustandssumme berechnet, läßt sich daraus die Magnetisierung $\mathcal{M}_z$ berechnen, die ja dem gesamten magnetische Moment μ_{Ges} des Systems entspricht:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_z = \mu_{Ges} &= \frac{T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial H_{ext}} \\ &= T \frac{\partial \ln Z}{\partial H_{ext}} \end{aligned} \tag{5.58}$$

Wegen der Wechselwirkung zwischen benachbarten Spins in (5.56) faktorisiert die Zustandssumme jedoch nicht in eine Zustandssumme für die einzelnen Konstitutenten und die Zahl der Summanden ist deshalb viel zu groß um eine direkte Berechnung für ein System mit hinreichend vielen Gitterpunkten zu ermöglichen. Daher wollen wir das Modell zunächst einmal in der folgenden Weise vereinfachen:

- Wir betrachten ein System mit einem Spin $S = 1/2$. Damit reduziert sich für jeden Spin die Summation über die verschiedenen Spinprojektionen S_{iz} auf die Werte $S_{iz} = +1/2$ und $S_{iz} = -1/2$.

- An Stelle eines Gitters in 3 Raumdimensionen untersuchen wir ein 2-dimensionales Gitter (2-dimensionales Ising-Modell). Dies kann als ein Modell für eine Oberfläche angesehen werden. Durch die Reduktion auf 2 Raumdimensionen wird die Zahl der Gitterpunkte und damit die Zahl der Summanden in (5.57) natürlich enorm reduziert.

- Wir nehmen an, daß in jeder Raumrichtung nur 10 Gitterpositionen berücksichtigt werden müssen, also insgesamt nur 100 Gitterplätze auftreten. Angesichts der Verhältnisse in einem realistischen Kristallgitter ist dies natürlich eine enorme Einschränkung.

Bei einer Reduktion auf so wenig Gitterpunkte, wie gerade dargestellt, liegen relativ viele Gitterpunkte auf dem Rand und haben weniger Nachbaratome als solche in der Mitte. Um diese Randeffekte auszugleichen, bei einem realistischen Kristallgitter spielen solche Oberflächeneffekte ja eine untergeordnete Rolle, berücksichtigt man in diesen Modellen eine Wechselwirkung der Atome auf dem Rand mit solchen Gitterpunkten, die auf dem gegenüberliegenden Rand liegen. Bezeichnen wir die Gitterplätze mit einem Index x (y) für die Zeilen (Spalten) des 2-dimensionalen Gitters, wobei x und y die Werte $1, 2 \ldots, 10$ annhemen kann. Ein Gitteratom auf dem unteren Rand ($x, y = 1$) besitzt also 3 Nachbarn in der direkten Umgebung mit den Koordinanten $(x+1, 1)$, $(x-1, 1)$ und $(x, 2)$, außerdem wird aber auch das Atom auf dem oberen Rand mit den Koordinaten $(x, 10)$ als Nachbar betrachtet. Entsprechendes gilt für die Atome am linken und rechten Rand. Da also die Ränder jeweils “zusammengeklebt” werden, so daß sich für die Achse ein Kreis bildet, spricht man von zyklischen Randbedingungen.

Doch trotz der gravierdenden Einschränkungen in unserem Modell ergeben sich für 100 Gitterpunkte mit jeweils 2 möglichen Spineinstellungen noch

$$2^{100} \approx 10^{30} \text{Konfigurationen} \tag{5.59}$$

und damit entsprechend viele Summanden in der Zustandssumme (5.57). Wenn wir nun annehmen, daß ein Cluster von parallel geschalteten Computern in jedem Takt eine Konfiguration definieren, die Energie dieser Spinkonfiguration berechnen und auch noch den Beitrag zur Zustandssumme addieren könnte; wenn wir weiter annehmen daß die Taktrate 1000 MHz beträgt (das ist die zur Zeit (im Jahr 2000) schnellste Taktrate für einen Pentium Prozessor), so würde dieser Rechner doch immer noch $4 * 10^{13}$ Jahre benötigen um die Zustandssumme unseres extrem einfachen Modells für nur jeweils einen Wert von H_{ext}, κ und T zu berechnen. Das ist immer noch das dreitausendfache des Zeitalters des Universums. Wenn also unser Supercomputer bereits zu Zeiten des Big Bang mit seiner Rechnung gestartet wäre, so hätte er bis heute nur einen kleinen Bruchteil seiner Aufgabe bewältigt. Also auch bei einer beträchtlichen Verbesserung der möglichen Rechnerleistungen wird eine solche direkte Berechnung der Zustandssumme mit vertretbarem Aufwand keine Ergebnisse liefern. Wir müssen uns also schon einen geschickten Algorithmus einfallen lassen, mit dem wir wenigstens näherungsweise ein brauchbares Ergebnis für Z erhalten können

Will man die Magnetisierung, bzw. das statistische Mittel der gesamten Spinprojektion S_z in z-Richtung berechnen, so versucht man ja zu berechnen:

$$\begin{aligned} \bar{S}_z &= \frac{\sum_r S_z(r) e^{-E_r/T}}{Z} && (5.60) \\ &= \sum_r S_z(r) w(r) && (5.61) \end{aligned}$$

In diesen Gleichungen laufen die Summen wieder über die möglichen Spinkonfigurationen r, $S_z(r)$ ist die gesamte Spinprojektion für die Konfiguration r und Z bedeutet die Zustandssumme. Eine direkte Berechnung von (5.60) ist also wegen der großen Zahl der Summanden r nicht möglich. Anstatt bei dem Mittelungsverfahren alle Summanden zu berücksichtigen, kann man aber versuchen einige Summanden zufällig auszuwählen, in der Hoffnung, daß eine Mittelung über diese zufällige Auswahl bereits eine gute Näherung für die vollständige Mittelung darstellt.

Zunächst könnte man daran denken, einfach willkürlich Spinkonfigurationen auszuwürfeln. Zur Bestimmung einer solchen Konfiguration geht man also alle 100 Gitterplätze durch und würfelt für jeden Gitterplatz aus, ob er Spinprojektion +1/2 oder -1/2 besitzt. Dazu könnte man für jeden Gitterplatz mit dem Zufallszahlengenerator des Computers eine Zufallszahl aus dem Intervall $[0,1]$ bestimmen. Ist diese Zufallszahl größer als 0.5, so soll dieser Gitterplatz die Spinprojektion +1/2 annehmen, sonst -1/2. Bei diesem primitiven "Monte-Carlo" Verfahren könnte man annehmen, daß der Beitrag von n so zufällig ausgewürfelten Konfigurationen ein Ergebnis liefert, daß charakteristisch ist für die Gesamtsumme. Die Zustandssumme Z ebenso wie die Summe im Zähler von (5.60) würden also durch die Teilsumme über diese n Summanden approximiert.

Dabei würden allerdings alle möglichen Spinkonfigurationen mit gleicher Wahrscheinlichkeit ausgewürfelt werden. Da es aber sehr viel mehr Konfigurationen mit großer Energie E_r als solche mit einer Energie in der Nähe der Grundzustandsenergie des Systems E_0 gibt, würden fast ständig Konfigurationen ausgewürfelt, die wegen der hohen Energie E_r und des daraus resultierenden kleinen Gewichtsfaktors $\exp(-E_r/T)$ einen verschwindend kleinen Beitrag zu den zu berechnenden Summen liefern. Man würde also vor allen Dingen Nullen berechnen, die man dann aufaddiert und durcheinander teilt. Das Verfahren ist also sehr ineffizient und außerdem numerisch instabil.

Man muß deshalb versuchen ein Verfahren zu entwickeln, bei dem die Konfigurationen D_α zufällig bestimmt werden, aber dabei entsprechend ihrem Gewicht $w(r)$, mit dem sie in die Mittelung (5.61) eingehen, generiert werden. Eine Konfiguration r mit einem großen Gewicht $w(r)$ soll also mit entspechend größerer Wahrscheinlichkeit in die Mittelung aufgenommen werden, als eine Konfiguration r' mit kleinem Gewicht $w(r')$. Da man also bei diesem Verfahren Konfigurationen je nach der Größe ihres statistischen Gewichts sammelt, spricht man von *Importance Sampling*. Hat man eine solche Folge von Konfigurationen D_α generiert z.B. durch eine Vorschrift $\mathcal{G}$

$$D_1 \stackrel{\mathcal{G}}{\Longrightarrow} D_2 \stackrel{\mathcal{G}}{\Longrightarrow} \ldots \stackrel{\mathcal{G}}{\Longrightarrow} D_N \tag{5.62}$$

erzeugt, so berechnet sich z.B. der Mittelwert der Spinprojektion (siehe (5.61)) einfach durch

$$\bar{S}_z = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^{N} S_z(D_\alpha)\,, \tag{5.63}$$

wobei $S_z(D_\alpha)$ die z-Komponente des Gesamtspins der Konfiguration D_α bezeichnet. Dabei soll die Methode $\mathcal{G}$ für die Generierung der Folge ein Element der Zufälligkeit enthalten. Welche Eigenschaften muß diese Methode besitzen, damit sie wirklich eine Zufallsfolge von Konfigurationen D_α generiert, bei denen Konfigurationen entsprechend dem statistischen Gewich $w(D_\alpha) = \exp(-E(D_\alpha)/T)$ auftreten. Bezeichnen wir mit $\mathcal{W}_{\mathcal{G}}(D_\alpha \to D_\beta)$ die

Wahrscheinlichkeit, daß die Prozedur $\mathcal{G}$ aus der Konfiguration D_α die Konfiguration D_β erzeugt, so muß gelten

a) $\mathcal{W}_\mathcal{G}(D_\alpha \to D_\beta) > 0$ für alle Konfigurationen D_α und D_β. Es muß also für jede Konfiguration D_β die Möglichkeit bestehen, daß sie aus jeder anderen Konfiguration D_α generiert wird.

b) $\sum_\beta \mathcal{W}_\mathcal{G}(D_\alpha \to D_\beta) = 1$ für alle Konfigurationen D_α. Die beiden Bedingungen a) und b) beinhalten also insbesondere, daß $\mathcal{W}_\mathcal{G}$ eine normierte Wahrscheinlichkeit definiert.

c) $\sum_\alpha w(D_\alpha)\mathcal{W}_\mathcal{G}(D_\alpha \to D_\beta) = w(D_\beta)$ für alle Konfigurationen D_β. Sind also die D_α mit dem statistischen Gewicht w erzeugt worden so gilt das auch für die nächsten Glieder in der Kette, die D_β.

Eine Folge oder Kette von Konfigurationen, die mit einer Prozedur $\mathcal{G}$ erzeugt wurden, die diese Eigenschaften besitzt, nennt man eine **Markov Kette**. Dies wird erreicht z.B. durch das Verfahren, das von Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller und Teller vorgeschlagen wurde (MRRTT Algorithmus)[1]. Zunächst wollen wir eine “Primitivform” für die Anwendung dieses MRRTT Algorithmus vorstellen

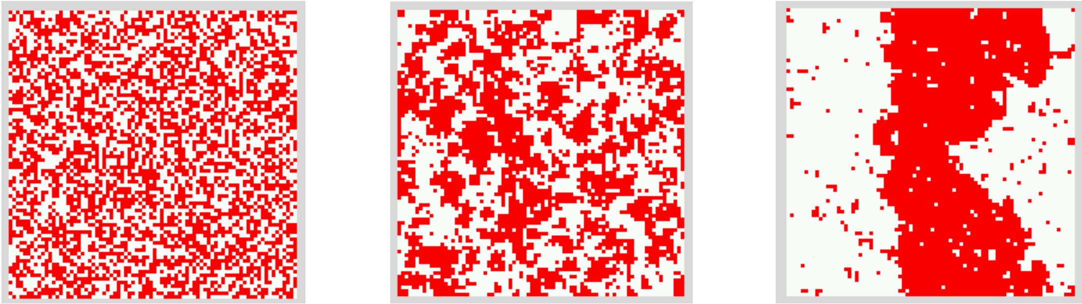
1. Erzeuge mit einem Zufallsgenerator eine beliebige Spinkonfiguration der 100 Spins auf dem Gitter. Dazu wird, wie bereits oben beschrieben, z.B. für jeden Gitterplatz i eine Zufallszahl zwischen 0 und 1 generiert. Ist die Zufallszahl größer als 0.5 so nehmen wir $S_{zi} = +1/2$ sonst $-1/2$. Dies ist die Konfiguration 1 beziehungsweise D_1. Berechne
$$w(j=1) = e^{-E(j)/T} \tag{5.64}$$

2. Erzeuge auf die gleiche Weise eine neue Spinverteilung $j+1$, berechne $w(j+1)$ und bilde
$$\Omega = \frac{w(j+1)}{w(j)} \tag{5.65}$$
Ist nun $\Omega > 1.$, so wird die neue Konfiguration $j+1$ als nächstes Glied der Markov Kette D_{j+1} akzeptiert (die neue Konfiguration hat ja ein Gewicht, daß größer ist als das der Konfiguration j). Ist aber $\Omega < 1$, so wird eine Zufallszahl γ aus dem Bereich $0 < \gamma < 1$ generiert und die Konfiguration $j+1$ nur als Teil der Markov Kette akzeptiert, wenn $\Omega > \gamma$ ist (dadurch wird garantiert, daß mit entsprechender Wahrscheinlichkeit auch wieder Konfigurationen mit schwächerem Gewicht zum Zuge kommen). Ist eine Spinverteilung neu akzeptiert, so dient sie bei der Wiederholung dieses Schrittes als Referenz.

3. Der Schritt 2 wird wiederholt, bis man N akzeptierte Spinverteilungen generiert hat. Mit diesen akzeptierten Verteilungen rechnet man dann den Mittelwert $\bar{S}_z$ nach (5.63)

4. Die Schritte 1 bis 3 können mehrmals wiederholt werden und man erhält dadurch nicht nur eine verbesserte Abschätzung des Mittelwertes sondern auch eine Abschätzung des statistischen Fehlers bei diesem Mittelwert.

[1]Dieser Algorithmus wurde veröffentlicht im Jahre 1953 im Journal of Chemical Physics, Band 21, Seite 1087 ff



a) b) c)

Abbildung 5.9: *Charakteristische Konfigurationen des Ising Model bei verschiedenen Temperaturen T und $H_{ext} = 0$. Die Beispiele sind für ein Gitter der Größe 80×80. Gitterplätze mit positiver Spinprojektion sind rot markiert, solche mit negativem S_z weiß. Während a) bei einer Temperatur weit oberhalb der kritischen Temperatur T_C erzeugt wurde, ist die Konfiguration b) typisch für Temperaturen leicht oberhalb T_C, währen c) charakteristisch ist für $T < T_C$.*

Natürlich kann das geschilderte Verfahren durch verschiedene Tricks effizienter gemacht werden. So ist es nicht sehr geschickt im Schritt 2 jeweils eine ganz neue Konfiguration zu wählen. Nach wenigen Iterationsschritten ist dann nämlich die Wahrscheinlichkeit, daß bei einer beliebigen neuen Konfiguration $\Omega < 1$ sein wird groß, d.h. die meisten Konfigurationen werden verworfen. Daher würfelt man im Schritt 2 des oben dargestellten Verfahrens nicht eine vollkommen neue Konfiguration aus. Man startet vielmehr von der Konfiguration D_j und ändert versuchsweise immer einen einzelnen Spin. Ob dieser Spin dann umgedreht wird, wird mit Hilfe des Kriteriums, das im Schritt 2 beschrieben, wird überprüft. Dieser Test wird dann auf alle Spins des Systems angewandt. Erst dann, man sagt nach einem "Sweep", gilt eine neue Konfiguration als generiert (anderenfalls wäre ja das Kriterium a) für Markov Ketten verletzt).

Im Prinzip der gleiche MRRTT Algorithmus wird auch benutzt um die Zustandssumme für andere Systeme zu berechnen. Als Beispiel sei hier erwähnt die Berechnung von Konfigurationen im Rahmen der Quantenchromodynamik (QCD). In diesem Fall wird das Kontinuum der Raumzeitpunkte diskretisiert und durch ein 4-dimensionales Gitter approximiert. Den Spinorientierungen entsprechen dann Werte für die Felder der QCD auf diesen Gitterpunkten. Mit diesem Verfahren können aber auch hochdimensionale Integrale berechnet werden. Dabei wir der Integrant in eine Gewichtsfunktion w und einen Rest geeigent faktorisiert und der Integrationsbereich mit Hilfe des MRRTT Algorithmus durchlaufen ("gesampelt").

In Abbildung 5.9 sind Konfiguration dargestellt, die typisch für die Konfigurationen sind, die mit Hilfe des MRRTT Algorithmus im Ising Modell erzeugt werden. Es handelt sich dabei um Beispiele für ein Gitter der Größe 80×80 ohne externes Magnetfeld ($H_{ext} = 0$). Die Simulationen sind für verschiedene Temperaturen durchgeführt.[2] Das Beispiel im Teil-

[2]Die Darstellungen in diesem Abschnitt wurden mit dem Computer Programm ISING aus dem Buch *Simulations for Solid State Physics* von R.H. Silsbee und Jörg Dräger, Verlag Cambridge University Press durchgeführt. Dieses Programm steht auch auf den Rechnern des CIP Pools der Fakultät Physik unter

bild a) zeigt eine Konfiguration, die typisch ist für Temperaturen weit oberhalb der Curie Temperatur T_C ($T \gg T_C$), der kritischen Temperatur für den Phasenübergang zwischen ferromagnetischem und paramagnetischem Verhalten. Die Spinorientierungen sind statistisch verteilt, die mittlere Magnetisierung ist praktisch identisch 0. Dies entspricht ja auch dem Verhalten eines Paramagneten bei $H_{ext} = 0$.

Das Teilbild b der Abbildung 5.9 zeigt eine Konfiguration, die typisch ist für eine Temperatur leicht oberhalb der Curie Temperatur ($T > T_C$). In diesem Fall bilden sich bereits kleine Bereiche, in denen die Spins parallel orientiert sind. Fährt man die Temperatur der Computersimulation weiter herunter auf $T < T_C$, so werden die Spinkonfigurationen häufig so aussehen, wie im der Abbildung 5.9c dargestellt ist. In diesem Beispiel gibt es 2 große Bereich, in denen positive bzw. negative Spinprojektionen dominieren. Beachte, daß auch der weiße Bereich über die zyklischen Randbedingungen zusammenhängt. Läßt man eine solche Simulation ($H_{ext} = 0, T < T_C$) über viele Generationen des MRRTT Algorithmus laufen, so bildet sich praktisch immer eine dominante Spinprojektion für das ganze Gitter heraus. Welche, S_z positiv oder negativ, ist in diesem Fall dem Zufall überlassen. Wird dieses Gleichgewicht durch ein kleines externes Magnetfeld gestört, so stellt sich bei Temperaturen $T < T_C$ praktisch immer eine Konfiguration ein, bei der die Magnetisierung parallel zu H_{ext} orientiert ist.

Die Vorläufer des Phasenübergangs werden auch in der Abbildung 5.10 deutlich. In dieser Abbildung sind die Messergebnisse von Computersimulationen im Ising Modell aufgezeigt. Bei verschiedenen Temperaturen T, die alle oberhalb der Curie-Temperatur liegen (die Curie Temperatur liegt in den Einheiten, die hier verwendet werden, bei $T_C \approx 2.4$), wurde die Magnetisierung als Funktion des externen Magnetfeldes aufgetragen. Die einzelnen Messpunkte sind die Ergebnisse für jeweils eine Konfiguration, die bei diesem Wert von H_{ext} mit dem MRRTT Algorithmus erzeugt wurde. Die Stufen im Funktionsverlauf resultieren daraus, daß H_{ext} in diskreten Schritten hochgefahren wurde: Nach jeder Vergrößerung von H_{ext} wurde eine bestimmte Anzahl von Spinkonfigurationen erzeugt. Man sieht hier, daß die Magnetisierung auch in der paramagnetischen Phase ($T > T_C$) nicht einfach nur vom Quotienten H_{ext}/T abhängt, wie das ja im einfachen Paramagneten der Fall ist (siehe Abschnitt 5.1). Dies liegt natürlich daran, daß im Fall des Ferromagneten, der Parameter die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität in der paramagnetischen Phase durch die Temperaturdifferenz $T - T_C$ bestimmt wird. So haben wir ja bereits in der Molekularfeld Näherung im Abschnitt 5.3 gesehen, daß der Parameter α, der zur Berechnung der Magnetisierung in die Brilloinfunktion eingesetzt wird proportional zu $H_{ext}/(T - T_C)$ (siehe (5.56)) ist. Bei Temperatur, die nur ein wenig oberhalb T_C liegen, steigt die Magnetisierung bereits bei kleinen Werten von H_{ext} rasant an.

Zur Simulation eines Permanentmagneten, betrachtet man das Ising Modell natürlich für $T < T_C$ und stellt zur Beginn der Simulation ein vollständig magnetisiertes Gitter ein. Legt man nun ein kleines externes Magnetfeld H_{ext} antiparallel zur Magnetisierung ein und startet die Simulation, so wird man Folgendes beobachten: Für eine gewisse Zeit bleibt die Richtung der Magnetisierung erhalten. Dann bilden sich jedoch kleine Bereich aus, in denen eine Magnetisierung parallel zu H_{ext}, also antiparallel zur ursprünglichen Magnetisierung aus. Diese Bereiche breiten sich aus, so daß das Gitter schließlich umgepolt wird.

/opt/local/bin/ising zur Verfügung

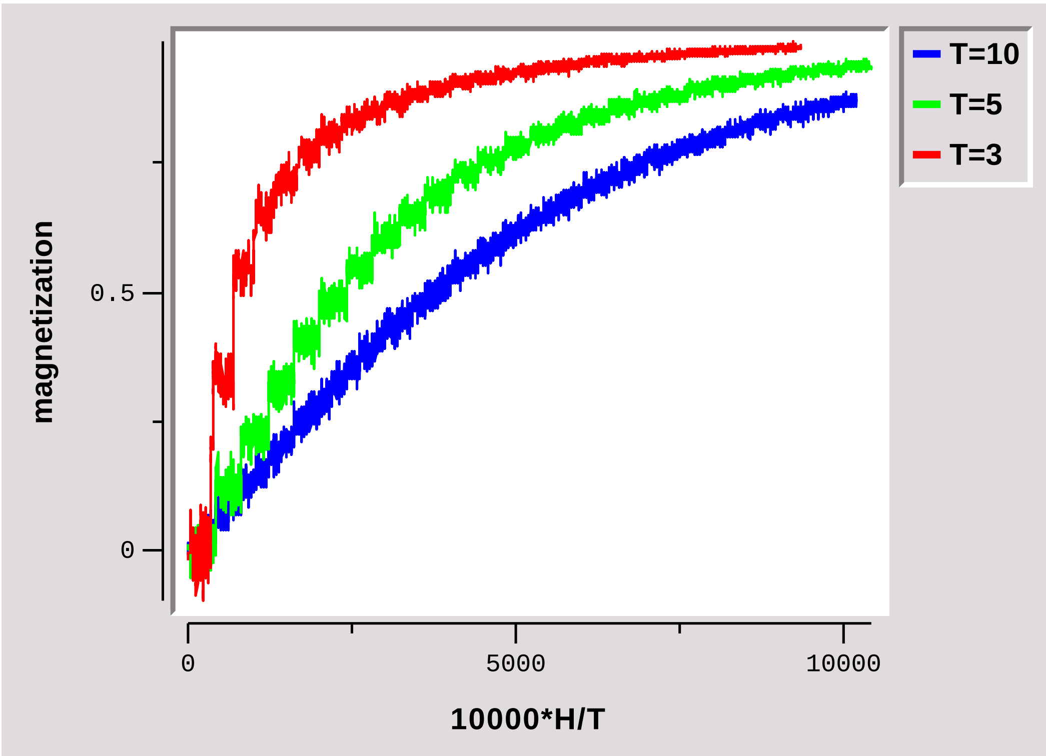


Abbildung 5.10: *Ergebnisse von Computersimulationen zur Bestimmung der Magnetisierung als Funktion von H_{ext}/T bei verschiedenen Temperaturen oberhalb $T_C = 2.4$*

Kapitel 6

Gleichgewicht zwischen Phasen

6.1 Großkanonische Zustandssumme

Bisher wurden vor allen Dingen Systeme betrachtet, bei denen die Energie und die Zahl der Teilchen im System fest vorgegeben sind, oder aber Systeme, bei denen die Teilchenzahl fest vorgegeben ist, das System aber Energie mit einem Wärmebad der Temperatur T austauschen kann. Zum Vergleich seien diese noch einmal gegenübergestellt:

- Systeme bei fester Energie und Teilchenzahl: Zur statistische Behandlung solcher Systeme betrachtet man eine **Mikrokanonische Gesamtheit** von Zuständen, oder man spricht auch von einem **Mikrokanischen Ensemble**. Das bedeutet, daß man zur Berechnung des statistischen Mittelwertes einer Observablen Y eine Mittelwertbildung vornimmt nach
$$\bar{Y}(E) =< Y >= \frac{\sum_r^* Y_r}{\Omega(E)} \,. \tag{6.1}$$
Dabei bezeichnet die Summe eine Summe über alle Zustände des Systems r mit der vorgegebenen Energie $E_r = E$ (dies wird angedeutet durch das Zeichen $*$) und $\Omega(E)$ ist die Zahl dieser Zustände. Diese Mittelwertbildung spiegelt die statistische Annahme bei einer mikrokanonischen Gesamtheit, daß alle möglichen Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit realisiert werden.

- Systeme mit fester Teilchenzahl, die Energie mit einem Wärmebad austauschen können: In diesem Fall betrachtet man eine **Kanonische Gesamtheit** und die Mittelwertbildung erfolgt über
$$\begin{aligned} \bar{Y} &= \sum_r Y_r \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z} \\ &= \sum_{E_r} \underbrace{\Omega(E_r)\frac{\exp(-\beta E_r)}{Z}}_{=:f(E_r)} \bar{Y}(E_r) \,. \end{aligned} \tag{6.2}$$
In diesem Fall erstreckt sich die Summe über alle Zustände r mit allen möglichen Energien E_r und Z bezeichnet die kanonosche Zustandssumme. Die zweite Zeile dieser Gleichung verdeutlicht, daß diese Mittelwertbildung für ein kanonische Gesamt-

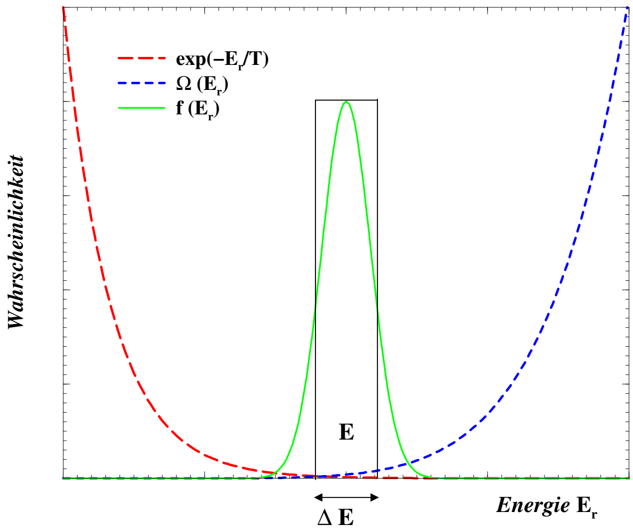


Abbildung 6.1: *Gewichtsfunktion in der Kanonischen Gesamtheit (6.2) und die Faktorisierung nach (6.3)*

heit auch als eine Mittelung über die Mittelwerte der mikrokanonischen Gesamtheit bei den verschiedenen Energien E_n verstanden werden kann.

Um einen etwas anderen Blick auf die Mittelung in einer Kanonischen Gesamtheit zu gewinnen betrachten wir noch einmal die zweite Zeile von Gl. (6.2). Die Mittelung über die verschiedenen Energieintervalle $[E_r, E_r + \delta E]$ erfolgt mit der Gewichtsfunktion

$$f(E_r) = \Omega(E_r)\frac{\exp(-\beta E_r)}{Z} \tag{6.3}$$

deren Faktoren schematisch noch einmal in Abb. 6.1 dargestellt sind (vergleiche auch die Abb. 4.1 und die Diskussion in Abschnitt 4.1). Bei Systemen mit vielen Konstituenten nimmt die Zahle der Zustände $\Omega(E_r)$ mit der Energie in rasanter Form zu. Durch den Faktor $\exp(-\beta E_r)$ wird nun dafür gesorgt, daß das Produkt der beiden Faktoren eine Gewichtsfunktion $f(E_r)$ erzeugt, die ein Maximum aufweist bei der mittleren Energie des Systems E. Der Wert von β wird dabei so "eingestellt", daß das Maximum der Verteilung genau bei diesem $E = \bar{E}$ erreicht wird. Diese Forderung nach einem Extremum bei $E = \bar{E}$ wird gewährleistet durch

$$\left.\frac{\partial \ln f(E)}{\partial E}\right|_{E=\bar{E}} = \left.\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E}\right|_{E=\bar{E}} - \beta = 0$$

was natürlich gleichbedeutend ist mit der Definition der Temperatur in (2.30)

$$\beta = \frac{1}{T} = \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial E}\,.$$

In einem thermodynamischen System mit großer Zahl von atomaren Teilchen und damit Freiheitsgraden zeigt die Gewichtsfunktion ein sehr scharf ausgeprägtes Maximum. Deshalb kann man die Zustandssumme Z auch ganz entsprechend zu der Umschreibung in

(6.2) berechnen zu

$$\begin{aligned} Z &= \sum_r \exp\left(-\beta E_r\right) \\ &= \sum_{E_r} \Omega(E_r) \exp\left(-\beta E_r\right) \\ &= \Omega(\bar{E}) \exp\left(-\beta \bar{E}\right) \underbrace{\frac{\Delta E}{\delta E}}_{=:\kappa} \end{aligned} \tag{6.4}$$

In der letzten Zeile wird die Zustandssumme beschrieben als ein Produkt aus dem Wert der Funktion f bei der Energie $\bar{E}$, multipliziert mit der Breite dieser Verteilung ΔE (siehe Abb. 6.1), die wiederum normiert ist auf die Breite der Energieintervalle δE, für die die Zahl der Zustände $\Omega(E)$ berechnet wird (siehe Diskussion im Abbschnitt 2.1).

Nebenbemerkung:
Da die Gewichtsfunktion ein sehr scharfes Maximum definiert ist die liefert die Mittelung in der Kanonischen Gesamtheit, in der zweiten Zeile von (6.2) praktisch den gleichen Wert wie die Mittelung in einem mikrokanonischen Ensemble bei der Energie $E_r = \bar{E}$. Ist es für ein System schwer die Summe der mikrokanonischen Mittelung (6.1) auszuführen, weil diese Zustände z.B. analytisch nicht sehr einfach zu identifizieren sind, so kann man im thermodynamischen Grenzfall natürlich auch eine Mittelung in einer kanonischen Gesamtheit durchführen und dabei den Parameter β so einstellen, daß der für die mikrokanonische Gesamtheit gewünschte Wert für die Energie gleich $\bar{E}$ ist.

Benutzt man die zweite Zeile von (6.4), so schreibt sich der Logarithmus der Zustandsgleichung

$$\ln Z = \underbrace{\ln \Omega(\bar{E})}_{=S} - \beta \bar{E} + \ln \kappa$$

Für makroskopische Systeme steigen die Entropie S und die mittlere Energie linear mit der Teilchenzahl an; während die Breite ΔE und damit κ nur mit $\sqrt{N}$ ansteigen. Deshalb können wir im Thermodynamischen Grenzfall, $N \to \infty$, $\ln \kappa$ in dieser Gleichung gegenüber den beiden anderen Terme vernachlässigen und erhalten so wieder das Ergebnis (siehe (4.44))

$$S = \ln Z + \beta \bar{E} \,. \tag{6.5}$$

Wenn man diesen Ausdruck für die Entropie nach der Energie ableitet, so muß man berücksichtigen, daß natürlich auch die Temperatur T bzw. der Parameter $\beta = 1/T$ von der Energie des Systems abhängt. Damit hängt natürlich auch die Zustandssumme Z mit der Energie des Sytems zusammen und es ergibt sich (wobei wir die mittlere Energie $\bar{E}$ mit der inneren Energie des Systems E identifizieren

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial E} + \beta + \frac{\partial \beta}{\partial E}$$

Durch Umformen ergibt sich

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} - \beta = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + E\right)\frac{\partial \beta}{\partial E}$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist nach (2.27) identisch 0. Damit ergibt sich also

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

die Berechnung der Inneren Energie aus der Zustandssumme, die wir bereits bei der Definition der Zustandssumme im Abschnitt 4.3 hergeleitet haben.

Nach diesen Vorüberlegungen wollen wir uns nun der **Großkanonischen Gesamtheit** zuwenden.

- **Großkanonischen Gesamtheit** bezeichnet die statistische Behandlung eine physikalischen Systems, das mit der Umgebung (dem Wärmebad) nicht nur Energie, wie im Fall der Kanonischen Gesamtheit, sondern außerdem auch Teilchen austauschen kann. Bezeichnen wir mit E und N die Energie und Teilchenzahl des Systems, und mit E', N' Energie und Teilchenzahl der Umgebung, so muß gelten,

$$\begin{aligned} E + E' &= E_0 \\ N + N' &= N_0\,, \end{aligned} \tag{6.6}$$

  daß also Gesamtenergie und Teilchenzahl bei einem solchen Austausch erhalten bleibt. Der Austausch der Teilchen mit der Umgebung soll so erfolgen, daß sich im statistischen Mittel eine bestimmte Teilchenzahl N einstellt.

Würde man nun die kanonische Zustandssumme oder einen statistischen Mittelwert berechnen und dabei über alle Zustände des Systems mit allen möglichen Teilchenzahlen summieren, so ergäbe sich ein Bild ganz analog zu Abb. 6.1 wenn man den Parameter E durch Teilchenzahl ersetzt: die Zahl der Zustände des Systems steigt ähnlich rasant mit der Teilchenzahl an wie mit der Energie. Will man nun, daß die Teilchenzahl des Systems N einen typischen Wert annimmt, so kann man das bei der Mittelwertbildung dadurch erreichen, daß man die Gewichtsfunktion f ganz entsprechend zum Energieabhängigen Faktor $\exp(-\beta E_r)$ mit einem Faktor $\exp(-\alpha N_r)$ kontrolliert. Ein Mittelwert würde sich dann also berechnen mit

$$\bar{Y} = \sum_r Y_r \frac{\exp\left(-\beta E_r\right) \exp\left(-\alpha N_r\right)}{\mathcal{Z}} \tag{6.7}$$

mit dem Ansatz für die Großkanonische Zustandssumme

$$\mathcal{Z} = \sum_r \exp\left(-\beta E_r\right) \exp\left(-\alpha N_r\right) \tag{6.8}$$

Dabei muß der Parameter α dann so gewählt werden, daß der Mittelwert der Teilchenzahl im System, der ja berechnet wird mit

$$\bar{N} = \sum_r N_r \frac{\exp\left(-\beta E_r\right) \exp\left(-\alpha N_r\right)}{\mathcal{Z}} \tag{6.9}$$

den geforderten Wert annimmt. Ordnet man die Summen über alle Zustände um und klassifiziert sie nach Energien und Teilchenzahl, so erhält man für die Zustandssumme in

(6.8)

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{E_r,N_r} \Omega(E_r,N_r)\exp\left(-\beta E_r\right)\exp\left(-\alpha N_r\right) \\ &= \sum_{E_r,N_r} \widetilde{f}(E_r,N_r) \end{aligned} \tag{6.10}$$

wobei $\Omega(E_r, N_r)$ die Zahl der Zustände im Energieintervall $[E_r, E_r + \delta E]$ mit der Teilchenzahl N_r ist und $\widetilde{f}(E_r, N_r)$ das statistische Gewicht all dieser Zustände bezeichnet. Diese Gewichtsfunktion soll natürlich den Maximalwert bei $N_r = N$, der gewünschten Teilchenzahl N annehmen. Nur so werden ja Mittelwerte von Observablen berechnet, bei denen vor allen Dingen Zustände mit der gewünschten Teilchenzahl eingehen. Das bedeutet, daß

$$\left.\frac{\partial \ln \widetilde{f}}{\partial N}\right|_{\bar{N}} = 0 = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} - \alpha$$

beziehungsweise

$$\begin{aligned} \alpha &= \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}\right)_{E,x} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,x} \\ &= -\frac{\mu}{T} \end{aligned} \tag{6.11}$$

Dabei bedeuten die Indices E, x an der Ableitung in der ersten Zeile, daß bei dieser partiellen Ableitung nach der Teilchenzahl die Parameter Energie und andere externe Parameter x wie z.b. das Volumen konstant gehaltenwerden. Die Gleichung in der letzten Zeile ergibt sich aus (3.64), wobei μ für das Chemische Potential steht. Damit können wir die Zustandssumme der Großkanonischen Gesamtheit aus (6.8) umschreiben in

$$\mathcal{Z} = \sum_r \exp\left(-\frac{E_r - \mu N_r}{T}\right) \tag{6.12}$$

Nachdem die Zustandssumme und die Gleichungen für die Berechnung von Mittelwerten jetzt in einem Analogieschluß plausibel gemacht worden sind, wollen wir sie nun aber auch in Analogie zu den Überlegungen im Abschnitt 4.1 explizit herleiten.

Alle möglichen Zustände des gesamten Systems, das uns interessierende Teilsystem und die Umgebung, werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit realisiert. Das Gesamtsystem hat ja eine fest vorgegebene Energie und ist damit eine Mikrokanonische Gesamtheit. Die Wahrscheinlichkeit, daß das uns interessierende Teilsystem in einem bestimmten Zustand r realisiert wird, ist damit proportional zur Zahl der Zustände die die Umgebung einnehmen kann, wenn das Teilsystem im Zustand r ist. Diese Wahrscheinlichkeit ist also proportional zu

$$P(E_r, N_r) = \Omega_U(E_0 - E_r, N_0 - N_r)\,. \tag{6.13}$$

dabei ist also Ω_U die Zahl der Zustände der Umgebung bei einer Energie $E_0 - E_r$ und Teilchenzahl der Umgebung $N_0 - N_r$ (siehe (6.6)). Da E_r und N_r klein sein sollen im

Vergleich zur Gesamtenergie E_0 bzw. Teilchenzahl N_0 können wir den Logarithmus von Ω_U entwickeln nach Potenzen von E_r und N_r

$$\begin{aligned}
\ln\left[\Omega_U(E_0 - E_r, N_0 - N_r)\right] &= \ln\left[\Omega_U(E_0, N_0)\right] + \left(\frac{\partial \ln \Omega_U}{\partial E}\right)_N (-E_r) + \\
&\quad + \left(\frac{\partial \ln \Omega_U}{\partial N}\right)_E (-N_r) + \ldots \\
&= C + \underbrace{\left(\frac{\partial S_U}{\partial E}\right)_N}_{=\frac{1}{T}} (-E_r) + \underbrace{\left(\frac{\partial S_U}{\partial N}\right)_E}_{=-\frac{\mu}{T}} (-N_r) + \ldots \\
&= C - \frac{E_r}{T} + \frac{\mu N_r}{T} + \ldots
\end{aligned} \tag{6.14}$$

Dabei kann man auf die Terme in der Taylor-Entwicklung, die höhere Ableitungen enthalten verzichten, da die Umgebung die bezüglich des Energieaustausches die Eigenschaft eines Wärmebades (siehe (2.39)) haben soll und bezogen auf die Teilchenzahl eine entsprechende Bedingung

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega_U}{\partial N^2} N_r \ll \frac{\partial \ln \Omega_U}{\partial N} \tag{6.15}$$

gelten soll. Damit gilt also

$$\ln \Omega_U = C - \frac{E_r}{T} + \frac{\mu N_r}{T}$$

beziehungsweise

$$\begin{aligned}
P_r &= \exp(\ln \Omega_U) = \exp\left(C - \frac{E_r}{T} + \frac{\mu N_r}{T}\right) \\
&= \tilde{C} \exp\left(-\frac{E_r - \mu N_r}{T}\right)
\end{aligned} \tag{6.16}$$

was natürlich den Ausdruck für die Zustandssumme in (6.12) bestätigt.

Damit wollen wir nun beweisen, daß gilt

Behauptung: Das Großkanonische Potential $J = \Lambda = E - TS - \mu N$ (siehe (3.66)) kann direkt aus der Großkanonischen Zustandssumme berechnet werden durch

$$\Lambda = -T \ln \mathcal{Z} \tag{6.17}$$

Zum Beweis betrachten wir die Großkanonische Zustandssumme in der Form von (6.10)

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z} &= \sum_{E_r, N_r} \Omega(E_r, N_r) \exp\left(-\frac{E_r}{T}\right) \exp\left(\frac{\mu N_r}{T}\right) \\
&= \Omega(\bar{E}, \bar{N}) \exp\left(-\frac{\bar{E}}{T}\right) \exp\left(\frac{\mu \bar{N}}{T}\right) \frac{\Delta E}{\delta E} .
\end{aligned} \tag{6.18}$$

Dabei haben wir in der zweiten Zeile wieder die gleiche Darstellung gewählt wie in (6.4) (siehe auch Abb. 6.1), und außerdem angenommen, daß auch die Summe über N durch den Mittelwert an der Stelle $\bar{N}$ charakterisiert wird (siehe dazu die Betrachtung am Ende dieses Abschnittes).

Mit dieser Darstellung ergibt sich für

$$T \ln \mathcal{Z} = T \underbrace{\ln \Omega}_{=S} - E + \mu N = -\Lambda$$

was ja zu beweisen war.

Zum Schluß dieses Abschnittes wollen wir uns davon überzeugen, daß in der Großkanonischen Zustandssumme vor allen Dingen die Summanden beitragen, die die mittlere Teilchenzahl $\bar{N}$ aufweisen. Genauer gesagt wollen wir zeigen, daß im thermodynamischen Limes, also für den Fall, daß die Teilchenzahl gegen unendlich geht, gilt:

$$\lim_{\bar{N}\to\infty} \frac{(\Delta N)^2}{\bar{N}^2} \Longrightarrow 0 \tag{6.19}$$

Dabei bezeichnet $\bar{N}$ die mittlere Teilchenzahl und ΔN die mittlere Abweichung der Observable Teilchenzahl vom statistischen Mittelwert, ist also definiert durch

$$\begin{aligned}(\Delta N)^2 &= \left\langle (N - \bar{N})^2 \right\rangle \\ &= \left\langle N^2 \right\rangle - \bar{N}^2 = \bar{N^2} - \bar{N}^2 \end{aligned} \tag{6.20}$$

Zur weiteren Berechnung betrachten wir zunächst einmal

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \\ &= \frac{\beta \sum_r N_r \exp\left(-\beta \left[E_r - \mu N_r\right]\right)}{\mathcal{Z}} \\ &= \beta \bar{N} \end{aligned} \tag{6.21}$$

(siehe die Definition der Großkanonischen Zustandssumme $\mathcal{Z}$ (6.12) und (6.9)). Ganz analog erhalten wir auch

$$\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} = \beta^2 \bar{N^2} \,. \tag{6.22}$$

Berechnet man nun

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} &= \frac{\partial}{\partial \mu}\left(\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu}\right) \\ &= -\frac{1}{\mathcal{Z}^2}\left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu}\right)^2 + \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} \\ &= -\beta^2 \bar{N}^2 + \beta^2 \bar{N^2} \,. \end{aligned} \tag{6.23}$$

Dabei ergibt sich der Übergang zur letzten Zeile direkt aus (6.21) und (6.22). Andererseits gilt aber wegen (6.21) auch

$$\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} = \frac{\partial}{\partial \mu}\left(\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu}\right) = \frac{\partial}{\partial \mu}\left(\beta \bar{N}\right) \,. \tag{6.24}$$

Verknüpft man nun die beiden Gleichungen (6.23) und (6.24), so ergibt sich

$$(\Delta N)^2 = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\left(\bar{N}\right) . \tag{6.25}$$

Da β und μ intensive Größen sind, die nicht mit der Teilchenzahl des Systems anwachsen, besagt diese Gleichung, daß $(\Delta N)^2$ proportional mit N anwächst. Daraus ergibt sich

$$\frac{(\Delta N)^2}{\bar{N}^2} \sim \frac{1}{N}$$

und damit auch die Behauptung der Gleichung (6.19).

Hieraus ergibt sich aber, daß die Großkanonische Zustandssumme im Thermodynamischen Limes mit der Kanonischen Zustandssumme übereinstimmt, da ja in diesem Fall die Beiträge der Summanden in Z mit eine Systemteilchenzahl N_r die wesentlich von $\bar{N}$ abweicht, vernachlässigt werden können. Deshalb kann man also im Thermodynamischen Limes eine Mittelung im Rahmen einer Kanonischen Gesamtheit identifizieren mit dem Ergebnis, das man in der entsprechenden Großkanonischen Gesamtheit erzielt. Dies ist immer dann von Vorteil, wenn die Kanonische Zustandssumme oder Mittelung sehr viel schwerer zu berechnen ist, als die entsprechende Größe in der Großkanonischen Gesamtheit (vergleiche die analoge Situation in der Nebenbemerkung auf Seite 141). Beispiele hierzu werden wir bei der Diskussion der Bose-Einstein und Fermi-Dirac Statistik von Quantengasen kennenlernen.

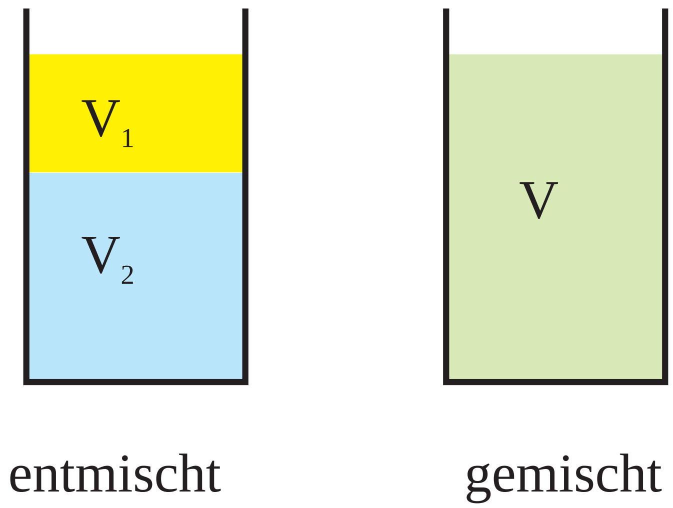


Abbildung 6.2: *2 Flüssigkeiten in entmischter und gemischter Realisierung*

6.2 Durchmischen von Flüssigkeiten

Als ein ein einfaches Beispiel für einen Phasenübergang betrachten wir ein System aus 2 Flüssigkeiten, wie z.B. Wasser und Öl. Diese beiden Flüssigkeiten befinden sich in einem gemeinsamen Volumen V bei einer vorgegebenen Temperatur T. Die Frage ist nun: Was passiert, wenn wir die Flüssigkeiten durchmischen und dann warten bis sich das Gleichgewicht des Systems einstellt? Werden die Flüssigkeiten durchmischt bleiben, sodaß sich Ölmoleküle genau so wie Moleküle des Wassers im gesamten Volumen befinden oder werden sich die beiden Flüssigkeiten voneinander trennen, das Öl befindet sich nur im Teilvolumen V_1, es schwimmt auf dem Wasser? (siehe Abb. 6.2)

Die beiden Möglichkeiten oder Phasen, Mischung der Flüssigkeiten oder Entmischung der Flüssigkeiten, unterscheiden sich in zweierlei Hinsicht:

- Die Entmischung der Flüssigkeiten führt im Allgemeinen zu einer niedrigeren inneren Energie. Einerseits bevorzugen die intermolekularen Kräfte in diesem Fall (Wasser und Öl) wie in vielen anderen Fällen, daß sich in der Nachbarschaft eines Moleküls ausschließlich Moleküle des gleichen Typs befinden. Andererseits sorgt aber auch das niedrigere spezifische Gewicht des Öls dafür, daß die Realisierung, bei der alle Wassermoleküle “unten” und alle Ölmoleküle “oben” schwimmen, im Schwerefeld der Erde energetisch günstiger ist als die durchmischte Realisierung.

- Bei der Entmischung ist aber auch die Entropie des Systems der beiden Flüssigkeiten niedriger als in der gemischten Phase. In der gemischten Phase steht ja allen Molekülen das gesamte Volumen zur Verfügung, während in der entmischten Phase die Zahl der Mikrozustände und damit auch die Entropie kleiner ist, da ja in diesem Fall den Molekülen immer nur der Anteil des Volumens zur Verfügung steht, der dieser Flüssigkeit vorbehalten ist.

Die Antwort auf die Frage, welche Phase der beiden Flüssigkeiten realisiert wird, die gemischte oder die entmischte Phase, haben wir prinzipiell bereits im Abschnitt 3.3 gegeben. Dort wurde gezeigt, daß ein System, dessen äußere Parameter (hier das Volumen V) festgehalten sind, und welches im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad ist, sodaß auch die Temperatur T vorgegeben ist, sich im Gleichgewicht so realisiert, daß die Freie Energie, $F = E - TS$, minimal ist. Obwohl wir diese Aussage bereits im Abschnitt 3.3 bewiesen haben, wollen wir an dieser Stelle einen zweiten Beweis mit einer etwas modifizierten Sichtweise angeben.

Wenn sich das Gleichgewicht des Systems einstellt, wenn wir also im obigen Beispiel der Mischung aus Wasser und Öl nach der Durchmischung abwarten, ob die gemischte Phase bestehen bleibt oder sich die beiden Flüssigkeiten entmischen, wird die gesamte Entropie größer werden

$$\Delta S_{ges} = \Delta S + \Delta S_{Wb} \geq 0\,. \tag{6.26}$$

Dabei bezeichnet ΔS die Entropieänderung des Systems (die beiden Flüssigkeiten) und ΔS_{Wb} die Entropie des Wärmebades. Bei dieser Einstellung des Wärmebades kann das uns interessierende System seine Energie ändern, indem es Wärmeenergie ΔQ vom Wärmebad aufnimmt oder mechanische Arbeit ΔW an die Umgebung abgibt

$$\Delta E = \Delta Q - \Delta W \tag{6.27}$$

Dabei ändert das Wärmebad der Temperatur T, welches ja die Wärmeenergie $-\Delta Q$ abführt seine Entropie um $\Delta S_{Wb} = -\Delta Q/T$. Damit ergibt sich also für (6.26)

$$\begin{aligned}
\Delta S_{ges} \quad &= \Delta S - \tfrac{\Delta Q}{T} &&= \frac{T\Delta S - \Delta Q}{T} \\
&= \tfrac{T\Delta S - (\Delta E + \Delta W)}{T} &&= \frac{-(\Delta E - T\Delta S) - \Delta W}{T} \\
&= \tfrac{-\Delta F - \Delta W}{T} &&\geq 0\,.
\end{aligned} \tag{6.28}$$

Da die Temperatur positiv ist, bedeutet diese letzte Zeile aber auch

$$-\Delta F \geq \Delta W\,, \tag{6.29}$$

was bedeutet, daß die mechanische Arbeit ΔW, die bei diesem Prozess vom System geleistet werden kann durch $-\Delta F$, die Verringerung der Freien Energie des Systems begrenzt ist. Kurz gesagt: die Freie Energie des Systems ist die maximale mechanische Arbeit, die vom System bei konstant gehaltener Temperatur geleistet werden kann. Werden aber bei dem Prozess die äußeren Parameter (hier das Volumem V) festgehalten, so gibt das System keine mechanische Arbeit ab, $\Delta W = 0$. Damit sagt (6.29) aber

$$-\Delta F \geq 0 \qquad \text{oder} \qquad \Delta F \leq 0 \tag{6.30}$$

Dies bedeutet aber, daß die Forderung nach Maximierung der Entropie (das war ja der Ausgangspunkt der Ungleichung in (6.26)) gleichbedeutend damit ist, daß das System beim Übergang zum Gleichgewicht seine Freie Energie minimiert, was ja zu beweisen war.

Wenn nun aber nicht das Volumen konstant gehalten wird, sondern nur der Druck p, der auf die Flüssigkeiten in Abb. 6.2 wirkt, so kann das System also doch mechanische Arbeit leisten (beziehungsweise aufnehmen), indem es sein Volumen um ΔV vergrößert (beziehungsweise verkleinert). Wir spalten also die mechanische Arbeit auf in

$$\Delta W = p\Delta V + \Delta W^*\,, \tag{6.31}$$

wobei ΔW^* die sonstige mechanische Arbeit ist, die vom System geleistet werden könnte. Nehmen wir diese Aufspaltung in (6.29) vor, so ergibt sich daraus

$$-\Delta F - p\Delta V = -\Delta G \geq \Delta W^* , \tag{6.32}$$

mit der Freien Enthalpie $G = F + pV$. Ist also $\Delta W^* = 0$, wird also neben der Arbeit durch Volumenänderung bei konstantem Druck keine weitere mechanische Arbeit geleistet, so wird beim Übergang zum thermischen Gleichgewicht die Freie Enthalpie G minimiert (vergleiche auch Abschnitt 3.3).

Ganz analog könnte man nun auch daran denken, daß ein System nur mechanische Arbeit leisten kann, indem Teilchenzahlen ΔN_i modifiziert werden bei konstant gehaltenen Chemischen Potentialen μ_i. In diesem Fall würde also die geleistete mechanische Arbeit aufgespalten werden in

$$\Delta W = -\sum_i \mu_i \Delta N_i + \Delta W^* , \tag{6.33}$$

mit dem Ergebnis, daß in diesem Fall das Großkanonische Potential Λ mit

$$\Delta\Lambda = \Delta F - \sum_i \mu_i \Delta N_i \tag{6.34}$$

minimiert wird.

Was bedeuten diese Ergebnisse im Fall der Mischung oder Entmischung von zwei Flüssigkeiten? Wird das Volumen der Flüssigkeit konstant gehalten, so wird also die Phase realisiert, die die niedrigere Freie Energie $F = E - TS$ aufweist. Bei hohen Temperaturen, $T > T_{krit}$ ist sicher die Freie Energie der gemischten Phase niedriger, da diese ja eine höhere Entropie besitzt. Für $T < T_{krit}$ hingegen wird die Freie Energie der entmischten Phase niedriger sein, da ja hier die Innere Energie E niedriger ist. Bei der kritischen Temperatur $T = T_{krit}$ gilt dann

$$F_m - F_e = E_m - E_e - T_{krit} (S_m - S_e) = 0 , \tag{6.35}$$

wobei der Index m (beziehungsweise e) an den Größen Freie Energie, Energie und Entropie sich auf die Mischphase (besziehungsweise entmischte Phase) bezieht. Aus dieser Gleichung erhalten wir für die kritische Temperatur

$$T_{krit} = \frac{E_m - E_e}{S_m - S_e} = \frac{\delta E}{\delta S} . \tag{6.36}$$

Die Entropie berechnet sich aus der Zustandssumme Z nach (siehe 4.44)

$$S = \ln Z + \beta E$$

Die Zustandssumme enthält einen Faktor $V_\alpha^{N_\alpha}$ für N_α Teilchen im Teilvolumen V_α. In der entmischten Phase halten sich N_1 Moleküle im Teilvolumen V_1 und N_2 Moleküle im Teilvolumen V_2 auf, während in der gemischten Phase $N = N_1 + N_2$ Moleküle im Gesamtvolumen $V = V_1 + V_2$ sind. Damit ergibt sich

$$\delta S = \ln\left(V^N\right) - \ln\left(V_1^{N_1} V_2^{N_2}\right) + \frac{E_m - E_e}{T}$$

Nehmen wir an, daß die Teilchendichten der Flüssigkeiten identisch sind

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V}{N}$$

so ergibt sich daraus,

$$\begin{aligned}
\delta S &= \ln\left(\frac{[N_1+N_2]^{N_1+N_1}}{N_1^{N_1}N_2^{N_2}}\right) + \frac{\delta E}{T} \\
&= \ln\left(\frac{1^N}{x^{N_1}(1-x)^{N_2}}\right) + \frac{\delta E}{T} \\
&= -N_1 \ln x - N_2 \ln(1-x) + \frac{\delta E}{T}\,,
\end{aligned} \tag{6.37}$$

mit den Definitionen

$$x = \frac{N_1}{N}, \qquad (1-x) = \frac{N_2}{N} \quad \text{und} \quad \epsilon = \frac{\delta E}{N}$$

ergibt sich daraus

$$\frac{\delta S}{N} = -x\ln x - (1-x)\ln(1-x) + \frac{\epsilon}{T}\,. \tag{6.38}$$

Benutzt man diese Relation in (6.36) so ergibt sich für die kritische Temperatur

$$T_{krit} = \frac{\delta E/N}{\delta S/N} = \frac{\epsilon}{-x\ln x - (1-x)\ln(1-x) - \epsilon/T_{krit}}\,.$$

6.3 Reaktionsgleichgewicht: Massenwirkungsgesetz

Eine chemische Reaktion wie z.B. die Bildung von Wasser aus seinen atomaren Bestandteilen Wasserstoff und Sauerstoff

$$2\,H_2 \;+\; O_2 \Longleftrightarrow 2\,H_2O \tag{6.39}$$

kann prinzipiell immer in beide Richtungen ablaufen. Unter bestimmten Randbedingungen, etwa bei vorgegebenem Volumen oder Druck und einer bestimmten Temperatur wird sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen mit einer bestimmten Anzahl von Wasserstoffmolekülen $N(H_2)$, Sauerstoffmolekülen $N(O_2)$ und schließlich auch Wassermolekülen $N(H_2O)$. Auch hier gibt es wieder das Wechselspiel zwischen Energiegewinn einerseits (zwei Wassermoleküle haben eine niedrigere Energie als zwei Wasserstoff- und ein Sauerstoffmolekül) und der Entropie andererseits (die 3 Moleküle H_2 und O_2 auf der einen Seite der Reaktionsgleichung haben mehr Freiheitsgrade und damit tendenziell eine höhere Entropie als die 2 Moleküle H_2O). Zur Formulierung diese Gleichgewichts formuliert man die Reaktion (6.39) um in eine Reaktionsgleichung vom Typ

$$-2\,H_2 \;-\; O_2 \;+\; 2\,H_2O \;=\; 0\,. \tag{6.40}$$

Das **Massenwirkungsgesetz** besagt nun, daß

$$\frac{N^2(H_2O)}{N^2(H_2)N(O_2)} = K(T,V)\,. \tag{6.41}$$

Dabei bezeichnet $N(X_i)$ die Anzahl der Moleküle vom Typ X_i (oder aber auch die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit) und K ist eine Reaktionskonstante, die nur von der Temperatur und dem zur Verfügung stehenden Volumen abhängt. Allgemein formuliert schreibt man die chemische Reaktion analog zu (6.40) in eine Reaktionsgleichung

$$\sum_i b_i\,X_i = 0 \tag{6.42}$$

und formuliert dann das Massenwirkungsgesetz in der Form

$$\prod_i N^{b_i}(X_i) = K(T,V)\,. \tag{6.43}$$

Da in unserem Beispiel oben die Wasserstoffmoleküle ($X_i = H_2$) mit dem Gewicht $b_i = -2$ eingehen, tritt auch die Zahl $N(H_2)$ mit dem Exponent -2 in (6.41) auf.

Zum Beweis dieses Massenwirkungsgesetzes führen wir uns vor Augen, daß jede Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen den Reaktionspartnern dadurch, daß die chemische Reaktion in eine Richtung abläuft zur Folge hat, daß sich die Zahl der Moleküle verändert gemäß

$$dN(X_i) = b_i\,d\lambda \tag{6.44}$$

Damit ergibt sich für die Differentialform der Freien Energie mit den Chemischen Potentialen für die Molekülsorte X_i, μ_i

$$\begin{aligned} dF &= S\underbrace{dT}_{=0} - p\underbrace{dV}_{=0} + \sum_i \mu_i\,dN(X_i) \\ &= d\lambda \sum_i \mu_i\,b_i\,. \end{aligned} \tag{6.45}$$

Dabei wurde angenommen, daß Temperatur und Volumen konstant gehalten werden $dT = dV = 0$. Da die Freie Energie Energie im Reaktionsgleichgewicht ein Minimum annimmt, ist $dF = 0$ und daher

$$0 = \sum_i \mu_i \, b_i = \sum_i \frac{\partial F}{\partial N(X_i)} \frac{dN(X_i)}{d\lambda} \tag{6.46}$$

Um diese Gleichung auszuwerten berechnen wir die Freie Energie aus der Zustandssumme des Systems. Diese wird faktorisiert in Zustandssummen für die einzelnen Molekülsorten und kann geschrieben werden

$$Z = \prod_i Z_i = \prod_i \frac{\xi_i^{N(X_i)}}{N(X_i)!} \tag{6.47}$$

mit den Zustandssummen für ein Molekül vom Typ X_I

$$\xi_i = \sum_r \exp\left(-\beta \epsilon_r(i)\right) \ . \tag{6.48}$$

Die Freie Energie kann nach (4.45) direkt aus der Zustandssumme berechnet werden

$$\begin{aligned} F &= -T \ln Z = -T \left(\sum_i N(X_i) \ln \xi_i - \ln(N(X_i)!) \right) \\ &= -T \sum_i N(X_i) \left(\ln \xi_i - \ln N(X_i) + 1 \right) \ . \end{aligned} \tag{6.49}$$

Beim Übergang zur zweiten Zeile wurde $\ln N(X_i)!$ mit Hilfe der Stirlingschen Formel (4.50) angenähert. Damit können nun die Chemischen Potentiale berechnet werden als

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{\partial F}{\partial N(X_i)} = -T \ln \xi_i + T \ln N(X_i) + T N(X_i) \frac{1}{N(X_i)} - T \\ &= -T \ln \left(\frac{\xi_i}{N(X_i)} \right) \ . \end{aligned}$$

Setzt man dieses Ergebnis für μ_i in (6.46) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \sum_i \mu_i b_i &= 0 = T \sum_i b_i (-\ln \xi_i + \ln N(X_i)) \\ \sum_i \ln \left(N^{b_i}(X_i) \right) &= \sum_i \ln \left(x_i^{b_i} \right) \\ \prod_i N^{b_i}(X_i) &= \prod_i \xi_i^{b_i} = K(T, V) \end{aligned}$$

Die Zustandssummen für ein Molekül vom Typ i, ξ_i, hängen nicht von der Anzahl der Moleküle ab sondern allenfalls von T und V. Damit ergibt sich, daß die letzte Zeile eine Konstante $K(T, V)$ darstellt, womit das Massenwirkungsgesetz (6.43) bewiesen ist.

6.4 Zustandsgleichung eines realen Gases

In diesem Abschnitt soll am Beispiel der van der Waal'schen Zustandsgleichung für ein reales Gas der Phasenübergang zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas aufgezeigt werden. Solch ein Phasenübergang findet in der Regel unter der Randbedingung statt, daß der Druck, der von außen auf der Flüssigkeit, beziehungsweise dem Gas lastet, in einem Labor eben gerade der atmosphärische Druck, konstant gehalten wird. Zur Beantwortung der Frage, ob bei vorgegebenem Druck und Temperatur, die Substanz in der flüssigen oder in der gasförmigen Phase realisiert wird, müssen wir die Freie Enthalpie $G(T, p)$ berechnen und ermitteln für welcher der beiden Phasen die Freie Enthalpie sich im globalen Minimum befindet (siehe Diskussion im Abschnitt 6.2 um die Gleichung (6.32)).

Zunächst erinnern wir uns aber noch einmal an die Eigenschaften eines Idealen Gases. Auch hier können wir die Eigenschaften dadurch ermitteln, daß ein Minimum für die Freie Enthalpie eingenommen wird. Dazu zeigen wir, daß sich die Zustandsgleichung des Idealen Gas aus der Forderung ergibt, daß das System genau das Volumen einnimmt, bei dem G minimal ist. Die Freie Enthalpie kann ja aus der Zustandssumme Z berechnet werden durch

$$G = F + pV = -T \ln Z + pV$$

Setzt man hier die Zustandssumme des Idealen Gases aus (4.33) ein so ergibt sich aus der Forderung, daß G bezüglich einer Änderung des Volumens ein Extremum ist

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = p - TN \frac{\partial \ln V}{\partial V} = p - \frac{TN}{V} = 0 \tag{6.50}$$

gerade die Zustandsgleichung des Idealen Gases. Gleichzeitig können wir realisieren, daß G dabei wirklich einen minimalen Wert annimmt. Es gilt nämlich

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 G}{\partial V^2}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial V}\left(p - \frac{TN}{V}\right) \\
&= -\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{TN}{V}\right) \quad = \quad -\frac{\partial}{\partial V}\left(p(V)\right) \\
&= \frac{NT}{V^2} > 0
\end{aligned} \tag{6.51}$$

Die Freie Enthalpie des Idealen Gases liefert ein eindeutiges Minimum. Es gibt keine Konkurenz zwischen zwei verschiedenen Minima, also zwei verschiedenen Phasen des Systems. Der Grund hierfür ist, daß beim Idealen Gas jede Wechselwirkung zwischen den Atomen ignoriert wird, was ja zu der der sehr einfachen Form der Zustandssumme führte.

Zur Beschreibung eines realen Gases müsste man die Wechselwirkung zwischen den Atomen berücksichtigen. Wie wir aber bereits im Falle des Ferromagneten (Ising Modell) gesehen haben, führt jede Wechselwirkung zwischen den atomaren Konstituenten dazu, daß die Zustandssumme Z nicht mehr faktorisiert werden kann in ein Produkt der Zustandssummen der einzelnen Atome, womit eine Berechnung von Z praktisch unmöglich ist. Deshalb ist es sehr schwer über die Zustandssumme die Freie Enthalpie für ein reales Gas mikroskopisch zu berechnen. Man geht daher von der Zustandsgleichung des Idealen Gases aus und modifiziert diese so, daß rein phänomenologisch die Abweichungen eines realen Gases von der idealen Gasgleichung implementiert sind. Eine solche Modifikation

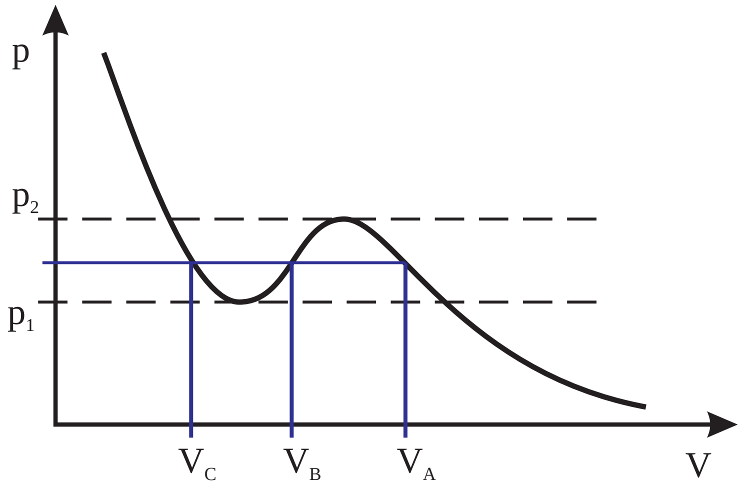


Abbildung 6.3: *Lösung der van der Waalschen Zustandsgleichung für ein reales Gas bei vorgegebener Temperatur. Die resultierende Funktion (6.53) gibt an, welches Volumen sich bei vorgegebenem Druck p einstellt.*

ergibt sich z.B. durch die Umwandlung der Zustandsgleichung des Idealen Gases in die sogenannte **van der Waalsche Zustandsgleichung** für ein reales Gas

$$\left(p + \underbrace{\frac{a}{V^2}}_{ii)}\right)\left(V - \underbrace{b}_{i)}\right) = NT \tag{6.52}$$

Im Vergleich zum Idealen Gas gibt es also hier zwei zusätzliche Terme, charakterisiert durch die Konstanten a und b, deren Bedeutung kurz erläutert werden soll:

i) Ist der Parameter $b > 0$, so ist das praktisch gleichbedeutend damit, daß dem idealen Gas nicht mehr das gesamte Volumen V zur Verfügung steht sondern eben nur noch das Volumen $V - b$. Man kann b also so interpretieren, daß die Atome nicht mehr als Punktteilchen verstanden werden sondern als Teilchen, die insgesamt ein Volumen b besetzen, das natürlich der Bewegungsfreiheit der anderen Atome entzogen ist. Dieser Parameter b repräsentiert also die Tatsache, daß das Potential zwischen zwei Atomen bei sehr kurzen Relativabständen so stark repulsiv ist, daß eine gegenseitige Durchdringung unmöglich wird.

ii) Ist die Konstante $a > 0$, so wirkt sich das genau so aus wie eine Vergrößerung des Druckes: die Atome werden also stärker zusammengehalten. Dies simuliert den Effekt einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den Atomen. Da dieser Beitrag mit $1/V^2$ skaliert, wird diese attraktive Wechselwirkung erst bei kleinen Volumina V wirksam. Dies ist aber gleichbedeutend damit, daß man durch diesen Term eine attraktive Wechselwirkung kurzer Reichweite zwischen den Atomen simuliert.

Löst man die van der Waalsche Zustandsgleichung nach dem Druck p auf

$$p = \frac{NT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \tag{6.53}$$

so erhält man also eine Funktion $p(T, V)$, die bei festgehaltener Temperatur angibt, welcher Druck bei vorgegebenem Volumen für das Gas resultiert, beziehungsweise welches Volumen sich bei vorgegebenem Druck einstellen sollte. Eine solche Funtkion $p(V)$ für eine bestimmte Temperatur T und bestimmte Werte für die Teilchenzahl N und die Parameter a und b ist in Abb. 6.3 dargestellt. Entsprechend dieser Figur können wir drei Bereiche unterscheiden:

$p < p_1$: Die Zustandsgleichung liefert in diesem Druckbereich ein eindeutiges Ergebnis für V. Da die Zustandsgleichung ja im idealen Fall aus der Bedingung, $\partial G/\partial V = 0$ gewonnen wird (siehe Gl.(6.50)) ist dies gleichbedeutend damit, daß die Freie Enthalpie als Funktion von V nur ein Extremum aufweist. Aus dem Kurvenverlauf $p(V)$ in Abb. 6.3 ist weiterhin klar, daß es sich bei diesem Extremum um ein Minimum handelt. Es gilt ja (siehe (6.51))

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial V^2}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial V}\left(p(V)\right) \quad > 0 \tag{6.54}$$

Diese Bedingung für ein Minimum in der Enthalpie ist auch anschaulich eine Bedingung für eine stabile Realisierung des Systems. Bedeutet sie doch, daß bei einer Verkleinerung des Volumens der Druck größer wird. Würde aber der Druck bei einer Verkleinerung des Volumens kleiner, so würde das zu einer Instabilität des Sytems führen: Eine kleine Volumenänderung hervorgerufen durch eine exterene Kraft führt ja dann zu einem reduzierten Gegendruck des Systems, was natürlich eine weitere Volumenreduktion schließlich also einen Kollaps des Systems zur Folge hätte.

In diesem Druckbereich erhalten wir eine Lösung mit einem großen Volumen. Für dieses große Volumen V kann man die Korrekturterme in der van der Waalschen Zustandsgleichung vernachlässigen

$$V \gg b \qquad \text{und} \qquad \frac{a}{V^2} \approx 0\,,$$

das System verhält sich also wie ein Gas

$p > p_2$ Auch in diesem Druckbereich gibt es nur eine Lösung der Zustandsgleichung: es gibt also ebenfalls nur ein Extremum für die Freie Enthalpie $G(V)$. Auch in diesem Fall handelt es sich um ein Minimum, da auch in diesem Druckbereich (6.54) gegeben ist. Das resultierende Volumen ist aber signifikant kleiner als in dem Druckbereich $p < p_1$. In diesem Fall sind die Korrekturterme zum Idealen Gas relevant: die Wechselwirkung zwischen den Atomen wird wichtig und wir indentifizieren diese Lösung deshalb mit der flüssigen Phase des Systems.

$p_1 < p < p_2$ In diesem Druckbereich gibt es drei Lösungen der Zustandsgleichung, die wir entsprechend der obigen Diskussion mit drei Extrema der Freien Enthalpie $G(V)$ verbinden. Zwei dieser Extrema sind Minima, da auch hier (6.54) gegeben ist. Bei der dritten Lösung handelt es sich hingegen um eine Maximum.

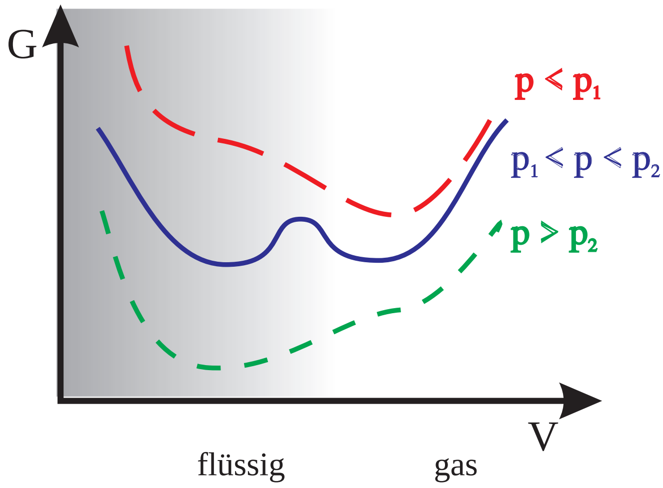


Abbildung 6.4: *Schematische Darstellung der Freien Enthalpie als Funktion von V für jeweils einen Druck aus den Druckbereichen $p < p_1$, $p_1 < p < p_2$ und $p_2 < p$ nach Abb. 6.3.*

Für jeweils einen Druck p aus den drei gerade diskutierten Druckbereiche ist in Abb. 6.4 die Funktion $G(V)$ schematisch dargestellt. Während für $p < p_1$ und $p > p_2$ jeweils nur ein Minimum in $G(V)$ auftritt, muß für den Zwischenbereich untersucht werden, welches der beiden Minima von G, $G(V_A)$ oder $G(V_C)$ das absolute Minimum darstellt. Dazu berechnen wir

$$G(V_A) - G(V_C) = \int_C^A dG = \int_C^A (-S\,dT + V\,dp)$$

wobei wir die Differentialform dG nach (3.37) in der kanonischen Darstellung eingesetzt haben. Berücksichtigt man nun, daß bei dem Weg von C bach A die Temperatur T konstant gehalten wird ($dT = 0$), ergibt sich

$$\begin{aligned} G(V_A) - G(V_C) &= \int_C^A V\,dp \quad = \int_C^A (d(pV) - p\,dV) \\ &= pV_A - pV_C - \int_C^A p(V)\,dV\,. \end{aligned} \tag{6.55}$$

Grafisch dargestellt entspricht der Beitrag $p(V_A - V_C)$ in dieser Gleichung der Fläche des Rechtecks in Abb. 6.5, die oben durch die Gerade $p = const$ abgeschlossen wird während links und rechts jeweils die Begrenzungen durch $V = V_C$ beziehungsweise $V = V_A$ gegeben ist. Das Integral $\int p\,dV$ entspricht der Fläche unter der Kurve $p(V)$ bei gleichen Begrenzungen an den Seiten. Das totale Ergebnis von (6.55) wird demnach durch die Differenz der beiden in Abb. 6.5 herausgegehobenen Flächen dargestellt.

Wenn der Druck p gerade den Wert $p = p_0$ annimmt, bei dem die Differenz dieser Flächen gerade identisch null ist, so haben wir den Grenzfall erreicht bei dem beide Minima in $G(V)$ gleichen Wert haben: $G(V_A) = G(V_C)$. Ist der Druck kleiner als dieser Wert p_0, so ist die rechte der beiden Flächen größer, was ja nach (6.55) bedeutet, daß $G(V_A) < G(V_C)$ ist. In diesem Fall $p < p_0$ wird also die gasfärmige Phase mit $V = V_A$ realisiert. Ist

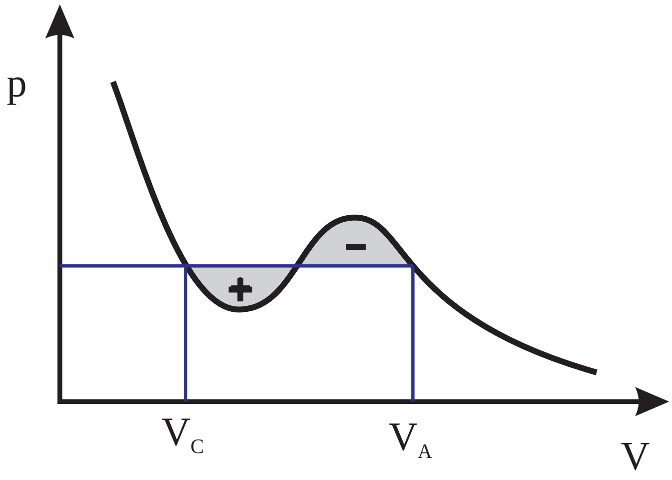


Abbildung 6.5: *Grafische Darstellung der Differenz $G(V_A) - G(V_C)$ in (6.55) durch Flächen: Maxwell Konstruktion zur Bestimmung des Druckes bei dem Phasenübergang stattfindet.*

andererseits $p > p_0$, so wird $G(V_A) > G(V_C)$ sein und entsprechend die flüssige Phase auftreten. Diese gerade beschriebene Konstruktion zur Bestimmung des Druckes $p_0(T)$, bei dem gerade bei der vorgegebenen Temperatur T der Phasenübergang "flüssig $\Leftrightarrow$ fest" stattfindet nennt man **Maxwell Konstruktion**.

Hält man nun für ein System aus wechselwirkenden Atomen die Temperatur konstant und setzt es unter einen kleinen äußeren Druck p, so wird es ein Gas bilden mit großem Volumen V. Wird der Druck p stetig erhöht, so wird das Volumen kontinuierlich abnehmen, das System bleibt aber im gasförmigen Zustand so lange der Druck unterhalb des Druckes $p_0(T)$, der durch die Maxwell Konstruktion bestimmt werden kann, liegt. Genau bei dem Druck p_0 koexistieren beide Phasen (vergleiche dazu auch die Diskussion im Abschnitt 3.6). Wächst der Druck schließlich über p_0 an, so bildet das System bei kleinem Volumen eine Flüssigkeit.

Bei dem Druck p_0 sind die Freien Enthalpien für die gasförmige und die flüssige Phase identisch:

$$G_{gas} = H_{gas} - TS_{gas} = H_{fl} - TS_{fl} = G_{fl} \tag{6.56}$$

Die Entropie der Flüssigkeit ist kleiner als die Energie des entsprechenden Gases, da ja in der flüssigen Phase wegen der Wechselwirkung der Atome eine Korrelation zwischen den Nachbaratomen und damit eine gewisse Nahordnung besteht, während in der Gasphase alle Atome sich unabhängig voneinander bewegen. Damit (6.56) erfüllt sein kann, muß dann natürlich die Enthalpie der Flüssigkeit H_{fl} niedriger sein als die Enthalpie des entsprechenden Gases H_{gas}: Es muß also eine Energiemenge, die sogenannte **Verdampfungsenthalpie** aufgebracht werden, um die Flüssigkeit in die Gasphase zu überführen.[1]

[1]Im täglichen Leben ist dies z.B. die Energie, die nötig ist um ein Menge Wasser bei 100 Grad Celsius zu verkochen, also ohne Erhöhung der Temperatur von der Flüssigkeit in die Dampfphase zu überführen.

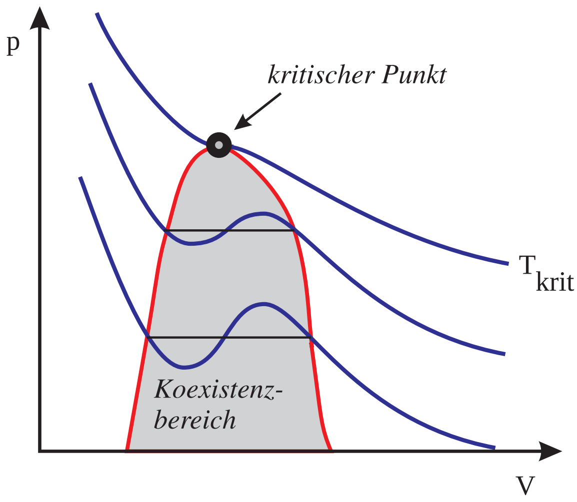


Abbildung 6.6: *Lösung der van der Waalschen Zustandsgleichung bei verschiedenen Temperaturen und der kritische Punkt.*

Diese Verdampfungsenthalpie berechnet sich aus

$$\begin{aligned} Q = H_{gas} - H_{fl} &= \int_{fl}^{gas} dH = \int_{fl}^{gas} \left(T\,dS + V \underbrace{dp}_{=0} \right) \\ &= T\left(S_{gas} - S_{fl}\right) \end{aligned} \tag{6.57}$$

Die innere Energie eines einatomigen van der Waals Gases berechnet sich (siehe Anhang C) zu

$$E_{vdW} = \frac{3}{2} NT - \frac{a}{V} \,.$$

Damit ist auch die Enthalpie $H = E + pV$ bekannt und die Verdampfungsenthalpie berechnet sich zu

$$\begin{aligned} Q &= \frac{-a}{V_{gas}} + p_0 V_{gas} + \frac{a}{V_{fl}} - p_0 V_{fl} \\ &\approx \frac{a}{V_{fl}} + p_0 V_{gas} \,. \end{aligned} \tag{6.58}$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile haben wir benutzt, daß $V_{gas} \gg V_{fl}$.

Die Lösung der van der Waalschen Zustandsgleichung $p(V)$ nach (6.53) ändert sich mit der Temperatur T wie es in Abb. 6.5 an Beispielen dargestellt ist. Bei einer gewissen Temperatur T_{krit} verschwindet der Druckbereich, in dem 3 Lösungen für das Volumen V bei vorgegebenem p gefunden werden können. Bei dieser kritischen Temperatur und oberhalb $T = T_{krit}$ treten keine getrennten Minima für die gasfürmige und die flüssige Phase auf. Bei diesen hohen Temperaturen exisitiert das Dystem nur noch in einer Phase. Den Endpunkt des Koexistenzbereiches in dem $p(V)$ Diagramm, bezeichnet man als den kritischen Punkt (siehe auch Abb. 6.5). Beispiele für die Temperatur, T_{krit}, den Druck

	T_{krit} [K]	p_{krit} [b]	pV/NT
Wasser	647	217.5	0.239
Sauerstoff	154	50.8	0.292
Wasserstoff	33.3	13	0.304
Helium, ^{4}He	5.3	2.26	0.308

Tabelle 6.1: *Temperatur und Druck des kritischen Punktes, so wie das Verhältnis (6.59) für verschiedene Materialien.*

p_{krit} und dem Verhältnis

$$\frac{p_{krit}V_{krit}}{NT_{krit}} \tag{6.59}$$

etwa für ein Mol verschiedener Substanzen sind in der Tabelle 6.1 aufgelistet. Daraus ersehen wir, daß sich z.B. fr die Temperatur des kritischen Punktes T_{krit} Werte ergeben, die sich um zwei Größenordnungen unterscheiden. Ähnliches gilt auch für den Druck. Das Verhältnis aus (6.59) ist jedoch nahezu unabhängig von dem betrachteten Material, hat also eine eher globale Bedeutung.

Bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur ändert sich das Volumen sprungartig, wenn man bei konstanter Temperatur den Druck kontinuierlich bis über den Druck des Phasenüberganges $p_0(T)$ erhöht. Das heißt, die isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{6.60}$$

divergiert am Phasenübergang. Ganz ähnlich erhöht sich das Volumen auch sprungartig, wenn man bei konstant gehaltenem Druck die Temperatur bis über die Temperatur des Phasenüberganges hinaus erhöht. Entsprechend divergiert also hier der isobare Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{6.61}$$

Wie setzt nun dieses divergente Verhalten ein, wenn man sich von Temperaturen oberhalb T_{krit} dem kritischen Punkt annähert. Dieses Verhalten parameterisiert man z.B. für die Kompressibilität in der Form

$$\kappa_T \sim \frac{1}{(T - T_{krit})^\gamma} \tag{6.62}$$

und bezeichnet γ als den **Kritischen Exponenten** für diese Annäherung an den Phasenübergang. Wir werden sehen, daß diese kritischen Exponenten charakteristisch sind für die verschiedenen Phasenübergänge und ihre Klassifizierung. An dieser Stelle soll der kritische Exponent für den Phasenübergang, der durch die van der Waals Zustandsgleichung beschrieben wird, berechnet werden.

Dazu berechnen wir zunächst einmal die Position des kritischen Punktes. Der kritische Punkt ist dadurch ausgezeichnet, daß bei der entsprechenden Temperatur die Zustandsgleichung $p(V)$ einen Satelpunkt aufweist, d.h.

$$\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0\,.$$

Für die van der Waalsche Zustandsgleichung (6.53) bedeutet dies

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial V} &= -\frac{NT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} &= 0 \\ \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} &= \frac{2NT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} &= 0 \end{aligned} \tag{6.63}$$

Addiert man diese beiden Gleichungen so ergibt sich

$$\frac{2a}{V^3}\left(1 - \frac{3}{V}\right) = \frac{NT}{(V-b)^2}\left(1 - \frac{2}{V-b}\right).$$

Die Vorfaktoren vor den Klammerausdrücken sind wegen der ersten der Gleichungen (6.63) identisch, es ergibt sich also

$$\left(1 - \frac{3}{V}\right) = \left(1 - \frac{2}{V-b}\right).$$

Daraus ergibt sich direkt:

$$V_{krit} = 3b\,. \tag{6.64}$$

Setzt man diese Ergebnis in die erste Gleichung von (6.63) ein

$$\frac{2a}{27b^3} - \frac{NT}{4b^2} = 0$$

so ergibt sich

$$T_{krit} = \frac{8a}{27Nb}\,. \tag{6.65}$$

Setzt man die so erhaltenen Werte für T_{krit} und V_{krit} in die Zustandsgleichung (6.53) ein, so erhält man auch

$$p_{krit} = \frac{a}{27b^2}\,. \tag{6.66}$$

Aus den Beziehungen (6.64) - (6.66) ergibt sich für den Quotienten (6.59)

$$\frac{p_{krit}V_{krit}}{NT_{krit}} = \frac{3}{8} = 0.375 \tag{6.67}$$

Dieser theoretische Wert für den kritischen Punkt der van der Waalschen Zustandsgleichung liegt etwas höher als die experimentellen Werte, die in Tabelle 6.1 aufgeführt sind. Das van der Waals Modell liefert aber soch eine recht gut Näherung für diesen wichtigen Quotienten, wenn man berücksichtigt, wie einfach dieses Modell ist.

Als nächsten Schritt führen wir nun die dimensionslosen Größen

$$\hat{p} = \frac{p - p_{krit}}{p_{krit}}\,, \quad \hat{v} = \frac{V - V_{krit}}{V_{krit}}\,, \quad \hat{t} = \frac{T - T_{krit}}{T_{krit}} \tag{6.68}$$

ein und erhalten dafür aus der Zustandsgleichung (6.59) die Beziehung

$$\begin{aligned} \hat{p} &= -1 + \frac{4(\hat{t}+1)}{1 + \frac{3}{2}\hat{v}} - \frac{3}{1 + 2\hat{v} + \hat{v}^2} \\ &\approx 4\hat{t} - 6\hat{t}\hat{v}\,. \end{aligned} \tag{6.69}$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile wurden die Ausdrücke entwickelt nach Potenzen von $\hat{t}$ unf $\hat{v}$, also in der Nähe des kritischen Punktes. Daraus ergibt sich nun

$$\begin{aligned} \hat{v} &= \frac{4\hat{t}-\hat{p}}{6\hat{t}} \qquad \text{und} \\ \frac{\partial \hat{v}}{\partial \hat{p}} &= -\frac{1}{6\hat{t}} \sim \frac{1}{T-T_{krit}} \end{aligned} \tag{6.70}$$

Der kritische Exponent für die Kompressibilität (siehe (6.60) und (6.62)) ist also für das van der Waals Gas: $\gamma = 1$.

6.5 Phasenübergänge

In der Tabelle 6.2 sind verschiedene Beispiele für Systeme mit Phasenübergängen aufgelistet. In jedem Fall können wir eine Phase mit großer und mit kleinerer Entropie S unterscheiden. Außerdem ist ein Phasenübergang dadurch charakterisiert, daß ein für den Phasenübergang charakteristischer **Ordnungsparameter** seinen Wert radikal ändert. In vielen Fällen nimmt dieser Ordnungsparameter in einer Phase den Wert $\Psi = 0$ an, während er in der anderen Phase von Null verschieden ist. Wir wollen zunächst die verschiedenen Beispiele in Tabelle 6.2 etwas genauer vorstellen.

- Als klassisches Beispiel für einen Phasenübergang, das uns allen geläufig ist, haben wir den Phasenübergang zwischen einer chemischen Substanz als Flüssigkeit und als Gas aufgelistet. Dieses Beispiel wurde ja auch bereits im Abschnitt 6.4 mit dem van der Waals Modell diskutiert. In diesem Beispiel ist das Gas, in dem sich alle Atome oder Moleküle der Substanz vollkommen unabhängig voneinander bewegen, die Phase mit der größeren Zahl der Freiheitsgrade und damit auch mit der tendenziell größeren Entropie. In der flüssigen Phase bilden Moleküle, die nahe beieinander sind, ein korreliertes Subsystem, bei dem die Bewegungsfreiheitsgrade der einzelnen Atome eingeschränkt sind. Dadurch wird natürlich auch die Entropie reduziert. (Daneben tritt natürlich häufig auch noch der Phasenübergang flüssig $\Leftrightarrow$ fest auf. In der festen Phase sind die Bewegungsfreiheitsgrade der Atome dann vollständig eingefroren.) Ordnungsparameter ist in diesem Beispiel das Volumen V beziehungsweise die Teilchendichte $\rho = N/V$. Bei der Kondensation des Gases zur Flüssigkeit reduziert sich ja das Volumen sprungartig.

- Das zweite Beispiel ist der Magnetismus, den wir ja bereits im Abschnitt 5.1 und folgenden ausführlich diskutiert haben. In diesem Fall ist die paramagnetische Phase, bei der sich alle Elementarmagneten unabhängig voneinander orientieren, die Phase mit der größeren Entropie. Die ferromagnetische Phase, bei der sich die Spins von Nachbaratomen parallel zueinander einstellen, ist die Phase mit niedrigerer Entropie. Der charakteristische Ordnungsparameter ist die Magnetisierung M, die ja in dem Fall daß kein externes Magnetfeld anliegt, für den Paramagneten identisch Null ist, aber unterhalb der Curie-Temperatur, also in der ferromagnetischen Phase, von Null verschieden ist.

	S groß	S klein	Ordnungsp. Ψ
Gas - Flüssigk.	Gas	Flüssigkeit	Dicht ρ
Magnetismus	Paramagnet	Ferromagnet	Magnetisierung M
elektr. Leitf.	Normalleit.	Supraleitung	Gap Δ
Suprafluidität	normal	suprafluid	Anteil an suprafluid.
Hadronische Materie	Quark - Gluon	Hadronen	Farb-Polarisation

Tabelle 6.2: *Beispiele für Phasenübergänge. Aufgelistet sind jeweils die Phase mit größerer Entropie S, die Phase mit niedriger Entropie und der Ordnungsparameter*

- Die Leitfähigkeit eines Metalls ist durch die Beweglichkeit der Elektronen bestimmt. In einem normalleitenden Material werden die durch ein anliegendes elektrisches Feld beschleunigten Elektronen immer wieder inealstisch am Gitterrumpf des Materials gestreut. Sie verlieren Energie, was sich im elektrischen Widerstand des Materials äußert. Diese Energie wird umgesetzt in Wärme, das Material wird aufgeheizt. In einem Supraleiter verbinden sich die Elektronen zu Paaren und gewinnen dabei jeweils eine Paarungsenergie von der Größe Δ, dem Gap Parameter. Eine inelastische Streuung eines Elektrons am Gitter kann nur dann erfolgen, wenn dieses Paar aufgebrochen wird, also wenigstens die Paarungsenergie aufgebracht wird. Da dies aber praktisch durch die Streuung am Gitter nicht möglich ist, bewegen sich die Elektronenpaare ohne Energieverlust, der elektrische Widerstand verschwindet. In diesem Fall hat der normalleitende Zustand, bei dem sich die Elektronen unabhängig voneinander bewegen eine größere Entropie als der supraleitende Zustand, bei dem die Elektronen ja zu Paaren verknüpft sind. Die Paarungsenergie, der Gap Parameter Δ, der im Normalleiter Null ist, kann als Ordnungsparameter angesehen werden.

- Bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt tritt atomares Helium, genauer ^{4}He, nicht nur als normale Flüssigkeit auf, sondern zeigt daneben noch ein zweite flüssige Phase, die sogenannte suprafluide Phase (siehe Abb. 3.11). Dieser Phasenübergang ist charakteristisch für das Isotop ^{4}He, also dem bosonischen Helium mit dem Kernspin $I = 0$. Für das fermionische Helium Isotop ^{3}He mit Spin 1/2 ist die Phasenstruktur bei niedrigen Temperaturen noch komplizierter. Deshalb liegt es auch nahe diese suprafluide Phase als Übergang zur Bose Einstein Kondensation des flüssigen Heliums zu interpretieren (nähere Diskussion siehe Abschnitt Bose Einstein Kondensation im Kapitel Quantengase). Bei dieser Bose Einstein Kondensation belegt ein makroskopischer Anteil der Atome das gleiche niederenergetischste Einteilchen Niveau des Systems. Entsprechend ist auch die Entropie der suprafluiden Phase niedriger als die der normalen Flüssigkeit. Ornungsparameter ist in diesem Beispiel die Dichte der Atome im Bose Einstein Zustand.

- Als letztes Beispiel sei der Phasenübergang zwischen normaler hadronischer Materie und dem Quark Gluon Plasma angeführt. Hadronen sind aufgebaut aus den elementaren Bausteinen der stark wechselwirkenden Materie, den Quarks. Diese Quarks existieren jeweils in drei unterschiedlichen Ladungen, man sagt in drei verschiedenen Farben der starken Wechselwirkung. In der uns bekannten Welt treten Quarks immer gebündelt zu farblosen Hadronen auf. Deshalb gibt es einerseits die Baryonen, wie Protonen und Neutronen, bei denen sich die drei unterschiedlichen Farben der Quarks zu einem farblosen Objekt zusammenfügen. Die andere Form der Hadronen, die Mesonen, bestehen aus einem Quark und einem Antiquark, wobei sich Farbe und entsprechende Antifarbe zu einem farblosen Objekt addieren. In unserer "normalen" Welt gibt es keine einzelnen freien Quarks, sodaß die Welt überall farblos beziehungsweise weiß ist. Man spekuliert nun, daß bei sehr hohen Drücken und/oder Temperaturen die Hadronen zu einem Quark Gluon Plasma zusammengequetscht sein könnten. Die Gluonen vermitteln die starke Wechselwirkung und sind ebenfalls farbig. Solche hohen Drücke und Temperaturen könnten im Innern von kollabierten Sternen (Neutronensternen) oder in der ersten Millisekunde des Urknalls gegeben

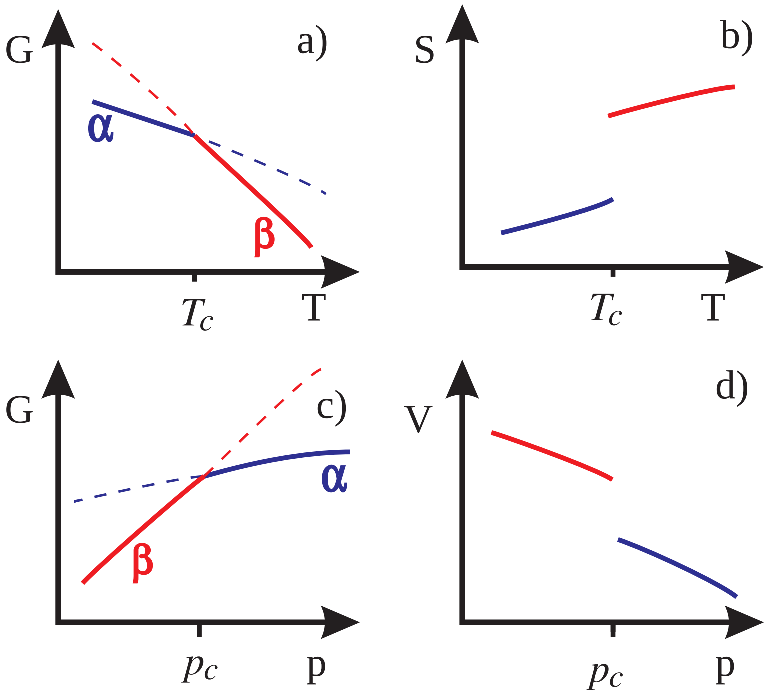


Abbildung 6.7: *Schematische Darstellung der Freien Enthalpie G als Funktion von Druck und Temperatur bei verschiedenen Phasen, soowie die daraus resultierenden Entropien und Volumina. Siehe Diskussion im Text.*

sein. Auch versucht man solche Bedingungen in zentralen hochenergetischen Zusammenstößen von schweren Atomkernen zu erzeugen.

In diesem Fall sind die freien Quarks und Gluonen des Quark-Gluon Plasmas die Phase hoher Entropie, während die normale hadronische Phase eine niedrigere Entropie besitzt. Als Ordnungsparameter für diesen Phasenübergang eignet sich die Polarisierbarkeit oder die Dieelektrizitätskonstante bezogen auf die Farbladungen, das sind die Größen, die in der Quantenchromodynamik in Analogie zu den Größen der Elektrodynamik definiert sind.

6.5.1 Klassifikation der Phasenübergänge

In all den hier diskutierten Fällen gibt es also zwei Phasen, α und β, mit unterschiedlichen Ausdrücken für die Freie Enthalpie $G_\alpha(T,p)$ und $G_\beta(T,p)$. Wir benutzen hier die Nomenklatur wie bei einem gasartigen System mit dem Druck p als externen Parameter. Für andere Systeme ist natürlich der Parameter für die mechanische Wechselwirkung mit der Umgebung unter Umständen ein anderer. Schematisch ist die Temperaturabhängigkeit dieser beiden Funktion G_α und G_β im Teil a der Abb. 6.7 skizziert: Bei Temperaturen unterhalb der Temperatur T_c ist die Freie Enthalpie der Phase α niedriger, oberhalb die der Phase β. Die Werte für die Freie Enthalpie der Phase, die bei vorgegebener Temperatur realisiert wird, ist mit einer durchgezogenen Linie dargestellt, die der anderen Phase mit einer gestrichelten Linie. Genau bei der Temperatur des Phasenübergangs gilt natürlich

$$G_\alpha(T_c) = G_\beta(T_c) \tag{6.71}$$

Aus der Freien Enthalpie kann man mit (3.39) die zugehörigen Entropien berechnen:

$$S_\alpha = -\left(\frac{\partial G_\alpha}{\partial T}\right)_p \quad \textit{und} \quad S_\beta = -\left(\frac{\partial G_\beta}{\partial T}\right)_p . \tag{6.72}$$

Die entsprechenden Ergebnisse sind im Teil b der Abb. 6.7 für die bei der jeweiligen Temperatur realisierten Phase dargestellt. Es ist klar, daß die Entropie genau bei $T = T_c$ einen Sprung macht von den Werten, die für die Phase α niedrigerer Entropie bei tieferen Temperaturen gültig sind zu den Werten von der Phase hoher Entropie bei hohen Temperaturen. Das bedeutet aber auch, daß zum Vollzug des Phasenübergangs $\alpha \Rightarrow \beta$ die latente Wärme

$$\Delta Q = T_c\,(S_\beta - S_\alpha) \tag{6.73}$$

aufgebracht werden muß. Diese latente Wärme muss man ja z.B. aufbringen, wenn man einen Liter Wasser bei T_c gleich 100 Grad Celsius zu Wasserdampf verkocht. Auch dazu ist eine Energiezufuhr nötig, ohne daß sich die Temperatur erhöht. Bei der Temperatur T_c wird aber damit eine endliche Wärmemenge ΔQ benötigt, um die Temperatur des Systems infinitesimal zu erhöhen. Dies ist gleichbedeutend damit, daß die spezifische Wärme

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \infty \tag{6.74}$$

bei dieser Temperatur divergiert.

Ein ganz entsprechendes Verhalten beobachtet man auch, wenn man die Freie Enthalpie G als Funktion des Druckes betrachtet (siehe Teil c der Abb. 6.7). In diesem Fall ergibt sich bei dem Druck des Phasenüberganges p_c ein Sprung im Volumen, das sich ja nach (3.39) berechnet

$$V_\alpha = \left(\frac{\partial G_\alpha}{\partial p}\right)_T . \tag{6.75}$$

Dieser Sprung im Volumen führt wiederum dazu, daß bei der Zweiten Ableitung von G nach p beziehungsweise bei der Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T \tag{6.76}$$

eine Divergenz bei $p = p_c$ auftritt. Ein Phasenübergang so wie wir ihn gerade beschrieben haben mit den Eigenschaften

$$\begin{array}{cl} G & \text{stetig} \\ \dfrac{\partial G}{\partial T},\quad \dfrac{\partial G}{\partial p} & \text{unstetig} \end{array} \tag{6.77}$$

nennt man einen **Phasenübergang erster Ordnung**.

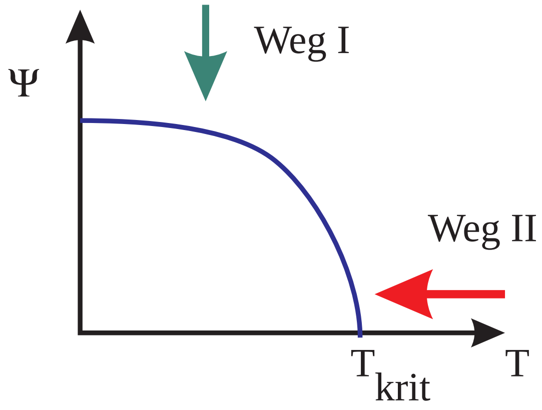


Abbildung 6.8: *Diskontinuität des Ordnungsparameters* Ψ *am Phasenübergang als Funktion der Temperatur*

Man kann sich nun auch Systeme vorstellen, bei denen die Freien Enthalpien G und auch die ersten Ableitungen von G nach der Temperatur beziehungsweise dem Druck stetig sind, dafür aber die zweiten Ableitungen bei einer Temperatur T_c beziehungsweise einem Druck p_c einen Sprung machen, also eine Unstetigkeit aufweisen, was etwa bedeutet

$$\left(\frac{\partial^2 G_\alpha}{\partial T^2}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 G_\beta}{\partial T^2}\right)_p \tag{6.78}$$

In diesem Fall würde also die spezifische Wärme C_p bei der Temperatur T_c einen Sprung aufweisen und ganz entsprechend für die zweite Ableitung von G nach p auch die Kompressibilität κ_T. Dies würde man dann als einen **Phasenübergang zweiter Ordnung** bezeichnen.

Diese Klassifikation von Phasenübergängen bezeichnet man als **Ehrenfest Klassifikation**. Allgemein ist also in dieser Ehrenfest Klassifikation ein Phasenübergang der Ordnung m dadurch charakterisiert, daß die Freie Enthalpie G und auch die Ableitungen von G nach T bis zu Ordnung $(m-1)$ genau so wie die Ableitungen von G nach p bis zu Ordnung $(m-1)$ überall stetig sind, die Ableitungen

$$\frac{\partial^m G}{\partial T^m} \quad \text{und} \quad \frac{\partial^m G}{\partial p^m} \tag{6.79}$$

aber an wenigstens einer Stelle unstetig sind.

Diese Klassifikation von Phasenübergängen nach dem Ehrenfestschen Schema ist mathematisch sehr klar, aber für die Klassifikation von beobachteten Systemen in dieser mathematischen Strenge nicht sehr brauchbar. Betrachten wir z.B. den Phasenübergang Gas - Flüssigkeit, so wie er z.B. durch die van der Waalsche Zustandsgleichung beschrieben wird. Bei der Diskussion im Abschnitt 6.4 haben wir gesehen, daß der Ordnungsparameter Ψ, d.h. die Dichte oder das Volumen einen Sprung macht, wenn man von der Gasphase in die flüssige Phase übergeht. Wir haben also so wie in Abb. 6.8 dargestellt bei einer Temperatur T einen Wert für diesen Sprung im Ordnungsparameter ΔV oder auch $\Delta\rho$. Da V

einer ersten Ableitung von G nach p entspricht, ist dies typisch für einen Phasenübergang erster Ordnung. Erhöht man nun die Temperatur, so wird dieser Sprung im Ordnungsparameter kleiner und verschwindet schließlich ganz, wenn man zur kritischen Temperatur T_{krit} gelangt (siehe auch Abb. 6.8). Vollzieht man also eine Änderung der Parameter entlang des Weges I in dieser Abbildung, so beobachtet man einen Phasenübergang erster Ordnung, aus der Sicht des Weges II zeigt das gleiche System aber einen Phasenübergang zweiter Ordnung.

Eine ganz entsprechende Diskussion ergibt sich auch, wenn man magnetische Systeme betrachtet mit dem Ordnungsparameter Ψ gleich der Magnetisierung bei verschwindendem externen Feld H und das Ferromagnetische System aufheizt bis zur Curie Temperatur. Auch in diesem Fall ergibt sich eine der Abb. 6.8 ganz entsprechende Skizze.

Da die Ehrenfest Klassifikation also nicht sehr hilfreich ist, wendet man häufig eine **Empirische Klassifikation** an. Die Phasenübergänge erster Ordnung nach dieser empirischen Klassifikation entsprechen den oben dargestellten Phasenübergängen erster Ordnung. Insbesondere zeigen sie die folgenden Eigenschaften:

1. Bei der Temperatur des Phasenüberganges zeigt die Entropie als Funktion der Temperatur eine Diskontinuität.

2. Mit dieser Diskontinuität der Entropie ist natürlich nach (6.73) auch eine latente Wärme verknüpft, also eine Energie, die beim Übergang von der einen Phase in die andere aufgebracht werden muß, ohne daß sich die Temperatur erhöht.

3. Damit ergibt sich natürlich auch eine Divergenz des spezifischen Wärmekoeffizienten C_p bei diesem Übergang (siehe (6.74)).

4. Wie man z.B. aus dem Teilbild a) der Abb. 6.7 sehen kann existiert die Phase hoher Entropie (β) auch bei Temperaturen unterhalb des Phasenübergangs, sozusagen als ein lokales Minimum. Bei einer raschen Abkühlung des Systems über die Temperatur T_c hinaus, kann das System unter Umständen in der Hochenergiephase bleiben, z.B. ein Gas bleibt als unterkühltes Gas existent. Entsprechend sind auch Vorgänge beobabachtbar bei denen die Phase α überhitzt über T_c hinaus erhalten bleibt.

5. Diskontinuitäten findet man auch bei der Ableitung des Thermodynamischen Potentials nach den anderen Systemparametern. Auch daraus resultieren Divergenzen in Größen wie z.B. die Kompressibilität

6. Diese Diskontinuitäten können klein werden, wenn man sich dem Phasenübergang in der Nähe der kritischen Temperatur nähert, der Grenztemperatur oberhalb der kein Phasenübergang mehr beobachtet wird.

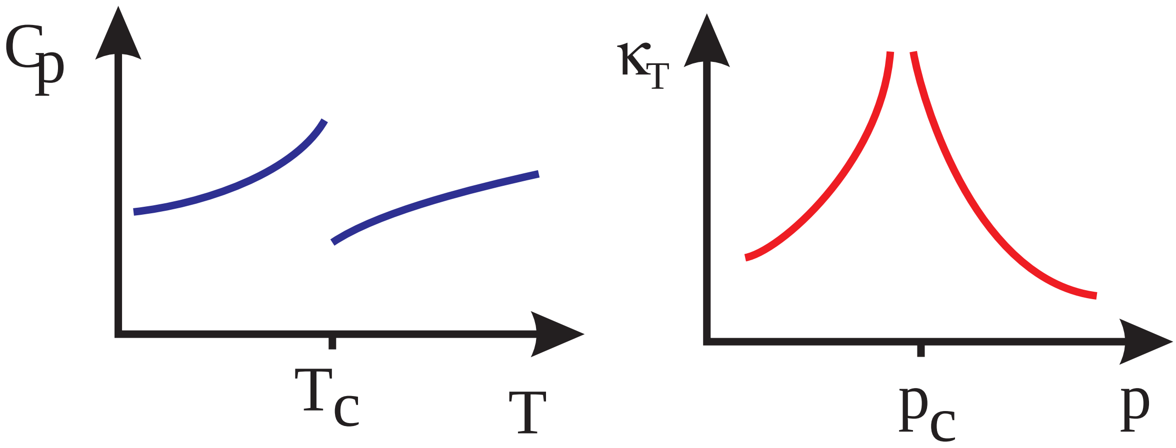


Abbildung 6.9: *Verhalten von C_p als Funktion von T und der Kompressibilität κ_T als Funktion von T bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung.*

Andererseits gilt für einen Phasenübergang zweiter Ordnung:

1. Die Freie Enthalpie ist als Funktion der Temperatur auch bei der Temperatur des Phasenübergangs stetig differenzierbar

2. Es gibt also in der Entropie keinen Sprung bei $T = T_c$ und damit natürlich auch keine latente Wärme am Phasenübergang.

3. Der Koeffizient der spezifischen Wärme C_p divergiert nicht, sondern macht bei $T = T_c$ einen Sprung (siehe Teilbild a) von Abb. 6.9)

4. Es gibt keine zwei unabhängigen Funktionen $G_\alpha(T)$ und $G_\beta(T)$ wie im Teilbild a) der Abb. 6.7 sondern eine Funktion (stetig differenzierbar). Damit entfällt auch die Möglichkeit der Überhitzung oder Unterkühlung.

5. Unterhalb der Temperatur des kritischen Punktes treten aber auch beim Phasenübergang zweiter Ordnung Sprünge im Ordnungsparameter als Funktion der zugehörigen generalisierten Kraft auf (also z.B. im Volumen als Funktion des Drucks). Damit verbunden sind dannn Singularitäten in den Zweiten Ableitungen von G nach diesen Kontrollparametern, also z.B. bei der Kompressibilität als Funktion vom Druck wie im Teilbild b) der Abb. 6.9 skizziert.

6.5.2 Kritische Fluktuationen

Wir wollen nun den Fall betrachten, daß der Wert des Ordnungsparameters Ψ ortsabhängig ist. Es gibt also eine Dichteverteilung $\psi(\vec{r})$ für diesen Ordnungsparameter mit

$$\Psi = \int d^3r \, \psi(\vec{r}) \, . \tag{6.80}$$

Als Beispiel können wir z.B. $\psi(\vec{r})$ mit der Magnetisierungsdichte identifizieren, sodaß Ψ die totale Magnetisierung des Systems bezeichnet. Für solche ortsabhängigen Größen kann man eine Korrelationsfunktion definieren

$$g(\vec{r},\vec{r}\,') := \langle\psi(\vec{r})\psi(\vec{r}\,')\rangle - \langle\psi(\vec{r})\rangle\langle\psi(\vec{r}\,')\rangle\,, \tag{6.81}$$

wobei das Symbol $\langle a\rangle$ für die statistische Mittelung der Größe a steht. Stellt sich der Mittelwert von ψ and der Stelle $\vec{r}$ vollständig unabhängig vom Mittelwert an der Stelle $\vec{r}\,'$ ein, so ist der Mittelwert des Produktes gleich dem Produkt der Mittelwerte

$$\langle\psi(\vec{r})\psi(\vec{r}\,')\rangle = \langle\psi(\vec{r})\rangle\langle\psi(\vec{r}\,')\rangle$$

und der Wert der Korrelationsfunktion $g(\vec{r},\vec{r}\,')$ identisch null. Dies ist z.B. der Fall in einem Paramagneten, bei denen ja jede Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Atome vernachlässigt wird und die Atome unabhäng voneinander ihr magnetisches Moment orientieren. Andererseits gibt es bei einem Ferromagneten eine Wechselwirkung zwischen Nachbaratomen, die eine parallele Ausbildung der Spins bevorzugt. In diesem Fall ist also die Wahrscheinlichkeit groß, das der Spin eines Nachbaratoms an der Stelle $\vec{r}\,'$ die gleiche Orientierung hat wie der Spin des Atoms bei $\vec{r}$. Damit ist also das Produkt der Spinorientierungen, $\langle\psi(\vec{r})\psi(\vec{r}\,')\rangle$, im Mittel positiv, auch wenn der Mittelwert für die einzelnen Atome $\langle\psi(\vec{r})\rangle$ identisch null ist. In diesem Fall von atomaren Konstituenten, die miteinader wechselwirken, die also korreliert sind, ist der Wert der Korrelationsfunktion g von Null verschieden. Da die Wechselwirkung eine kurze Reichweite hat, im Fall des Ising Modells z.B. nur zwischen nächsten Nachbarn angenommen wird, wird diese Korrelation verschwinden, wenn der Abstand groß wird. Man parameterisiert deshalb häufig

$$g(\vec{r},\vec{r}\,') \sim \frac{\exp\left(-\frac{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}{\xi}\right)}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\,, \tag{6.82}$$

und bezeichnet den Parameter ξ als Korrelationslänge. Für $\xi \to \infty$ fällt die Korrelationsfunktion sehr langsam proportional zum inversen Abstand ab, während im Grenzfall $\xi \to 0$ die Korrelation bereits für nächste Nachbarn verschwindet.

Zur weiteren Betrachtung der Korrelationsfunktion wollen wir konkret ein magnetisches System betrachten, das durch eine Hamiltonfunktion wie z.B. des Ising Modells (5.56) beschrieben wird. Beim Ferromagneten, also bei magnetischen Systemen unterhalb der kritischen Temperatur der Curie Temperatur, divergiert die Suszebtibilität

$$\chi_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \tag{6.83}$$

da ja z.B. bei einem externen Magnetfeld $H = 0$ die Magnetisierung M einen endlichen Wert annimmt und diese Magnetisierung beim Anlegen eines kleinen Magnetfeldes in der Richtung, die entgegengesetzt zu M ist in eine Magnetisierung der anderen Richtung springt. Zur Berechnung der Magnetisierung und der Suszeptibilität benötigt man die Zustandssumme

$$Z = \sum_{\{S\}}\exp\left[-\beta\left(2\kappa\sum_{<i,j>}S_iS_j - \mu_B H_{ext}\sum_i S_i\right)\right]\,, \tag{6.84}$$

wobei die Summation $\{S\}$ die Summe über alle Spinkonfigurationen bezeichnet. Daraus ergibt sich die Magnetisierung zu

$$\begin{aligned} M &= \frac{\mu_B}{Z}\sum_{\{S\}}\left(\sum_i S_i\right)\exp\left[-\beta\left(2\kappa\sum_{<i,j>}S_iS_j-\mu_B H_{ext}\sum_i S_i\right)\right] \\ &= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial H}\ln Z\,. \end{aligned} \tag{6.85}$$

Betrachtet man die erste Zeile und berechnet daraus gemäß (6.83) die Suszebtibilität, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \chi_T &= \frac{\beta\mu_B^2}{VZ}\sum_{\{S\}}\left(\sum_{i,j} S_iS_j\right)\exp\left[-\beta\left(2\kappa\sum_{<i,j>}S_iS_j-\mu_B H_{ext}\sum_i S_i\right)\right] \\ &= \frac{\beta\mu_B^2}{VZ}\sum_{i,j}g(i,j) \end{aligned} \tag{6.86}$$

mit $g(i,j)$ der Korrelationsfunktion (da bei $H=0$ der unkorrelierte Mittelwert für den Spin verschwindet). Die einzelnen Summanden $g(i,j)$ sind endlich. Damit die Suszebtibilität divergieren also unendlich groß werden kann, muß also gelten

a) Die Zahl der Summanden in der zweiten Zeile von (6.86) muß unendlich sein. Dies bedeutet, daß man, streng genommen, einen wirklichen Phasenübergang nur im thermodynamischen Limes also für unendlich viele atomare Konstituenten findet.

b) Außerdem muß natürlich auch die in (6.82) definierte Korrelationslänge ξ in der ferromagnetischen Phase unendlich groß werden.

6.5.3 Kritische Exponenten

Bereits bei der Diskussion des van der Waals Gases im Abschnitt 6.4 haben wir das Verhalten der Kompressibilität in der Nähe des kritischen Punktes durch einen kritischen Exponenten charakterisiert. Wir wollen die Diskussion an dieser Stelle noch einmal aufgreifen und ein wenig verallgemeinern. Dazu führen wir wie in (6.67) eine dimensionslose temperaturartige Größe

$$\hat{t} = \frac{T-T_{krit}}{T_{krit}} \tag{6.87}$$

ein, wobei T_{krit} die Temperatur des kritischen Punktes ist. Sei außerdem $X(\hat{t})$ eine Observable wie die Kompressibilität, die Wärmekapazität, oder etwa auch die Suszebtibilität eines magnetischen Systems. Nehmen wir einmal an, daß man die Größe $X(\hat{t})$ in der Nähe des kritischen Punktes durch ein Potenzverhalten parameterisieren kann in der Form

$$X(\hat{t}) = \alpha\hat{t}^{\gamma}\,.$$

Für negative Werte von γ dem kritischen Exponenten divergiert also X in der Nähe des kritischen Punktes und dieses Divergenzverhalten wird durch den Exponenten γ charakterisiert. Ist man nicht in der Lage das Potenzverhalten explizit anzugeben oder versucht

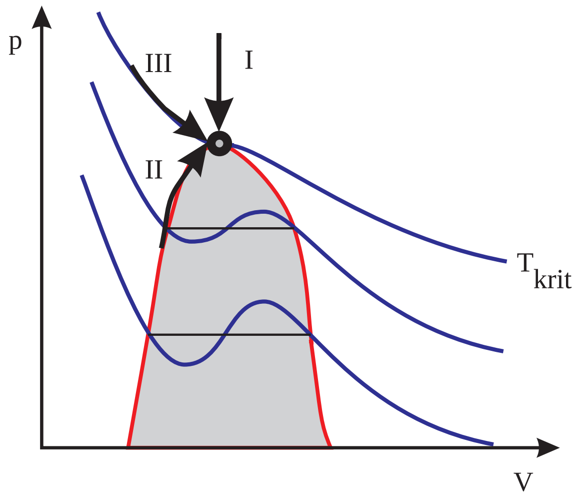


Abbildung 6.10: *p(V) für van der Waalschen Zustandsgleichung und Wege zum kritischen Punkt.*

man experimentelle Daten zu analysieren, so kann man die Definition des kritischen Exponenten verallgemeinern durch

$$\begin{aligned}\gamma &= \lim_{\hat{t}\to 0\,\hat{t}>0} \frac{\ln|X(\hat{t})|}{\ln \hat{t}} \\ \gamma' &= \lim_{\hat{t}\to 0\,\hat{t}<0} \frac{\ln|X(\hat{t})|}{\ln(-\hat{t})}\end{aligned} \tag{6.88}$$

Dabei kommt bereits zum Ausdruck daß der kritische Exponent, γ oder γ', davon abhängt, wie man sich dem Kritischen Punkt annähert. Betrachten wir dazu noch einmal das $p(V)$ Diagramm eines realen Gases in Abb. 6.10 (vergleiche Abb. 6.6). Will man nun z.B. die Kompressibilität berechnen, so kann man den Grenzübergang zum Kritischen Punkt, je nach dem ob man sich von positiven Werten für $\hat{t}$ oder von negativen Werten für $\hat{t}$ dem Grenzfall nähert, über den Weg I oder den Weg II zum kritischen Punkt gelangen. Es ergibt sich also

$$\kappa_T \sim \begin{cases} \hat{t}^{-|\gamma|} & \text{für Weg I} \\ (-\hat{t})^{-|\gamma'|} & \text{für Weg II} \end{cases}$$

Ganz entsprechend kann man auch die spezifischen Wärmen C_V charakterisieren durch kritische Exponenten

$$C_V \sim \begin{cases} \hat{t}^{-|\alpha|} & \text{für Weg I} \\ (-\hat{t})^{-|\alpha'|} & \text{für Weg II} \end{cases}$$

Entlang der Isotherme bei $T = T_{krit}$ kann man andererseits einen kritischen Exponenten δ definieren für

$$p - p_{krit} \sim \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_{krit}}\right)^{\delta} \qquad \text{für Weg III}\,.$$

6.6 Landau Ginzburg Theorie

Die sogenannte Landau - Ginzburg Theorie ist das Standardmodell zur Beschreibung von Phasenübergängen zweiter Ordnung. In der allgemeinen Form nimmt man an, daß der Ordnungsparameter Ψ über eine Dichteverteilung $\psi(\vec{r})$ definiert wird mit

$$\begin{aligned}\Psi &= \int d^3r\,\psi(\vec{r}) \\ &\underbrace{=}_{\psi=\text{konst.}} \psi V\,.\end{aligned} \tag{6.89}$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile haben wir angenommen, daß die Dichte ψ unabhängig von $\vec{r}$ ist. Ein Beispiel für $\psi(\vec{r})$ ist etwa die Magnetisierungsdichte und Ψ steht dann für die Magnetisierung des gesamten Systems. Die Freie Enthalpie unseres Systems soll von der Temperatur und der Parameterverteilung $\psi(\vec{r})$ abhängen und kann ebenfalls als ein Integral über die Enthalpiedichte g geschrieben werden

$$\begin{aligned}G(T,\psi(\vec{r})) &= \int d^3r\,g(T,\psi(\vec{r})) \\ &= \int d^3r\left[g_0(\vec{r}) - h(\vec{r})\psi(\vec{r}) + a(T)\psi^2 + b(T)\psi^4 + c(T)\left(\vec{\nabla}\psi\right)^2\right].\end{aligned} \tag{6.90}$$

In der zweiten Zeile wurde dazu bereits eine spezielle Parameterisierung angenommen. In diese Parameterisierung gehen ein: ein Beitrag g_0, der nicht vom Ordnungsparameter abhängt. Ein Beitrag proportional zu ψ. Die Funktion $h(\vec{r})$ entspricht der zum Parameter ψ konjugierten Kraft. Ist also etwa ψ die Magnetisierungsdichte, so entspricht h dem Magnetfeld. Ist andereseits Ψ das Volumen, so entspricht h dem Druck. Dieser lineare Term hängt vom Vorzeichen von ψ ab. Dies kann relevant sein, wenn wir ψ mit der Magnetisierungsdichte identifizieren, die parallel oder antiparallel zum Magnetfeld h orientiert sein kann, was mit einem entsprechenden Vorzeichenwechsel in G verbunden ist. Die weiteren Terme in (6.90) enthalten gerade Potenzen von ψ beziehungsweise $\vec{\nabla}\psi$. Diese stehen ja für die Wechselwirkung der atomaren Komponenten des Systems, für die ja keine Vorzugsrichtung, beziehungsweise Vorzeichen von ψ, ausgezeichnet ist.

Wir wollen zunächst den Spezialfall der Landau - Ginzburg Theorie betrachten, bei dem ψ und h konstant also unabhängig vom Ort sind. In diesem Fall, der häufig auch als Landau Theorie bezeichnet wird, ist natürlich $\vec{\nabla}\psi = 0$ und (6.90) vereinfacht sich mit (6.89) zu

$$G(T,\Psi) = G(T,\Psi=0) - h\Psi + \frac{a}{V}\Psi^2 + \frac{b}{V^3}\Psi^4\,. \tag{6.91}$$

Wir wollen zunächst weiter annehmen, daß kein externes Feld anliegt, also $h = 0$, und suchen nach Modell-Parametern a und b, so daß sich für den Ordnungsparameter ergibt

$$\Psi = \begin{cases} = 0\,, & \text{für } T > T_c \\ \neq 0\,, & \text{für } T < T_c\,. \end{cases} \tag{6.92}$$

Diese Werte für die Ordnungsparameter müssen sich daraus ergeben, daß die Freie Enthalpie $G(T,\Psi)$ bei vorgegebener Temperatur T gerade das totale Minimum bei den geforderten Werten für Ψ aufweist. Vereinfacht gesagt soll also $G(\Psi)$ für Temperaturen oberhalb

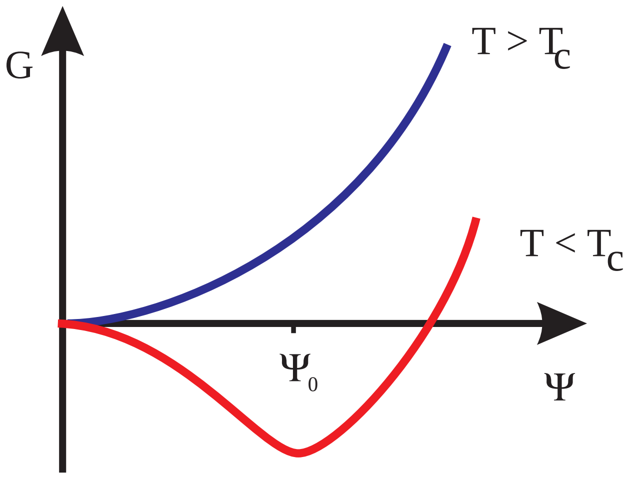


Abbildung 6.11: *Schematische Darstellung der Freien Enthalpie im Landau Modell.*

T_c das Minimum bei $\Psi = 0$ aufweisen, während für Temperaturen unterhalb T_c die Freie Enthalpie ein Minimum bei $\Psi \neq 0$ aufweist, so wie das in Abb. 6.11 dargestellt ist.

Die Bedingungen für ein Minimum in der Funktion $G(\Psi)$ von (6.91) sind

$$\frac{\partial G}{\partial \Psi} = \frac{2a}{V}\Psi + \frac{4b}{V^3}\Psi^3 = 0\,, \tag{6.93}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \Psi^2} = \frac{2a}{V} + \frac{12b}{V^3}\Psi^2 > 0\,. \tag{6.94}$$

Für $T > T_c$ soll $\Psi = 0$ sein und es ergibt sich also aus (6.94)

$$a > 0 \qquad \text{für} \quad T > T_c \tag{6.95}$$

Für $T < T_c$ soll das Minimum bei einem Wert Ψ_0 liegen, der von 0 verschieden ist. Wir können also in diesem Fall (6.93) durch diesen Wert Ψ_0 dividieren und es ergibt sich

$$\Psi_0 = \sqrt{-\frac{aV^2}{2b}}\,. \tag{6.96}$$

Setzt man diesen Wert in (6.94) ein, so ergibt sich

$$a < 0 \qquad \text{für} \quad T < T_c\,. \tag{6.97}$$

Aus der Forderung, daß Ψ_0 reell sein soll erhält man daraus mit (6.96) die Bedingung, daß b positiv ist. Diese Bedingung für b zusammen mit den Forderungen (6.95) und (6.97) lassen sich einfach dadurch erfüllen, daß man für b eine positive Konstante unabhängig von der Temperatur T wählt und für die Temperaturabhängigkeit von a annimmt

$$a(T) = a_0\,(T - T_c) \qquad \text{mit } a_0 > 0, \text{ konstant}$$

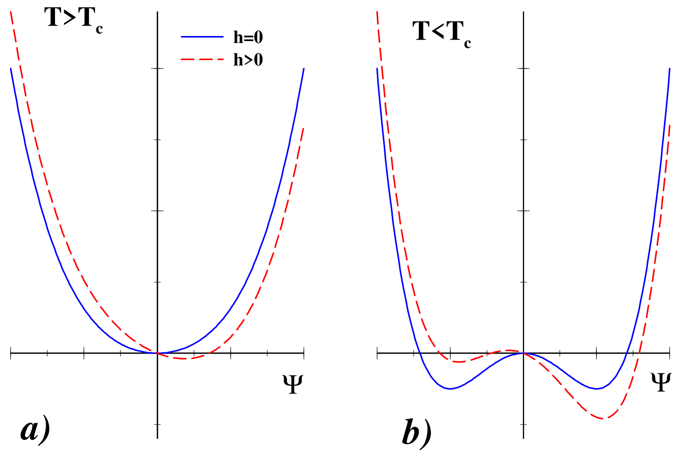


Abbildung 6.12: *Schematische Darstellung der Freien Enthalpie nach (6.98) für $T > T_c$ im Teilbild a) und $T < T_c$ im Teilbild b.*

Damit ergibt sich für die Freie Enthalpie der Landau Theorie

$$G(T,\Psi) = G_0(T) - h\Psi + \frac{a_0}{V}\left(T - T_c\right)\Psi^2 + \frac{b}{V^3}\Psi^4\,. \tag{6.98}$$

In der Abb. 6.12 ist diese Freie Enthalpie als Funktion von Ψ dargestellt: im Teilbild a) für $T > T_c$ und in b) für $T < T_c$, jeweils für $h = 0$ und $h > 0$. Man sieht natürlich sofort, daß diese Funktion die Anforderungen der schematischen Abbildung (6.11) erfüllt.

Wir betrachten zunächst einmal den Fall $h = 0$, also kein externer Druck oder Magnetfeld oder was auch immer die zu Ψ konjugierte Kraft im betrachteten Fall ist. Bei jeder Temperatur nimmt der Ordnungsparameter den Wert Ψ_0 an, bei dem G minimal ist. Mit (6.96) erhält man also

$$\Psi_0 = \begin{cases} = 0\,, & \text{für } T > T_c \\ \sqrt{\frac{a_0 V^2 (T_c - T)}{2b}}\,, & \text{für } T < T_c \end{cases} \tag{6.99}$$

ein Verhalten, daß genau dem der Abb. 6.8 entspricht. Für den Wert der Freien Enthalpie im thermischen Gleichgewicht, wenn also Ψ den für die Temperatur T entsprechenden Wert Ψ_0 annimmt, erhält man durch Einsetzen von $\Psi = \Psi_0$ in (6.98)

$$G(T,\Psi_0) = G_0(T) + \begin{cases} 0\,, & \text{für } T \geq T_c \\ -\frac{-a_0^2 V (T - T_c)^2}{4b}\,, & \text{für } T \leq T_c \end{cases}\,. \tag{6.100}$$

Damit kann man nun den Koeffizienten der spezifischen Wärme c_h, also bei Festhalten des Parameters $h = 0$, berechnen zu

$$\begin{aligned} c_h &= \frac{C_h}{V} = \frac{T}{V}\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{T}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \\ &= -\frac{T}{V}\frac{\partial^2 G_0}{\partial T^2} + \begin{cases} 0\,, & \text{für } T \geq T_c \\ \frac{T}{V}\frac{a_0^2}{2b}V\,, & \text{für } T < T_c \end{cases} \end{aligned} \tag{6.101}$$

Dieser Koeffizient c_h zeigt bei der Temperatur T_c eine Diskontinuität (also einen Sprung und keine Divergenz), wie man das ja für einen Phasenübergang zweiter Ordnung erwartet (vergleiche Abb. 6.8a).

Als nächstes stellt sich die Frage, wie sich der Ordnungsparameter Ψ in der Landau Theorie bei der kritischen Temperatur T_c verändert, wenn man eine kleine externe generalisierte Kraft h zuläßt. Wir gehen davon aus, daß eine infinitesimal kleine Kraft h zu einer entsprechend kleinen Modifikation im Ordnungsparameter Ψ führt

$$\Psi = \Psi_0 + \delta\Psi\,. \tag{6.102}$$

Die Bestimmung von Ψ erfogt wieder aus der Bedingung, daß G für diesen Wert von Ψ minimal sein muss (vergleiche Abb. 6.12 für $h > 0$). Daraus ergibt sich also:

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\partial G}{\partial \Psi} &= -h + \frac{2a_0}{V}(T-T_c)\Psi + \frac{4b}{V^3}\Psi^3 \qquad (6.103)\\ &= -h + \underbrace{\frac{2a_0}{V}(T-T_c)\Psi_0 + \frac{4b}{V^3}\Psi_0^3}_{=0} + \frac{2a_0}{V}(T-T_c)\delta\Psi + \frac{4b}{V^3}3\Psi_0^2\delta\Psi \end{aligned}$$

Beim Übergang zur zweiten Zeile wurde hier der Ansatz (6.102) für Ψ eingesetzt und alle Terme von zweiter oder dritter Ordnung in $\delta\Psi$ vernachlässigt. Außerdem führt die Minimumbedingung für Ψ_0 bei $h = 0$ zu der explizit dargestellten 0. Aus dieser Gleichung kann man nun die Änderung von Ψ mit h bestimmen zu

$$\begin{aligned} \frac{\delta\Psi}{h} &= \frac{1}{\frac{2a_0}{V}(T-T_c) + \frac{12b}{V^3}\Psi_0^2} \\ &= \begin{cases} \frac{V}{2a_0(T-T_c)}\,, & \text{für } T > T_c \\ \frac{V}{4a_0(T_c-T)}\,, & \text{für } T < T_c \end{cases} \end{aligned} \tag{6.104}$$

In der zweiten Zeile wurden die entsprechenden Ergebnisse für Ψ_0 aus (6.99) eingesetzt. Im konkreten Fall entspricht diese Änderung von Ψ mit h z.B. der Suszebtibilität (in magnetischen Systemen mit $\Psi = M$ der Magnetisierung und h dem externen Magnetfeld) oder der Kompressibilität (beim Übergang Gas - Flüssigkeit mit h dem Druck als externe Kraft). Damit erfüllt (6.104) gerade das Verhalten wie es in Abb. 6.8b für einen Phasenübergang zweiter Ordnung skizziert ist. Wir könen außerdem aus (6.104) ablesen, daß der kritische Exponent für die entsprechende Observable $\gamma = -1$ ist.

Zum Abschluß dieses Kapitels sei noch kurz auf die Erweiterung der Landau Theorie zur Landau - Ginzburg Theorie eingegangen. Erweitert man die Parametrisierung der Freien Enthalpie von (6.98) auf ortsabhängige Ordnungsparameterdichten $\psi(\vec{r})$ so ergibt sich in Anlehnung an (6.90)

$$\begin{aligned} G(T,\psi(\vec{r})) &= \int d^3r\,\left[g_0(\vec{r}) - h(\vec{r})\psi(\vec{r}) + a_0(T-T_c)\psi^2 + b\psi^4 + c\left(\vec{\nabla}\psi\right)^2\right] \\ &= G_0 + \int d^3r\,g\left(\vec{\nabla}\psi, \psi(\vec{r})\vec{r}\right)\,. \end{aligned} \tag{6.105}$$

Das Problem, eine Funktion $\psi(\vec{r})$ zu finden, sodaß die Freie Enthalpie $G(T,\psi(\vec{r}))$ minimal ist, kann man vergleichen mit dem Hamiltonschen Variationsprinzip der Klassischen Mechanik: Finde für die generalisierte Koordinate eine Funktion $q(t)$, für die

$$\int dt\,L\left(\frac{dq}{dt}, q(t), t\right)$$

minimal ist. Dies führt zu den Lagrange Bewegungsgleichungen zweiter Art

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial dq/dt} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0$$

Analog dazu führt das Variationsproblem für die Freie Enthalpie aus (6.105) zu der Bestimmungsgleichung

$$\sum_{i=1}^{3} \frac{d}{dx_i}\frac{\partial g}{\partial d\psi/dx_i} - \frac{\partial g}{\partial \psi} = 0\,, \tag{6.106}$$

wobei die Variablen x_i für die karthesischen Koordinaten des Orstvektors $\vec{r}$ stehen. Setzt man in diese Gleichung die Parametrisierung von g aus (6.105) ein, so ergibt sich die Differentialgleichung

$$2c\sum_{i=1}^{3} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + h(\vec{r}) - 2a_0(T - T_c)\psi(\vec{r}) - 4b\psi^3(\vec{r})\,. \tag{6.107}$$

Wenn wir nun annehmen, daß die Ortsabhängigkeit des Ordnungsparameters ψ durch eine ortsabhängige kleine Störung der Form

$$h(\vec{r}) = h_k \exp\left(i\vec{k}\vec{r}\right)\,, \tag{6.108}$$

generiert wird, so erwartet man eine Störung des Ordnungsparamters in der Form

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0 + \delta\psi_k \exp\left(i\vec{k}\vec{r}\right)\,. \tag{6.109}$$

Setzt man diesen Ansatz in die Differentialgleichung (6.107) ein und entwickelt die resultierende Gleichung nach den Korrekturtermen $\delta\psi$ ganz analog zu den Rechenschritten, die zu (6.104) geführt haben, so ergibt sich für

$$\begin{aligned} \frac{\delta\Psi_k}{h_k} &= \begin{cases} \frac{1}{2ck^2+2a_0(T-T_c)}\,, & \text{für } T > T_c \\ \frac{1}{2ck^2+4a_0(T_c-T)}\,, & \text{für } T < T_c \end{cases} \\ &= \frac{\chi_0(T)}{1 + k^2\xi^2(T)} \end{aligned} \tag{6.110}$$

mit

$$\xi(T) = \begin{cases} \sqrt{\frac{c}{a_0(T-T_c)}}\,, & \text{für } T > T_c \\ \sqrt{\frac{c}{2a_0(T_c-T)}}\,, & \text{für } T < T_c \end{cases} \tag{6.111}$$

Ist nun die Störung eine Überlagerung von ebenen Wellen der Form (6.108) in der Gestalt, daß die gesamte Störung lokal also in Form einer δ Funktion dargestellt werden kann

$$h(\vec{r}) = h_0\delta(\vec{r}) = \frac{h_0}{(2\pi)^3}\int d^3k\, \exp\left(i\vec{k}\vec{r}\right)$$

so wird die Störung von der Form

$$\begin{aligned} \delta\psi(\vec{r}) &= \int d^3k\, \delta\psi_k \exp\left(i\vec{k}\vec{r}\right) \\ &= \frac{h_0\chi_0(T)}{(2\pi)^3}\int d^3k\, \frac{\exp\left(i\vec{k}\vec{r}\right)}{1 + k^2\xi^2(T)} \\ &\sim \frac{\exp\left(-\frac{r}{\xi(T)}\right)}{r}\,, \end{aligned} \tag{6.112}$$

sein. Diese Abschätzung zeigt also, daß eine lokale Störung, etwa in Form einer elektromagnetischen Welle, die am Ort $r = 0$ auftrifft, zu einer Fluktuation des Ordnugsparameters um diese Störstelle führt, die mit einer Korrelationslänge $\xi(T)$ (vergleiche (6.112) mit (6.82)) abfällt. Für Temperaturen in der Nähe der kritischen Temperatur, $T \to T_c$, divergiert diese Korrelationslänge (siehe (6.111)), der Ordnungsparameter fluktuiert also in einem großen Bereich um den Gleichgewichtswert Ψ_0. Man spricht hier von **Kritischer Opaleszenz**. Dies kann sich so äußern, daß Materialien in der Nähe des kritischen Punktes elektromagnetische Wellen besonders stark absorbieren.

Kapitel 7

Quantenstatistik Idealer Gase

7.1 Verteilungen

Bisher haben wir uns im Wesentlichen auf die Beschreibung von Systemen der klassischen Physik beschränkt. Effekte der Quantenmechanik wurden nur in der Form berücksichtigt, daß Einteilchenenergien oder auch die Spinprojektion für die atomaren Spins und die damit verknüpften magnetischen Momente nur diskrete Werte annehmen konnten. Außerdem haben wir bei der Diskussion der Zustandssumme des Idealen Gases im Abschnitt 4.3 pauschal berücksichtigt, daß atomare Teilchen, die der Quantenmechanik gehorchen, häufig ununterscheidbar sind. Diese Diskussion soll nun in diesem Kapitel erweitert werden auf die Diskussion von quantenmechanischen Vielteilchensystemen. Dabei wollen wir uns auf solche Systeme beschränken, bei denen die Wechselwirkung zwischen den Konstituenten vernachlässigt werden kann, sodaß bei einer klassischen Beschreibung die Zustandssumme faktorisieren würde in ein Produkt der Zustandssummen für die einzelnen Konstituenten. Deshalb lautet der Titel dieses Kapitels auch *Quantenstatistik Idealer Gase*.

Als Ausgangspunkt erinnern wir uns noch einmal an die **Gibb'sche** oder auch **Kanonische Verteilung** aus Abschnitt 4.1. Dabei betrachtet man ja ein makroskopisches System oder ein Körper, der in thermischen Kontakt zu einem Wärmebad der Temperatur T steht. Die Wahrscheinlichkeit diesen Körper in einem Zustand der Energie E_n vorzufinden ist dann gegeben durch

$$W_n = \frac{1}{Z}\exp\left(-E_n/T\right)$$

Dabei ist der Normierungsfaktor durch die Zustandssumme Z definiert als

$$Z := \sum_n \exp\left(-E_n/T\right)$$

mit einer Summe über alle Zustände, die das System oder der Körper annehmen kann.

Als Spezialfall dieser Kanonischen Verteilung kann man sich nun ein System aus N Atomen in einem Wärmebad vorstellen. Damit die entsprechende klassische **Boltzmann-Verteilung** oder auch **Maxwell-Boltzmann- Verteilung** angewandt werden kann, sei zunächst einmal angenommen, daß die Atome unterscheidbar sind. Dies ist natürlich nur dann der Fall, wenn die Teilchendichte des Systems so gering ist, daß die Bereiche, in denen die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Atome von null verschieden ist, nicht überlappen. Nur so kann man die einzelnen Atome identifizieren. Sind diese Bereiche nicht mehr separiert, so werden die Atome ununterscheidbar. Gibt es keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen, so faktorisiert die Zustandssume der N Atome Z in ein Produkt von Einteilchenzustandssummen (siehe Absch. 4.3)

$$Z = \xi^N$$

mit

$$\xi = \sum_n \exp\left(-\varepsilon_n/T\right) \tag{7.1}$$

und ε_n den möglichen Energien der einzelnen Atome. Diese Annahme von nicht unterscheidbaren Teilchen führt bei realen Gassen zum *Gibb'schen Pardoxon*. Danach wäre das Herausnehmen einer Trennwand zwischen zwei Teilen eines Gases mit identischem Druck und Temperatur ein irreversibler Prozess (siehe Diskussion im Absch. 4.3), was natürlich im Widerspruch zu unserer Erfahrung steht. Dieses Paradoxon konnten wir dadurch auflösen, daß wir die Atome als ununterscheidbar betrachteten und dies in der Zustandssumme dadurch berücksichtigten, daß wir die Zustandssumme der unterscheidbaren Teilchen durch die Zahl der Permutationen zwischen diesen Teilchen dividierten

$$Z = \frac{\xi^N}{N!} \tag{7.2}$$

Was bedeutet es aber nun genau, wenn wir davon sprechen, daß wir zwei oder mehrere Teilchen betrachten, die ununterscheidbar sind. Zunächst einmal bedeutet *ununterscheidbar* natürlich, daß es keine experimentelle Observable gibt, die verschiedene Eigenwerte für diese Teilchen liefert. Insbesondere ist also auch der Hamiltonoperator für die beiden Teilchen identisch. Sei nun dieser Hamiltonoperator für jeweils ein Teilchen gegeben und seien die Lösungen der stationären Schrödingergleichung

$$\hat{h}\varphi_\alpha(\vec{r}) = \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(\vec{r}) \tag{7.3}$$

Gibt es keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen, so ist der Gesamt - Hamiltonoperator $\hat{H}$ gleich der Summe dieser Einteilchenoperatoren $\hat{h}$ und die Produktwellenfunktionen

$$\Psi_{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_\alpha(\vec{r}_1)\varphi_\beta(\vec{r}_2) \tag{7.4}$$

sind Lösungen der stationären Schrödingergleichung für das Zwei - Teilchensystem

$$\hat{H}\Psi_{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left(\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta\right)\Psi_{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\,. \tag{7.5}$$

Dabei haben wir immer unterschieden zwischen den Ortsvektoren $\vec{r}_i$ für die Teilchen $i = 1$ und $i = 2$. Sind die Teilchen nicht unterscheidbar, so muß natürlich für die Wahrscheinlichkeitsdichte gelten

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi^*(\vec{r}_2, \vec{r}_1)\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \rho(\vec{r}_2, \vec{r}_1)\,. \tag{7.6}$$

Diese Symmetrieeigenschaft impliziert, daß die Wellenfunktionen Eigenfunktionen zum Veratuschungsoperator $\hat{P}$ sein müssen mit

$$\hat{P}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = e^{i\eta}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\,, \tag{7.7}$$

also einem Eigenwert $e^{i\eta}$ vom Betrag 1. Da außerdem doppeltes Vertauschen, Anwenden von $\hat{P}^2$, wieder den Ausgangszustand liefert

$$\hat{P}^2\Psi(\vec{r_1},\vec{r_2}) = e^{2i\eta}\Psi(\vec{r_1},\vec{r_2}) = \Psi(\vec{r_1},\vec{r_2})$$

muß dieser Eigenwert $e^{i\eta} = \pm 1$ sein. Man kann nun zeigen, daß diese Eigenschaft, die Wellenfunktion von ununterscheidbaren Teilchen ändert sich beim Austausch von zwei Teilchen gerade durch eine Phase $e^{i\eta} = \pm 1$ global gilt, d.h. für alle Teilchen von diesem Typ im gesamten Universum. Man unterscheidet deshalb die verschiedenen atomaren Teilchen nach dieser Phase in

$$e^{i\eta} = \begin{cases} +1\,, & \text{Bosonen} \\ -1\,, & \text{Fermionen} \end{cases} \tag{7.8}$$

Außerdem kann man zeigen, daß die Teilchen mit der Phase $e^{i\eta} = +1$, also die Bosonen, all die Teilchen sind, die einen ganzzahligen Spin besitzen, wie z.B. die Mesonen, Atome mit gerader Anzahl von Protonen und Neutronen (Helium 4, ^{4}He) und auch die Photonen. Andererseits sind Fermionen all die Teilchen mit halbzahligem Spin, wie z.B. Protonen, Elektronen, und Atome wie das Helium Isotop mit einem Kern aus 2 Protonen und einem Neutron, ^{3}He.

Die Produktwellenfunktion $\Psi_{\alpha\beta}$ aus (7.4) war ja Lösung der stationären Schrödinger Gleichung für 2 Teilchen (7.5) erfüllt aber nicht die Symmetriebedingung (7.7) und ist deshalb für die Beschreibung von ununterscheidbaren Teilchen nicht zu gebrauchen. Andererseits ist aber auch die Produktwellenfunktion

$$\Psi_{\beta\alpha}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \varphi_\beta(\vec{r}_1)\varphi_\alpha(\vec{r}_2)$$

Eigenfunktion zu $\hat{H}$ mit dem gleichen Eigenwert wie $\Psi_{\alpha\beta}$ in (7.5). Damit ist auch jede Linearkombination dieser beiden Lösungen eine Lösung der Schrödingergleichung. Insbesondere ist

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\varphi_\alpha(\vec{r}_1)\varphi_\beta(\vec{r}_2) + \varphi_\beta(\vec{r}_1)\varphi_\alpha(\vec{r}_2)\right\} \tag{7.9}$$

eine solche Lösung, die gleichzeitig die Symmetriebedingung für Bosonen erfüllt (symmetrisch gegenüber Teilchenvertauschung), während die "richtige" Wellenfunktion für Fermionen antisymmetrisch ist und die Gestalt

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\varphi_\alpha(\vec{r}_1)\varphi_\beta(\vec{r}_2) - \varphi_\beta(\vec{r}_1)\varphi_\alpha(\vec{r}_2)\right\} \tag{7.10}$$

besitzt. Aus diesem Ergebnis kann man nun auch sofort das **Pauli Prinzip** ablesen. Besetzen nämlich zwei ununterscheidbare Fermionen den gleichen Einteilchenzustand α so ist die antisymmertrische Wellenfunktion ((7.10) mit $\alpha = \beta$) identisch null, dieser Zustand ist nicht existent, er ist *Pauli verboten*.

Was bedeuten diese Ergebnisse für die statistische Behandlung? Wir wollen das an einem sehr einfachen Beispiel erläutern mit 2 Teilchen, die sich in Einteilchenzuständen α, β und γ befinden können. Sind diese beiden Teilchen unterscheidbar, bezeichnen wir sie also mit A und B, so ergeben sich die in der folgenden Tabelle aufgelisteten 9 unterschiedlichen Konfigurationen der Maxwell - Boltzmann Verteilung:

α	β	γ	n_α	n_β	n_γ
AB	–	–	2	0	0
A	B	–	1	1	0
A	–	B	1	0	1
B	A	–	1	1	0
–	AB	–	0	2	0
–	A	B	0	1	1
B	–	A	1	0	1
–	B	A	0	1	1
–	–	AB	0	0	2

Tabelle 7.1: *Maxwell - Boltzmann Verteilung*

In der rechten Hälfte der Tabelle sind zusätzlich die Besetzungszahlen n_i angegeben, also wie viele Teilchen sich im Zustand i befinden. Für Bosonen, ununterscheidbar deshalb setzen wir $A = B$, sind die zweite und die vierte Konfiguration in dieser Tabelle identisch, es sollte also nur eine aufgeführt werden. Deshalb reduziert sich im Fall von 2 Bosonen in diesen 3 Zuständen die Zahl der verschiedenen Konfigurationen auf 6, nämlich die der **Bose - Einstein Statistik**

α	β	γ	n_α	n_β	n_γ
AA	–	–	2	0	0
A	A	–	1	1	0
A	–	A	1	0	1
–	AA	–	0	2	0
–	A	A	0	1	1
–	–	AA	0	0	2

Tabelle 7.2: *Bose - Einstein Statistik*

Handelt es sich bei den ununterscheidbaren Teilchen um Fermionen, so entfallen auch noch die Konfigurationen, die gegen das Pauli Prinzip verstoßen. In diesem Fall verbleiben in unserem Beispiel für die **Fermi - Dirac Statistik** nur noch 3 Konfigurationen Die

α	β	γ	n_α	n_β	n_γ
A	A	–	1	1	0
A	–	A	1	0	1
–	A	A	0	1	1

Tabelle 7.3: *Fermi - Dirac Statistik*

Besetzungszahlen n_i, die wir in diesen Tabellen eingeführt haben eignen sich, um die verschiedenen Konfigurationen der Bose-Einstein und der Fermi - Dirac Statistik eindeutig zu identifizieren. Es gilt nämlich im Fall der Bose -Einstein Statistik für N Bosonen in den verschiedenen Zuständen, daß alle Konfigurationen genau dann generiert werden, wenn man die Kombinationen von Besetzungszahlen betrachtet, für die gilt (vergleiche das Beispiel aus der Tabelle 7.2):

$$\textbf{Bose - Einstein:} \qquad \begin{aligned} & n_i \in \{0, 1, \dots N\} \\ & \sum_i n_i = N\,. \end{aligned} \tag{7.11}$$

Ganz entsprechend gilt für die Fermi - Dirac Statistik (vergleiche das Beispiel aus der Tabelle 7.3):

$$\textbf{Fermi - Dirac:} \qquad \begin{aligned} & n_i \in \{0, 1\} \\ & \sum_i n_i = N\,. \end{aligned} \tag{7.12}$$

Auch für die klassische Maxwell-Boltzmann Verteilung mit unterscheidbaren Teilchen können die Besetzungszahlen herangezogen werden. Die Regeln für die möglichen Zustände entsprechen denen der Bose-Einstein Statistik (7.11). Wegen der Unterscheidbarkeit der Teilchen kommt aber zu jeder Konfiguration, die durch die Besetzungszahlen definiert sind, in den einzelnen Summanden der Zustandssumme in diesem Fall noch ein Entartungsfaktor $\alpha(n_i)$ hinzu, der angibt wie viele Konfigurationen bei festen Besetzungszahlen n_i auftreten (vergleiche das Beispiel aus der Tabelle 7.1):

$$\textbf{Maxwell - Boltzmann:} \qquad \begin{aligned} & n_i \in \{0, 1, \dots N\} \\ & \sum_i n_i = N \\ \alpha_i = & \frac{N!}{\prod_i n_i!}\,. \end{aligned} \tag{7.13}$$

Neben diese Verteilungen mit fest definierter Teilchenzahl N betrachten wir auch noch die Planck Verteilung. Dies ist die Verteilung eines Quantengases von Bosonen, bei denen die Anzahl der Bosonen nicht fest vorgegeben ist sondern erst durch die Temperatur festgelegt wird. Das prominenteste Beispiel für die Planck Verteilung ist die Verteilung von Photonen in einem schwarzen Körper. Die Planck Verteilung ist definiert durch

$$\textbf{Planck Verteilung:} \qquad n_i \in \{0, 1, \dots \infty\}\,. \tag{7.14}$$

Die Besetzungszahlen n_i sind aber nicht nur hilfreich zur Definition der unterschiedlichen Summanden in der Zustandssumme eines Quantengase. Mit diesen Besetzungszahlen kann man natürlich auch die Energie einer Konfiguration berechnen, vorausgesetzt sie ergibt sich aus der Summe der Einteilchenenergien ε_i und die Wechselwirkung zwischen den Konstituenten des Systems ist vernachlässigbar

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \tag{7.15}$$

Damit kann man also die Zustandssumme Z berechnen durch

$$Z = \sum_{\{n_i\}} \exp\left[-\beta\left(\sum_i n_i\varepsilon_i\right)\right], \tag{7.16}$$

wobei das Zeichen $\{n_i\}$ an der Summe bedeuten soll, daß die Summation jeweils nach den Regeln (7.11) - (7.14), je nachdem was für ein System vorliegt, durchzuführen ist. Damit kann man aber auch den statistischen Mittelwert für die Besetzunfszahlen berechnen zu

$$\begin{aligned} < n_s > &= \frac{1}{Z}\sum_{\{n_i\}} n_s \exp\left[-\beta\left(\sum_i n_i\varepsilon_i\right)\right] \\ &= \frac{1}{Z}\left(-\frac{1}{\beta}\right)\frac{\partial Z}{\partial\varepsilon_s} \\ &= \left(-\frac{1}{\beta}\right)\frac{\partial \ln(Z)}{\partial\varepsilon_s} \end{aligned} \tag{7.17}$$

Als erste Anwendung wollen wir verifizieren, daß mit den hier formulierten Regeln im Falle der Maxwell - Boltzmann Verteilung auch in der Tat das klassische Ergebnis für unterscheidbare Teilchen reproduziert wird. Nach (7.13) ergibt sich also in diesem Fall

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{n_i\}} \frac{N!}{n_1!n_2!\ldots}\exp\left[-\beta\left(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \ldots\right)\right] \\ &= \sum_{\{n_i\}} \frac{N!}{n_1!n_2!\ldots}\left(\exp\left[-\beta\varepsilon_1\right]\right)^{n_1}\left(\exp\left[-\beta\varepsilon_2\right]\right)^{n_2}\ldots \\ &= \left(\exp\left[-\beta\varepsilon_1\right] + \exp\left[-\beta\varepsilon_2\right] + \ldots\right)^N \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich für den Logarithmus der Zustandssumme

$$\ln Z = N\ln\left(\sum_r \exp\left[-\beta\varepsilon_r\right]\right) = N\ln\xi\,,$$

wobei ξ wieder die Einteilchenzustandssumme entsprechend (7.1) ist. Nach (7.17) erhält man für die Besetzungszahl

$$< n_s >= N\frac{\exp\left[-\beta\varepsilon_s\right]}{\xi}$$

also genau die Besetzungswahrscheinlichkeit für ein Teilchen im Zustand s multipliziert mit der Zahl der Teilchen, genau das Ergebnis, was wir klassisch erwarten.

Als zweite Anwendung soll hier die Planck'sche Verteilung diskutiert werden. In diesem Fall ist die Gesamtzahl der Teilchen nicht vorgegeben und in der Zustandssumme kann daher die Summe z.B. über die Zahl n_1 der Teilchen im Zustand $i = 1$ ganz unabhängig von den Summationen über die anderen Besetzungszahlen durchgeführt werden

$$\begin{aligned} < n_s > &= \frac{\sum_{n_s} n_s \exp\left[-\beta n_s\varepsilon_s\right]\sum_{n_i,i\neq s}\exp\left[-\beta\left(\sum_{i\neq s} n_i\varepsilon_i\right)\right]}{\sum_{n_s}\exp\left[-\beta n_s\varepsilon_s\right]\sum_{n_i,i\neq s}\exp\left[-\beta\left(\sum_{i\neq s} n_i\varepsilon_i\right)\right]} \\ &= \frac{\sum_{n_s} n_s\exp\left[-\beta n_s\varepsilon_s\right]}{\sum_{n_s}\exp\left[-\beta n_s\varepsilon_s\right]} \\ &= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_s}\ln\left\{\sum_{n_s}\exp\left[-\beta n_s\varepsilon_s\right]\right\}\,. \end{aligned} \tag{7.18}$$

Als Zwischenrechnung führen wir aus

$$\sum_{n_s} \left(\exp\left[-\beta\varepsilon_s\right]\right)^{n_s} = \frac{1}{1-\exp\left[-\beta\varepsilon_s\right]}\,. \tag{7.19}$$

Dies eingesetzt in (7.18) ergibt:

$$\begin{aligned} < n_s > &= \frac{\exp\left[-\beta\varepsilon_s\right]}{1-\exp\left[-\beta\varepsilon_s\right]} \\ &= \frac{1}{\exp\left[+\beta\varepsilon_s\right]-1} \end{aligned} \tag{7.20}$$

Dieses Ergebnis der Besetzungszahl für die Plancksche Verteilung werden wir am Beispiel der Strahlung eines schwarzen Körpers in einem späteren Abschnitt noch weiter diskutieren.

7.2 Bose-Einstein-Statistik

Die Zustandssumme eines Quantengases aus Bosonen

$$Z(N) = \sum_{\{ni\}} \exp\left[-\beta\left(\sum_i n_i\varepsilon_i\right)\right], \tag{7.21}$$

läßt sich nur sehr schwer berechnen, da die Summationen über die Besetzungszahlen der einzelnen Zustände n_i nicht unabhängig voneinander durchgeführt werden können, sondern über die Summationsregeln (7.11) miteinander verknüpft sind. In dieser Situation hilft uns die Erkenntnis aus Abschnitt 6.1 weiter, daß nämlich im thermodynamischen Limes großer Teilchenzahlen, die Großkanonische Zustandssumme

$$\mathcal{Z} = \sum_{N'} Z(N')\exp(-\alpha N') = Z(N)\exp(-\alpha N)\Delta N \tag{7.22}$$

zu gleichen Ergebnissen führt wie die Kanonische Zustandssumme, wenn der Parameter

$$\alpha = -\mu\beta$$

beziehungsweise das Chemische Potential μ so gewählt sind, daß die Großkanonische Zustandssumme einen Mittelwert für die Teilchenzahl von $N' = N$ liefert. In diesem Fall stammen die Hauptbeiträge zu $\mathcal{Z}$ fast ausschließlich von Konfigurationen mit $N' \approx N$ und die Schwankung ΔN in (7.22) ist vernachlässigbar klein. Damit gilt also

$$\ln\mathcal{Z} = \ln Z(N) - \alpha N + \underbrace{\ln\Delta N}_{\approx 0}$$

beziehungsweise

$$\ln Z(N) = \ln\mathcal{Z} + \alpha N \tag{7.23}$$

In der Großkanonischen Zustandssumme $\mathcal{Z}$ werden aber Konfigurationen mit allen Teilchenzahlen aufsummiert. Die Beschränkung auf die Besetzungszahlkombinationen mit $\sum_i n_i = N$ entfällt und man kann also berechnen

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \left(\sum_{n_1=0}^{\infty}\exp\left[-\beta n_1\varepsilon_1 - \alpha n_1\right]\right)\left(\sum_{n_2=0}^{\infty}\exp\left[-\beta n_2\varepsilon_2 - \alpha n_2\right]\right)\ldots\\ &= \prod_i\left(\frac{1}{1-\exp\left(-\left[\beta\varepsilon_i+\alpha\right]\right)}\right)\end{aligned} \tag{7.24}$$

Damit ergibt sich nach (7.23) für die Kanonische Zustandssumme

$$\ln Z(N) = \alpha N - \sum_i \ln\left(1-\exp\left(-\left[\beta\varepsilon_i+\alpha\right]\right)\right) \tag{7.25}$$

Unter Anwendung von (7.17) erhält man hieraus für die Besetzungszahl

$$\begin{aligned}< n_s > &= \frac{\exp\left(-\left[\beta\varepsilon_s+\alpha\right]\right)}{1-\exp\left(-\left[\beta\varepsilon_s+\alpha\right]\right)}\\ &= \frac{1}{\exp\left[\beta\varepsilon_s+\alpha\right]-1}\\ &= \frac{1}{\exp\left(\beta\left[\varepsilon_s-\mu\right]\right)-1}\end{aligned} \tag{7.26}$$

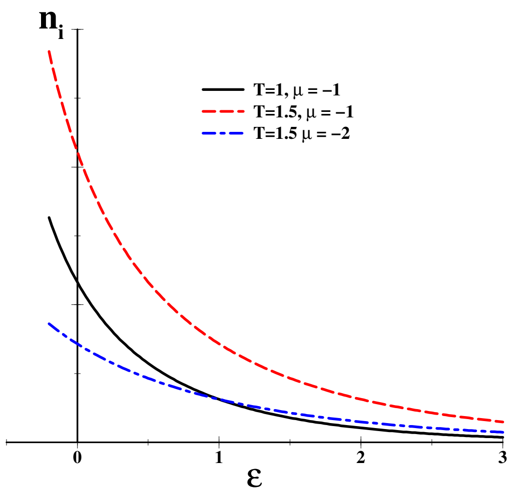


Abbildung 7.1: *Besetzungszahl für ein Gas aus Bosonen nach (7.26) für verschiedene Temperaturen T und Chemische Potentiale μ.*

Unbekannt ist an dieser Stelle lediglich der Wert für das Chemische Potential μ. Bevor wir die Wahl von μ näher diskutieren sei angemerkt, daß im Fall der Planck Verteilung (7.20), wo ja die Zahl der Bosonen nicht festgelegt ist, sich das gleiche Ergebnis ergab mit $\mu = 0$.

Der Wert des Chemischen Potentials für die Bose Einstein Statistik ergibt sich aus der Forderung, daß

$$\sum_s < n_s >= N\,, \tag{7.27}$$

sein muß. Außerdem ist klar, daß μ kleiner sein muß als der niedrigste Wert der Einteilchenenergien ε_0. Anderenfalls erhielte man ja für alle Einteilchenenergien $\varepsilon_j < \mu$ gemäß (7.26) negative Besetzungszahlen $< n_j >$, was natürlich unsinnig ist. Für den Grenzfall $\mu \to \varepsilon_0$ erhält man eine divergierende Besetzungszahl

$$\lim_{\mu\to\varepsilon_0} < n_0 >= \infty\,. \tag{7.28}$$

Das zu bestimmende Chemische Potential μ hängt aber nicht nur von der Teilchenzahl N ab. Es muß darüber hinaus auch für jede Temperatur T, beziehungsweise $\beta = 1/T$ neu angepaßt werden. Zur Erläuterung dieser Abhängigkeit von der Temperatur betrachten wir die Abb. 7.1. Wir nehmen an, daß sich für $T = 1$ und $\mu = -1$ eine Besetzungszahlverteilung ergibt (durchgezogene Linie) mit der geforderten Teilchenzahl N. Erhöht man nun die Temperatur auf $T = 1.5$, hält aber μ konstant auf $\mu = -1$, ergibt sich die gestrichelte Kurve mit Besetzungszahlen $< n_s >$ die für alle Energien größer sind als bei $T = 1$. Es ist also eine Neuanpassung von μ erforderlich um auf die gleiche Gesamtteilchezahl zu kommen. In unserem Beispiel könnte die Wahl $\mu = -2$ diese Bedingung erfüllen. (Für die explizite Angabe von μ muß man natürlich die Verteilung der ε_i kennen.) Mit anwachsender Temperatur wird also die Besetzungszahl als Funktion der Energie durch eine immer flachere Kurve dargestellt, was bedeutet, daß μ mit wachsender Temperatur immer niedrigere Werte annimmt. Es ergibt sich also für die Temperaturabhängigkeit des Chemischen Potentials bei festgehaltener Teilchenzahl N

$$\mu \to \begin{cases} -\infty & \text{für} \quad T \to \infty \\ \varepsilon_0 & \text{für} \quad T \to 0\,. \end{cases} \tag{7.29}$$

Im Folgenden wollen wir uns mit einem idealen Bose Gas befassen, bei dem die Einteilchenzustände durch den Impuls $\vec{p}$ der Teilchen charakterisiert ist und die Einteilchenenergien sich allein aus der kinetischen Energie ergeben zu

$$\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}\,.$$

Außerdem wollen wir den Thermodynamischen Limes betrachten, in dem Teilchenzahl und Volumen unendlich groß werden, allerdings mit der Nebenbedingung, daß bei diesem Grenzübergang die Dichte konstant gehalten wird.

$$\left\{ \begin{array}{c} V \to \infty \\ N \to \infty \end{array} \right\} \text{mit}\, \rho = \frac{N}{V} = \frac{1}{\mathcal{V}} = \text{konst.} \tag{7.30}$$

Durch den Grenzübergang $V \to \infty$ wird aus dem Spektrum von diskreten Energien der Quantenmechanik ein Kontinuum von Energiewerten und die Summe über Einteilchenzustände p geht über in ein entsprechendes Integral

$$\sum_p \Rightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \tag{7.31}$$

Zur Bestimmung des Chemischen Potentials definieren wir die Abkürzung

$$x(p) = \exp\left(-\beta\left[\varepsilon_p - \mu\right]\right) \quad < 1$$

Mit dieser Definition soll dann μ so bestimmt werden, daß

$$\begin{aligned} N &= \sum_p < n_p > \;\; = \sum_p \frac{x(p)}{1 - x(p)} \\ &= \sum_p x(p) \left[1 + x + x^2 + \ldots\right] \\ &= \sum_p \sum_{l=1}^{\infty} x(p)^l \\ &= \sum_p \sum_{l=1}^{\infty} \exp\left(-l\beta\left[\varepsilon_p - \mu\right]\right)\,. \end{aligned} \tag{7.32}$$

Dabei haben wir in der ersten Zeile dieser Gleichung eine Darstellung von $< n_p >$ nach (7.26) eingesetzt. Ersetzt man nun die Summe über die Einteilchenzustände entsprechend (7.31) durch das Integral, so ergibt sich

$$\begin{aligned} N &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{l=1}^{\infty} \exp[l\beta\mu] 4\pi \int dp\, p^2 \exp\left(-\frac{p^2 l}{2mT}\right) \\ &= \frac{V}{\lambda^3(T)} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\exp[l\beta\mu]}{l^{3/2}} \end{aligned} \tag{7.33}$$

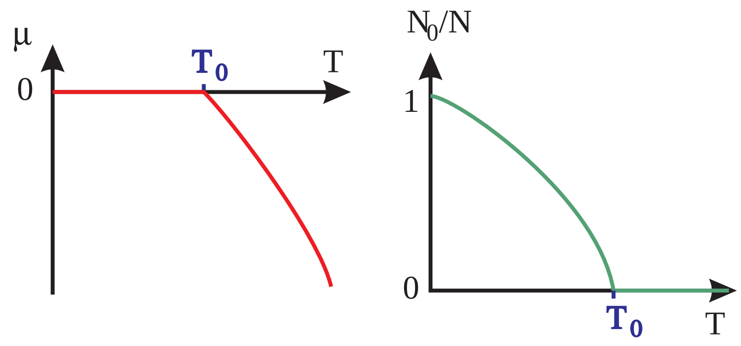


Abbildung 7.2: *Verhalten des Chemischen Potentials μ (linkes Teilbild) und des Ordnungsparameters N_0/N (rechts).*

wobei wir die Abkürzung

$$\lambda(T) = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m T}} \tag{7.34}$$

eingeführt haben, die man häufig auch als **Thermische Wellenlänge** bezeichnet, weil Sie ein Maß für die typische de-Broglie Wellenlänge der Teilchen mit Masse m bei der Temperatur T darstellt. Dividiert man die Gleichung (7.33) durch die Teilchenzahl N und nimmt man weiter an, daß das Chemische Potential $\mu = 0$ ist, sodaß also die Exponentialfunktion in der letzten Zeile von (7.33) durch 1 ersetzt werden kann, so ergibt sich

$$\begin{aligned} 1 &= \mathcal{V}\lambda^3(T_0)\sum_{l=1}^{\infty}\frac{1}{l^{3/2}} \\ &= \mathcal{V}\lambda^3(T_0)\zeta(3/2)\,. \end{aligned} \tag{7.35}$$

Dabei bezeichnet $\mathcal{V}$ das in (7.30) eingeführte Volumen pro Teilchen und die Riemansche Zeta Funktion ist definiert durch

$$\zeta(x) = \sum_{l=1}^{\infty}\frac{1}{l^x} \tag{7.36}$$

und nimmt für $x = 3/2$ den Wert $\zeta(3/2) = 2.612\ldots$ an. Setzt man in dieser Gleichung (7.35) die Definition der Thermischen Wellenlänge (7.34) ein und löst diese dann nach der Temperatur auf, so erhält man die Temperatur

$$T_0 = \frac{2\pi}{[\zeta(3/2)]^{2/3}}\frac{\hbar^2}{m\mathcal{V}^{2/3}}\,, \tag{7.37}$$

also die Temperatur, bei der das Chemische Potential den Grenzwert $\mu = 0$ annimmt. Für $T > T_0$ nimmt das Chemische Potential, so wie im linken Teilbild von Abb. 7.2 dargestellt, negative Werte an. Für die weitere Diskussion der Verteilung der Teilchen auf die verschiedenen Impulszustände machen wir nun eine Fallunterscheidung und betrachten zunächst den Fall

$T > T_0$: In diesem Fall ist also $\mu < 0$ und die gesamte Teilchenzahl N ergibt sich mit den Besetzungszahlen nach (7.26) und der Summation ersetzt nach (7.31) zu

$$N = \sum_p < n_p >= \frac{V4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp \frac{p^2}{\exp\left(\beta\left[\varepsilon_p - \mu\right]\right) - 1} . \tag{7.38}$$

Für kleine Impulse p geht der Integrand in dieser Gleichung quadratisch gegen 0, weil die Zahl der Zustände mit einem Impuls vom Betrag p proprtional zu p^2 ist. Dies bedeutet insbesondere, daß der Anteil der Teilchen mit dem Impuls Null, beziehungsweise auch der Energie $\varepsilon = 0$, N_0 identisch Null ist.

$T = T_0$: Auch in diesem Fall wollen wir die Frage beantworten, welche Anzahl der Teilchen, N_0, den Grundzustand bevölkert. Dazu entwickeln wir den Integranden in (7.38), insbesondere die Exponentialfunktion im Nenner für kleine Werte von p

$$\frac{p^2}{\exp\left(\beta\left[\frac{p^2}{2m} - \mu\right]\right) - 1} \approx \frac{2mTp^2}{p^2 - 2m\mu} .$$

Damit nimmt der Integrand auch im Grenzfall $\mu \to 0$, das ist ja der Wert des Chemischen Potentials, der für $T = T_0$ benutzt werden muß, einen endlichen Wert an, was bedeutet, daß die Anzahl N_0 auch im Fall $T = T_0$ vernachlässigbar ist. Andererseits wissen wir aber nach (7.35), daß bei dieser Temperatur $T = T_0$ und $\mu = 0$ das Integral (7.38) genau den erforderlichen Wert N liefert.

$T < T_0$: Auch in diesem Temperaturbereich muß ja $\mu = 0$ gelten. Damit kann das Integral (7.38) aber nur ein Ergebnis $\tilde{N}$ liefern, das kleiner ist als die gesuchte Teilchenzahl. Der Rest der Teilchen $N - \tilde{N}$ kann sich also nur im Zustand der Energie Null ansammeln. Es gilt also

$$\begin{aligned} N &= N_0 + \frac{V4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp \frac{p^2}{\exp\left(\beta\varepsilon_p\right) - 1} \\ &= N_0 + \frac{V}{\lambda^3(T)} \zeta(3/2) , \end{aligned} \tag{7.39}$$

wobei in der letzten Zeile das Ergebnis für das Integral aus (7.33) übernommen wurde.

Wir können also zusammenfassen, daß für $T \geq T_0$ die Zahl N_0, also die Zahl der Teilchen im Zustand mit $\varepsilon = 0$ identisch null ist. Insbesondere ist im Fall $T = T_0$

$$N = \frac{V}{\lambda^3(T_0)} \zeta(3/2)$$

Zusammen mit (7.39) erhält man also für $T < T_0$

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{\lambda^3(T_0)}{\lambda^3(T)} = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \tag{7.40}$$

(Für die letzte Umformung wurde die Definition der Thermischen Wellenlänge λ aus (7.34) benutzt.) Der Anteil N_0/N der Teilchen im Grundzustand, den man häufig auch als den

Anteil der kondensierten Bosonen bezeichnet, kann man nun als Ordnungsparameter für das Einsetzten des Phasenübergangs zum Bose Einstein Kondensat bezeichnen (vergleiche Tabelle 6.2 im Absch. 6.5). Die Abhängigkeit dieses Ordnungsparameters von der Temperatur ist im rechten Teilbild der Abb. 7.2 dargestellt. Man sieht, daß sich der Ordnungsparameter als Funktion von T stetig aber mit einem Sprung in der ersten Ableitung bei $T = T_0$ darstellt. Wir haben es also hier mit einem Phasenübergang zwischen einem normalen Gas aus Bosonen und einem sogenannten **Bose Einstein Kondensat** zu tun.

Ein erstes Beispiel für einen solchen Phasenübergang stellt die Flüssigkeit gebildet aus ^{4}He Atomen bei tiefen Temperaturen dar. Berechnet man die Temperatur T_0 des Phasenübergangs nach (7.37) mit der Masse m der ^{4}He Atome und der Dichte beziehungsweise dem Volumen pro Atom $\mathcal{V}$, so erhält man einen Wert $T_0 = 3.13$ K. Experimentell beobachtet man den Übergang von der normalen Flüssigkeit zur supraleitenden Flüssigkeit allerdings erst bei $T_0 = 2.17$ K. Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment ist nicht sehr verwunderlich: Bei der Herleitung von (7.37) wurde ein ideales Gas ohne Wechselwirkung zwischen den Atomen angenommen. Bei dem flüssigen ^{4}He ist die Dichte so groß, daß natürlich die Wechselwirkung zwischen den Atomen berücksichtigt werden muß, sonst hätte sich ja auch keine Flüssigkeit gebildet. In diesem Sinne ist also das Suprafluide ^{4}He kein idelaes Bose Einstein Kondensat.

In jüngster Zeit wurden aber Bose Einstein Kondensate experimentell auch für andere Atome beobachtet. Dazu betrachtet man eine Ansammlung von Atomen, die in einer magnetischen Falle gehalten sind und auf so tiefe Temperaturen abgekühlt werden, daß man den Phasenübergang zum Bose Einstein Kondensat erreicht[1]. Diese Systeme sind vor allen Dingen deshalb ungeheuer interessant, da die im gleichen Einteilchenzustand kondensierten Atome wegen der notwendigen Symmetrisierung der Wellenfunktion, einen kohärenten Quantenzustand darstellen.

Zum Abschluß dieses Paragraphen soll die Energie eines idealen Bosonen Gases diskutiert werden. Für Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur T_0 erhält man

$$\begin{aligned} E &= \sum_p n_p \frac{p^2}{2m} \\ &\underbrace{\rightarrow}_{(7.31)} \frac{V 4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp\, \frac{p^2}{2m} \frac{p^2}{\exp\left(\beta\left[\varepsilon_p - \mu\right]\right) - 1} \\ &= \frac{3}{2} \frac{TV}{\lambda^3(T)} \sum_{l=1}^\infty \frac{\exp(\beta\mu l)}{l^{5/2}} \,. \end{aligned} \tag{7.41}$$

Bei dem Übergang zur letzten Zeile in dieser Gleichung wurden Rechenschritte analog zu denen, die zu (7.33) führten, benutzt. Natürlich muß man zunächst einmal für eine vorgegebene Temperatur T mit (7.33) das Chemische Potential μ bestimmen und kann dann die Energie nach (7.41) berechnen. Für $T \leq T_0$ vereinfacht sich die Prozedur dadurch, daß hier $\mu = 0$ bekannt ist. So ergibt sich für $T = T_0$

$$E = \frac{3}{2} N T_0 \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} = \frac{3}{2} N T_0 0.513512\ldots \tag{7.42}$$

[1] Streng genommen handelt es sich eigentlich in diesem Fall nicht um einen echten Phasenübergang, da die Anzahl der Atome N in der Größenordnung von etwa 1000 liegt und damit noch weit entfernt vom Themodynamischen Limes ist.

Dieser Wert liegt unterhalb der Energie eines klassischen idealen Gases bei dieser Temperatur ($E = 3/2NT_0$), was andeutet, daß die Bose Statistik zu einer stärkeren Bevölkerung der Einteilchenzustände mit niedrigerer Energie führt. Für Temperaturen unterhalb T_0 besetzt ein signifikanter Teil der Teilchen, N_0, den Zustand mit der Einteilchenenergie $\varepsilon = 0$ und trägt damit nicht mehr zur Energie bei. In diesem Fall ist die Energie also gegeben durch

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2}(N - N_0)T\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \\ &= \frac{3}{2}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} T\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}. \end{aligned} \tag{7.43}$$

Für die Zahl der nich kondensierten Teilchen $(N - N_0)$ wurde dabei das Ergebnis aus (7.39) übernommen und die Definition der Thermischen Wellenlänge (7.34) benutzt.

7.3 Planck - Verteilung

Das wohl wichtigste Beispiel für die Anwendung der Planck - Verteilung ist die Strahlungscharakteristik eines Schwarzen Körpers, man spricht auch von dem Photonengas. Als ideale Realisierung eines solchen Photonengases können wir uns die elektromagnetischen Wellen in einem Hohlraum vorstellen. Durch den thermischen Kontakt mit der Wand des Hohlraums werden laufend Photonen, also die Energiequanten des elektromagnetischen Feldes, erzeugt und auch wieder absorbiert. Die Zahl der Photonen ist also nicht konstant. Bezogen auf die Photonenzahl haben wir es also mit einer Großkanonischen Gesamtheit zu tun. Da Photonen außerdem Bosonen mit einem Spin $S = 1$ sind, sind damit die Voraussetzungen für die Planck Verteilung (siehe (7.14)) gegeben.

Die elektromagnetischen Wellen sind ja charakterisiert durch die Größen Wellenlänge λ und Frequenz ν bzw. Winkelfrequenz ω. Aus der klassischen Elektrodynamik wissen wir außerdem, daß man einer solchen elektromagnetischen Welle auch einen Impuls $\vec{p}$ zuordnen kann, der proportional zur Energie ist. Das Verdienst von Max Planck war es nun im Jahr 1900, daß er die Annahme machte, daß die elektromagnetischen Wellen in Form von wohldefinierten Energiepaketen, Energiequanten der Größe $\varepsilon_p = \hbar\omega$, erzeugt und vernichtet werden. Mit dieser Annahme, die erst sehr viel später in der Quantenfeldtheorie eine theoretische Begründung fand, konnte er, wie wir hier zeigen wollen, das Spektrum der Hohlraumstrahlung beschreiben. Damit wurde eine wichtige Grundlage für die Quantenmechanik gelegt.

Die Eigenschaften dieser Photonen, der Energiequanten des elektromagnetischen Feldes, werden zusammengefaßt durch (c bezeichnet die Lichtgeschwindigkeit):

$$\begin{aligned} \omega &= c|\vec{k}| = ck \\ k &= \frac{2\pi}{\lambda} \\ \vec{p} &= \hbar\vec{k} \qquad \text{mit} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \\ \varepsilon_p &= \hbar\omega\,, \end{aligned} \tag{7.44}$$

wobei $\hbar$ bzw. h wie üblich für das Plancksche Wirkungsquantum steht und $\vec{k}$ als Wellenzahlvektor bezeichnet wird. Mit diesen Annahmen für die Energie und Impuls der Photonen, kann man nun ganz analog zu der Zahl der Phasenraumzustände für ein Punktteilchen, die Zahl der Phasenraumzustände für Photonen mit einem Impuls aus dem Impulsintervall $[\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p}]$ und mit einem Ortsvektor aus dem Intervall $[\vec{q}, \vec{q} + d\vec{q}]$ angeben durch

$$d\widetilde{N}_{\vec{q}\vec{p}} = 2\frac{d^3\vec{p}\,d^3\vec{q}}{h^3}\,. \tag{7.45}$$

Der Faktor zwei in dieser Gleichung erklärt sich dadurch, daß elektromagnetische Wellen transversal polarisiert sind, der Vektor des elektrischen Feldes steht also senkrecht zum Wellenvektor $\vec{k}$, und es sind genau zwei voneinander unabhängige transversale Polarisationen möglich sind. Daraus ergibt sich für ein Gesamtvolumen V die Zahl der Photonenzustände $d\widetilde{N}_{|\vec{p}|}$ bzw. $d\widetilde{N}_k$ mit bestimmtem Impuls $|\vec{p}|$ bzw. Wellenzahl k

$$d\widetilde{N}_{|\vec{p}|} = \int dV \int d\Omega\, d\widetilde{N}_{\vec{q},\vec{p}}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{2}{h^3} V \int_0^{4\pi} d\Omega \, p^2 dp \\
&= \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp \\
\Longrightarrow d\widetilde{N}_k &= \frac{8\pi V \hbar^3}{\hbar^3 (2\pi)^3} k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk \,. \qquad (7.46)
\end{aligned}
$$

Benutzt man nun, daß sich für die Planck-Verteilung die Besetzungszahl für einen Photonenzustand der Energie ε_p nach (7.20) berechnet, so erhalten wir für die Zahl der Photonen mit Wellenzahl k

$$
\begin{aligned}
dN_k &= d\widetilde{N}_k \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_p} - 1} \\
&= \frac{V}{\pi^2} k^2 dk \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \qquad (7.47)
\end{aligned}
$$

Dies entspricht einer Photonenzahl dN_ω bei der Frequenz ω von

$$
dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \,, \qquad (7.48)
$$

und es ergibt sich eine Energiedichte für die Photonen der Energie $E = \hbar\omega$

$$
\begin{aligned}
dE &= \hbar\omega \, dN_\omega \\
&= \underbrace{\frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/T} - 1}}_{f(\hbar\omega) = f(\varepsilon)} d\omega \,. \qquad (7.49)
\end{aligned}
$$

Die Energiedichte $f(\hbar\omega) = f(\varepsilon)$ bezeichnet man als **Planck'sche Strahlungsformel**. Beispiele für dieses Energiespektrum der Strahlung eines Schwarzen Körpers bei verschiedenen Temperaturen sind in Abb. 7.3 dargestellt.

Auf der einen Seite beobachtet man einen Abfall der Energiedichte bei Photonen kleiner Energie. Dieser Abfall hat seine Ursprung im Faktor ω^3 im Zähler des Ausdrucks in (7.49) und basiert natürlich zum Teil darauf, daß diese Photonen eine geringere Energie besitzen (eben $\sim \omega$) und so natürlich jedes Photon einen geringeren Beitrag zu Energiedichte leistet. Hinzu kommt aber insbesondere, daß die Zahl der Photonenzustände mit vorgegebner Energie bzw. Impuls mit dem Faktor p^2 in (7.46) abfällt, was einen Faktor $\sim \omega^2$ im Zähler des Ausdrucks in (7.49) beiträgt. Dieser Abfall bei kleinen Energien beruht also auf der klassischen Eigenschaft des Phasenraumes: In ein vorgegebenes Volumen *passen* weniger elektromagnetische Wellen mit kleiner Wellenzahl k, d.h. großer Wellenlänge λ (siehe (7.44)).

Zur genaueren Untersuchung des Verhaltens bei kleinen Energien, entwickeln wir die Exponentialfunktion im Nenner des Ausdrucks von (7.49) für kleine Werte von $\hbar\omega/T$

$$
e^{\hbar\omega/T} \approx 1 + \hbar\omega/T
$$

was eingesetzt in die Plancksche Formel die Strahlungsformel von Rayleigh und Jeans liefert:

$$
\begin{aligned}
f(\varepsilon) &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{\hbar\omega^3}{1 + \hbar\omega/T - 1} \right) \\
&= \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 T \qquad (7.50)
\end{aligned}
$$

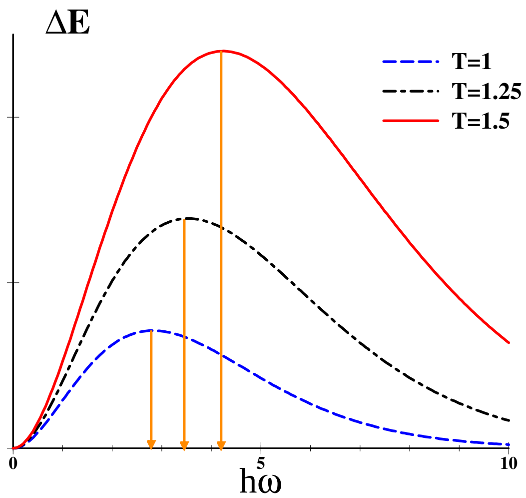


Abbildung 7.3: *Spektrum des Schwarzen Strahlers für verschiedene T.*

In Abb. 7.4 wird das Ergebnis der Planckschen Strahlungsformel, die praktisch identisch mit den experimentellen Daten ist, mit Strahlungsformel von Rayleigh und Jeans verglichen, die ja der klassischen Theorie entspricht. Für große ω divergiert der Ausdruck (7.50) für die Energiedichte; die integrierte Energie des Schwarzen Strahlers wäre unendlich groß. Dieses Ergebnis bezeichnet man deshalb auch als *Ultraviolettkatastrophe* der klassischen Rayleigh Jeans Theorie.

Während also der Abfall der Funktion $f(\varepsilon)$ bei kleinen Energien im Rahmen der klassischen Theorie zu verstehen ist, kann der Abfall zu großen ε oder ω nur mit der Quantenmechanik verstanden werden. Wegen der Beziehung zwischen Frequenz und Energiequantum ε in (7.44) können elektromagnetische Wellen mit großem ω nur mit großen Energiequanten erzeugt werden. Die Erzeugung solch großer Energiequanten ist aber bei einem Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T unterdrückt. Bei einem klassischen System ist ja die Wahrscheinlichkeit, ein entsprechendes Energiequant vorzufinden proportional $\exp(-\varepsilon/T)$, bei genauerer Berücksichtigung der Bose Eigenschaften gerade durch die Planck Verteilung (7.20) gegeben.

Für große Werte $\hbar\omega/T$ geht die Plancksche Formel in die 1893 von Wien empirisch gefundene Strahlungsformel über:

$$\frac{1}{e^{\hbar\omega/T}-1} \approx e^{-\hbar\omega/T} \qquad \text{für} \quad e^{\hbar\omega} \gg 1$$

$$\Rightarrow \quad f(\varepsilon) = \frac{V}{\pi^2 c^3}\,\hbar\omega^3 e^{-\hbar\omega/T}\,. \tag{7.51}$$

Um nun die Frequenz ω oder auch die entsprechende Energie $\varepsilon = \hbar\omega$ zu berechnen, bei der die Energiedichte der Hohlraumstrahlung maximal ist, bildet man die Ableitung der Funktion $f(\varepsilon)$ aus Gleichung (7.49) und bestimmt deren Nullstellen

$$\frac{df}{d\varepsilon} = 0$$

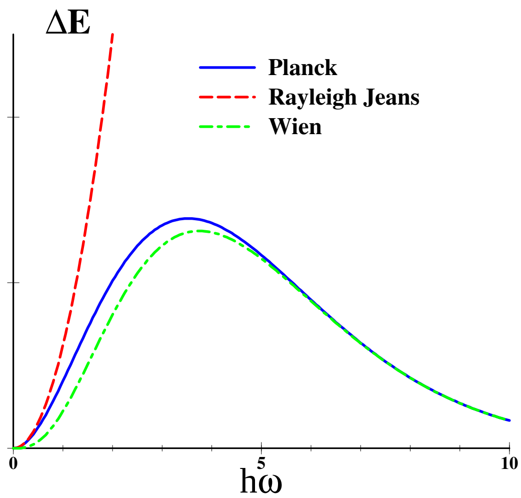


Abbildung 7.4: *Vergleich der Planckschen Strahlungsformel mit den Strahlungsformeln von Rayleigh und Jeans (7.50) und der Wienschen Parametrisierung (7.51)*

$$\Rightarrow \quad \frac{d}{d\varepsilon}\left[\frac{\varepsilon^3}{e^{\varepsilon/T}-1}\right] = 0$$

$$\Rightarrow \quad \frac{3\varepsilon^2(e^{\varepsilon/T}-1) - \varepsilon^3\frac{1}{T}e^{\varepsilon/T}}{(e^{\varepsilon/T}-1)^2} = 0$$

$$\Rightarrow \quad \varepsilon = 0 \quad \text{und} \quad \varepsilon = 2,82144\ldots \cdot T\,. \tag{7.52}$$

Die Lßung $\varepsilon =$ entspricht dem Minimum in der Verteilung, sodaß für das gesuchte Maximum nur die zweite Lösung in Frage kommt. Das Maximum des Spektrums verschiebt sich also proportional zur Temperatur des Strahlers und liegt bei der Frequenz ν_{Max}

$$\nu_{\text{Max}} = \frac{1}{2\pi}\omega_{\text{Max}} = 5,879 \cdot 10^{10}\,\frac{T}{[\text{K}]}\,[\text{Hz}] \tag{7.53}$$

Dabei soll $T/[K]$ bezeichnen, daß hier die Temperatur in Kelvin einzusetzen ist. Betrachtet man das Energiespektrum als Funktion der Wellenlänge $dN = \widetilde{f}(\lambda)\,d\lambda$, ergibt sich

$$\lambda_{\text{Max}} = 2877\,\frac{[\text{K}]}{T}\,[\mu\text{m}] \tag{7.54}$$

Bisher haben wir die Strahlung des Schwarzen Körpers vor allen Dingen als Strahlung in einem Hohlraum interpretiert, bei dem die Temperatur der Wand für die elektromagnetischen Wellen verantwortlich ist. In guter Näherung kann aber auch z.B. die Sonne als Quelle für die Strahlung eines *Schwarzen Körpers* ansehen: Die Sonne übernimmt also die Rolle der heißen Wand und wir, die Beobachter befinden uns im Hohlraum. So kann man mit Hilfe des Modells vom Schwarzen Strahler durch Messung des Spektrums eines Objekts Rückschlüsse auf dessen Temperatur ziehen. Diese Methode findet z.B. in der Astronomie Anwendung

Beispielsweise liegt das Maximum bei Zimmertemperatur $T \approx 300$ K im infraroten Bereich, wogegen bei Temperaturen von 5800 K, wie sie an der Sonnenoberfläche herrschen, hauptsächlich sichtbares Licht ($\lambda \approx 500$ nm) emittiert wird

Als weiteres Beispiel für die Strahlung eines Schwarzen Körpers sei die **Kosmische Hintergrundstrahlung** diskutiert. Im Jahre 1965 bemerkten Arno Penzias und Robert Wilson bei Messungen mit den ersten Kommunikationssatelliten ein Rauschen. Da es vollkommen unabhängig von der Beobachtungsrichtung war, wurde es von ihnen zunächst als Störgeräusch interpretiert. Als dieses Rauschen aber auch durch intensive Bemühungen um eine Verbesserung der Empfangsantennen und der Verstärker nicht unterdrückt werden konnte, suchte man nach anderen Erklärungen. Dabei wurde klar, daß Penzias und Wilson mit diesem Rauschen das Echo des Kosmologischen **Big Bang** registriert hatten.

Die Frequenz der Radiostrahlung entspricht der Strahlung eines Schwarzen Körpers bei der Temperatur $T = 3,5$ K. Zur Erklärung dieser Hintergrundstrahlung muß man berücksichtigen, daß kurz nach dem Urknall die Materie wegen der hohen Temperaturen vollständig ionisiert war. Die freien Ladungen, Elektronen und Protonen, wechselwirken so stark mit den elektromagnetischer Wellen, daß die Materie und die Strahlung gleiche Temperatur besaßen. Erst bei einer Abkühlung des Weltall auf $T \approx 3000$ K, was der Bindungsenergie der Elektronen in einem Atom entspricht, konnten sich neutrale Atome bilden. Seit diesem Zeitpunkt sind die Wechselwirkungen zwischen Photonen und Materie erheblich schwächer Die Folge ist eine Entkoppelung von Photonen und Materie, $T_{\text{Mat}} \neq T_{\text{Phot}}$. Der Weltraum sollte also leuchten wie ein Körper mit $T = 3000$ K. Da die 3000 K-Strahlung vor sehr langer Zeit entstanden ist, sehen wir sie heute vom Rand des Universums isotrop einfallen. Dieser bewegt sich aber nahezu mit Lichtgeschwindigkeit von uns fort, was zur Folge hat, daß die bei uns ankommende Strahlung extrem rotverschoben ist: $T = 3,5$ K.

Eine alternative, im Rahmen der Relativitätstheorie jedoch äquivalente Erklärung für diese Verschiebung ist, daß durch die Expansion des Weltalls eine Umskalierung in Richtung größerer Längen erfolgt ist, sodaß einer Welle mit einer bestimmten ursprünglichen Wellenlänge— entsprechend $T = 3000$ K—also heute eine mit erheblich größerer Wellenlänge entspricht: $T = 3,5$ K. Wegen der großen Bedeutung für die Kosmologie wurden Penzias und Wilson für ihre Entdeckung 1980 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet

Die gesamte Energie des elektromagnetischen Feldes, also des Photonengases, in einem Hohlraum des Volumens V bei der Temperatur T erhält man durch Integration von Gleichung (7.49)

$$\begin{aligned} E = \int_0^\infty dE &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/T} - 1} d\omega \\ &= \frac{VT^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{(\hbar\omega/T)^3}{e^{\hbar\omega/T} - 1}\, d(\hbar\omega/T)}_{=\pi^4/15} \\ E &= \frac{1}{15} \frac{\pi^2}{c^3\hbar^3} V T^4 \end{aligned} \tag{7.55}$$

Dies ist, vom Vorfaktor abgesehen, die Aussage des Stefan-Boltzmann- Gesetzes

$$E \propto T^4 \tag{7.56}$$

7.4 Fermi-Dirac-Statistik

Bei der Aufgabe die Zustandssumme für ein Quantengas aus Fermionen zu berechnen, ergeben sich praktisch die gleichen Probleme wie bei dem Gas aus Bosonen in Absch. 7.2. Auch hier ist es sehr schwer, die Summation über die Bestzungszahlen der einzelnen Zustände so auszuführen, daß nur Konfigurationen mit der vorgegebenen Teilchenzahl N berücksichtigt werden. Zur Lösung dieses Problems verfahren wir ganz analog zu den Überlegungen im Abschnitt 7.2, Gleichungen (7.21) bis (7.23) und berechnen zunächst einmal die Großkanonische Zustandssumme $\mathcal{Z}$ mit einem Parameter $\alpha = -\mu\beta$, beziehungsweise einem chemischen Potential μ, das so anzupassen ist, daß sich die gewünschte Teilchenzahl ergibt. Die Großkanonische Zustandssumme berechnet sich im Fall der Fermionen zu

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \left(\sum_{n_1=0}^{1} \exp\left[-\beta n_1\varepsilon_1 - \alpha n_1\right]\right)\left(\sum_{n_1=0}^{1} \exp\left[-\beta n_2\varepsilon_2 - \alpha n_2\right]\right)\dots \\ &= \prod_i \left(1 + \exp\left(-\left[\beta\varepsilon_i + \alpha\right]\right)\right) \end{aligned} \tag{7.57}$$

Damit ergibt sich nach (7.23) für die Kanonische Zustandssumme in diesem Fall

$$\ln Z(N) = \alpha N + \sum_i \ln\left(1 + \exp\left(-\left[\beta\varepsilon_i + \alpha\right]\right)\right)\,, \tag{7.58}$$

und es ergibt sich mit Anwendung von (7.17) für die Besetzungszahl

$$\begin{aligned} < n_s > &= \frac{\exp\left(-\left[\beta\varepsilon_s + \alpha\right]\right)}{1 + \exp\left(-\left[\beta\varepsilon_s + \alpha\right]\right)} \\ &= \frac{1}{\exp\left[\beta\varepsilon_s + \alpha\right] + 1} \\ &= \frac{1}{\exp\left(\beta\left[\varepsilon_s - \mu\right]\right) + 1}\,. \end{aligned} \tag{7.59}$$

Im Gegensatz zu den Besetzungszahlen der Bosonen gibt es in diesem Fall keine Divergenz im Ausdruck für $< n_s >$. Alle Werte liegen zwischen $< n_s >= 0$ und $< n_s >= 1$. Für die Einteilchenenergie $\varepsilon_s = \mu$ ergibt sich

$$\varepsilon_s = \mu : \qquad < n_s >= \frac{1}{\exp(0) + 1} = \frac{1}{2}\,.$$

Ist die Energie ε_s sehr viel größer als das Chemische Potential, so ergibt sich

$$\beta\varepsilon_s \to \infty : \qquad < n_s >= \frac{1}{\exp(\infty) + 1} = 0\,,$$

die Zustände mit sehr hoher Energie sind also unbesetzt. Andererseits erhält man für Energien weit unterhalb des Wertes von μ:

$$\beta\varepsilon_s \to -\infty : \qquad < n_s >= \frac{1}{\exp(-\infty) + 1} = 1\,,$$

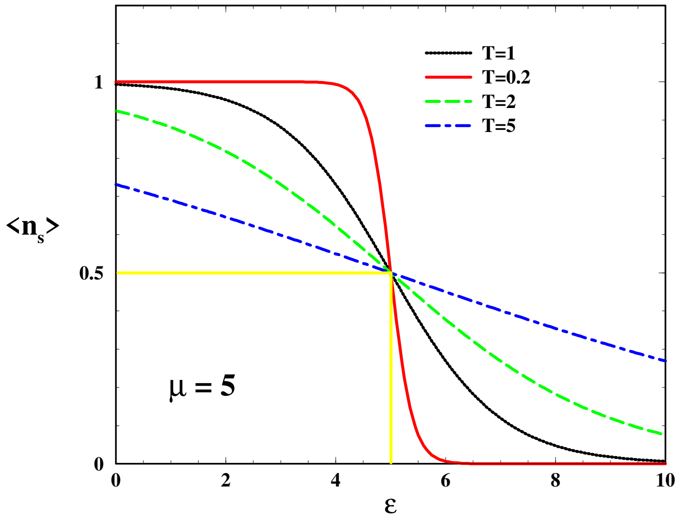


Abbildung 7.5: *Verteilung der Besetzungszahlen für Fermionen bei verschiedenen Temperaturen, sieh (7.59)*

was ja bedeutet, daß die Zustände mit Energien weit unterhalb von μ vollständig besetzt sind. Wie groß der Energiebereich um das Chemische Potential μ ist, in dem man Besetzungszahlen deutlich größer als 0 und signifikant kleiner als 1 erhält wird durch den Temperaturparameter β bestimmt. Bei großen Werten für T gibt es einen großen Energiebereich um μ, bei denen solche Besetzungszahlen mit $0.1 \leq n_s \leq 0.9$ zu finden sind, während bei $T \approx 0$ die Besetzungszahl praktisch wie eine Stufe bei $\varepsilon = \mu$ von 1 auf 0 abfällt. Man spricht deshalb auch häufig von der Energie μ als Energie der Fermikante und bezeichnet $\mu = \varepsilon_F$ als **Fermienergie**. Das bedeutet, daß man im Grenzfall $T = 0$ das Chemische Potential so bestimmen muß, daß die Zahl der Zustände mit $\varepsilon_s \leq \mu$ gerade N ist. Im Fall der Fermionen hat also das Chemische Potential auch wieder die Bedeutung, die wir ihm im Fall der Großkanonischen Gesamtheit zuordnen konnten, nämlich daß μ gerade der Energie entspricht, die man aufbringen muß, um ein weiteres Teilchen dem System hinzuzufügen. Beispiele für die Verteilung der Bestzungszahlen für Fermionen sind in Abb. 7.5 aufgeführt.

Als ein erstes Beispiel für ein Fermionengas, man spricht häufiger vom **Freien Fermigas**, wollen wir die Elektronen im Leitungsband eines metallischen Leiters betrachten. In einem metallischen Festkörper sind die Elektronen in den unteren Schalen eines jeden Atoms stark lokalisiert und praktisch an jeweils ein Atom fest gebunden. Die gilt jedoch nicht für die Valenzelektronen, also die Elektronen in dem jeweils höchsten noch besetzten Energieniveau eines Atoms. Wegen der Überlagerung der Coulomb Potentiale der einzelnen im Kristallgitter periodisch angeordeneten Atome spalten die diskreten Energieniveaus der einzelnen Atome auf zu einem Bündel von Energiezuständen, die sehr eng beieinander liegen. Für makroskopische Festkörper, ist die Zahl der Einzelniveaus und die Dichte so groß, daß man von einem Kontinuum der Zustände sprechen kann: Die Leitungselektronen befinden sich in den Zuständen eines Energiebandes und können sich praktisch frei bewegen.

In einem ersten Schritt wollen wir zunächst einmal die typischen Energieskalen dieses

Gases von Elektronen bestimmen. Dazu betrachten wir zunächst einmal die Zahl der Phasenraumzustände für Elektronen im Impulsintervall $[\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p}]$ am Ort $[\vec{q}, \vec{q} + d\vec{q}]$:

$$dN_{\vec{q},\vec{p}} = \frac{d^3\vec{q}\, d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 2 \tag{7.60}$$

Der Faktor 2 resultiert dabei aus den möglichen Spineinstellungen. Die Gesamtzahl der Elektronenzustände mit einem bestimmten Impuls $|\vec{p}| = p$ beträgt damit:

$$dN_{|\vec{p}|} = \frac{8\pi V}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp\,. \tag{7.61}$$

Wir wollen zunächst die Größe der Fermienergie $\varepsilon_F = \mu$ abschätzen und vernachlässigen hierfür die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen, sodaß die Energie der Teilchen ausschließlich durch die kinetische Energie gegeben ist. Insbesondere können wir der Fermienergie einen Impuls, den **Fermiimpuls** p_F zuordnen:

$$\frac{p_{\mathrm{F}}^2}{2m} := \varepsilon_F = \mu \tag{7.62}$$

Für die Temperatur $T = 0$ ergibt sich damit die Zahl der Zustände N durch Summation aller $dN_{|\vec{p}|}$ bis zum Fermi-Impuls:

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{p_{\mathrm{F}}} dN_{|\vec{p}|} \\ &= \frac{8\pi V}{8\pi^3\hbar^3} \int_0^{p_{\mathrm{F}}} p^2 dp \\ &= \frac{V}{\hbar^3}\frac{p_{\mathrm{F}}^3}{3\pi^2}\,. \end{aligned} \tag{7.63}$$

Für ein freies Fermigas bei der Temperatur $T = 0$ gibt es also einen sehr einfachen Zusammenhang zwischen der Teilchendichte ρ und dem Fermiimpuls

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{S}{2\hbar^3}\frac{p_{\mathrm{F}}^3}{3\pi^2} \tag{7.64}$$

wobei S für den Entartungsgrad eines Impulszustandes steht, hier im Fall der Elektronen ist $S = 2$ durch die Spinentartung gegeben. Nun kennt man die Dichte der Leitungselektronen z.B. für Kupfer: Die Dichte des Kupfers ist 0.14 Mol pro Kubickzentimeter. Da wir für jedes Atom ein Leitungselektron annehmen können ist also die Dichte der Leitungselektronen

$$\rho = 0.14 N_L \frac{1}{cm^3} \approx 8 \times 10^{22} \frac{1}{cm^3}$$

mit der Loschmidtschen Zahl $N_L \approx 6 \times 10^{23}$. Berücksichtigen wir außerdem, daß die Ruhemasse der Elektronen mit $mc^2 = 511 keV$ gegeben ist, so ergibt sich für die Fermienergie

$$\varepsilon_F = \frac{(\hbar c)^2}{2mc^2} \sqrt[3]{3\pi^2 \rho} \approx 7\, eV$$

Eine Energie von 7 eV entspricht einer Temperatur von 70000 Kelvin; bei Zimmertemperatur ist also die Temperatur sehr klein gegenüber der Fermienergie.

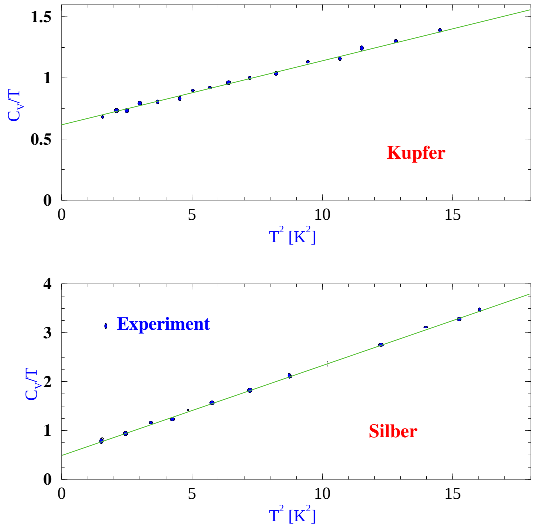


Abbildung 7.6: *Temperaturverhalten der spezifischen Wärme für Metalle nach (7.65) im Vergleich zu einigen typischen experimentellen Ergebnissen*

Für die Bestimmung der spezifischen Wärme bedeutet dies, daß bei solchen Temperaturen nur ein kleiner Bruchteil der Leitungselektronen in einem Energiezustand liegt, der so nahe an der Fermikante ist, daß diese Elektronen aktiv zur Wärmekapazität beitragen können, die Freiheitsgrade der anderen Elektronen sind eingefroren. Setzt man an, daß diese Zahl der aktiven Elektronen

$$N_{eff} = \tilde{\gamma}\frac{T}{\mu}N$$

proportional zur Temperatur T ist, und jeder dieser Elektronen wie bei einem idealen Gas den Beitrag $3/2T$ zur spezifischen Wärme liefert (siehe Diskussion des Gleichverteilungssatzes im Absch. 4.4), so ergibt sich also für den Beitrag der Leitungselektronen zur spezifischen Wärme

$$C_V^{Elektr} = \frac{3}{2}N_{eff} = \gamma T\,.$$

Neben diesem Beitrag der Leitungselektronen tragen zur spezifischen Wärme eines Metalls auch die Gitterschwingungen bei, die für kleine Temperaturen einen Beitrag proportional zu T^3 liefern. So ergibt sich also insgesamt

$$\begin{aligned} C_V &= C_V^{Elektr} + C_V^{Gitter} \\ &= \gamma T + AT^3\,. \end{aligned} \tag{7.65}$$

Dieses Ergebnis wird in Abb. 7.5 für 2 Beispiele mit experimentellen Datenpunkten verglichen.

Als zweites Anwendungsbeispiel wollen wir nun den Druck eines Idealen Fermigases berechnen. Der Druck, den wir in diesem Abschnitt mit $\mathcal{P}$ bezeichnen wollen, um Verwechslungen mit der Impulsvariable p zu vermeiden, berechnet sich ja als Ableitung der inneren Energie nach dem Volumen (siehe z.B. (3.4))

$$\mathcal{P} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)$$

$$= \quad -\sum_p S\, n_p \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial V}\,. \tag{7.66}$$

In der zweiten Zeile haben wir dabei angenommen, daß die Energie E durch die Summe der Einteilchenenergie ε_p multipliziert mit den jeweiligen Besetzungszahlen n_p und dem Entartungsgrad S berechnet werden kann. Sperrt man ein Atom in einem eindimensionalen Kasten der Größe a, so wissen wir von der Quantenmechanik, daß die möglichen Impulse, die mit den entspechenden Randbedingungen für die Wellenfunktion des Teilchens in diesem Kastenpotenital ($\Psi(0) = \Psi(a) = 0$) verträglich sind, gegeben sind durch

$$p_i = \hbar k_i = \hbar \frac{i\pi}{a} \quad \text{mit} \quad i = 1, 2, \ldots \tag{7.67}$$

Entsprechendes gilt für die anderen karthesischen Komponenten des Impulsvektors in einem dreidimensionalen Volumen V. Damit sind die Beträge der Impulse bei vorgegebenem Volumen

$$p_i \propto V^{-\frac{1}{3}}$$

und dementsprechend die nichtrelativistischen kinetischen Energien

$$\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m} = \alpha V^{-\frac{2}{3}} \tag{7.68}$$

und daraus die Ableitung

$$\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial V} = -\frac{2}{3}\alpha V^{-\frac{5}{3}} = -\frac{2}{3}\frac{\varepsilon}{V}\,. \tag{7.69}$$

Setzt man diesen Ausdruck in (7.66) ein, so ergibt sich für den Druck des Quantengases

$$\mathcal{P} = \sum_p S\, n_p \frac{2}{3}\frac{\varepsilon}{V} = \frac{2}{3}\frac{E}{V}\,. \tag{7.70}$$

Eine Verkleinerung des Volumens V führt wegen der quantenmechanischen Bedingung (7.67) zu höheren Impulsen und damit auch zu höheren Einteilchenenergien. Diese Energierhöhung muß bei einer Komprimierung durch mechanische Arbeit gegen den Druck $\mathcal{P}$ des Quantengases aufgebracht werden. Bei Fermionen ist die Energie E und damit auch der Druck $\mathcal{P}$ größer als Null selbst im Grenzfall $T = 0$. In diesem Fall ist dann die kinetische Energie

$$\begin{aligned} E &= \sum_p S\, n_p \varepsilon_p \\ &= \frac{SV}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^{p_F} p^2 dp\, \frac{p^2}{2m} \\ &= \frac{SV}{10\pi^2\hbar^3}\frac{p_F^5}{2m} \end{aligned} \tag{7.71}$$

Für die Energie und wegen (7.70) auch für den Druck des Fermigases ergeben sich also im Grenzfall $T = 0$ folgende Ergebnisse:

- Das Fermigas liefert einen Druck

$$\mathcal{P} \propto \frac{1}{m} \tag{7.72}$$

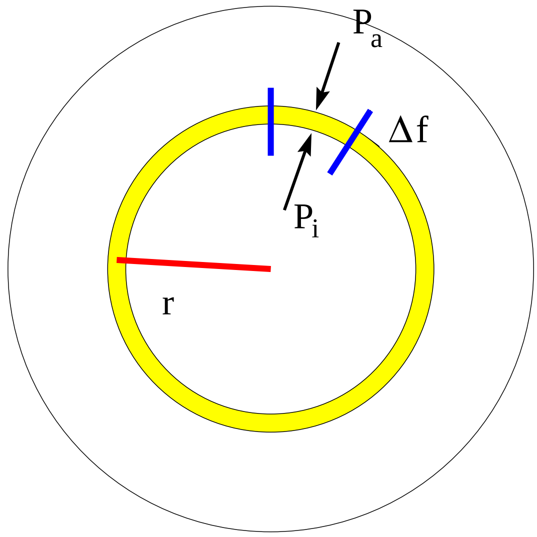


Abbildung 7.7: *Skizze zur Diskussion der Kräfte in einem Stern*

der größer ist, je kleiner die Masse der Fermionen. In einem Gas aus Protonen und Elektronen wäre also der Beitrag der Protonen vernachlässigbar gegenüber dem Beitrag der Elektronen, da ja die Elektronen eine Masse haben, die um einen Faktor von etwa 2000 kleiner ist als die der Protonen.

- Der Druck ist proportional zu p_F^5 und wegen der Beziehung (7.64) zwischen Fermiimpuls und Dichte gilt also

$$\mathcal{P} \propto \rho^{5/3}\,. \tag{7.73}$$

  Zum Vergleich liefert die Zustandsgleichung eines idealen Gases $\mathcal{P} = \rho T$ nur eine lineare Beziehung zwischen Druck und Dichte, die außerdem erst bei $T \neq 0$ relevant wird.

Dieser Druck des Fermigases, im Grenzfall kleiner Temperaturen spricht man auch häufig vom **Entartungsdruck des Fermigase** ist für die Stabilisierung ausgebrannter Sterne verantwortlich. Zur Diskussion dieses Phänomens wollen wir annehmen, daß ein Stern von der Größe unserer Sonne den nuklearen Brennstof aufgebraucht hat und die “Asche” dieses nuklearen Brennens in der Form von ^{4}He Kernen (α Teilchen) und zu jedem ^{4}He Kern 2 Elektronen zurückbleibt.[2] Wir wollen weiter annehmen, daß diese Asche so weit abgekühlt ist, daß der thermische Druck bei $T \neq 0$ gegenüber dem Entartungsdruck des Fermigases bei $T = 0$ vernachlässigt werden kann. Wie kann man den Aufbau eines solchen Weißen Zwerges, das ist das Endstadium auch für unsere Sonne, berechnen?

Dazu betrachten wir entsprechend der Skizze in Abb. 7.7) das infinitesimale Volumenelement in einer Kugelschale unseres ausgebrannten Sternes im Abstand r vom Zentrum. Auf dieses Volumenelement wirken zunächst einmal Druckkräfte des “Sterngases”: Von außen wirkt die Kraft auf die Fläche Δf nach innen also antiparallel zum Einheitsvektor

[2] Das Sterben eines Sternes ist in Wirklichkeit komplizierter, da je nach Größe des Sternes verschiedene nukleare Brennprozesse durchlaufenwerden. So wird auch z.B. unsere Sonne zunächst noch das Stadium eines Roten Riesen durchlaufen, bevor das hier beschrieben Szenario des Weißen Zwerges eintritt.

$\hat{e}_r$

$$\vec{F}_a = -\mathcal{P}_a \Delta f \hat{e}_r$$

entsprechend wirkt dir Druckkraft des Gases im Innenbereich nach außen. Insgesamt bewirkt also die Druckdifferenz zwischen Innen- und Außendruck eine Kraftwirkung pro Fläche

$$-\frac{\mathcal{P}_a - \mathcal{P}_i}{dr}\hat{e}_r = -\frac{d\mathcal{P}}{dr}\hat{e}_r \,. \tag{7.74}$$

Hinzu kommt die Gravitationskraft auf das Volumenelement $\Delta V = \Delta f\, dr$ in der Form

$$\frac{\vec{F}_{grav}}{\Delta f\, dr} = -\hat{e}_r \frac{G\, M(r)}{r^2} \underbrace{\frac{\Delta m}{\Delta f\, dr}}_{=\rho_m(r)} , \tag{7.75}$$

wobei G die Gravitationskonstante und $M(r)$ die Masse des Sternes innerhalb der Kugelschale mit Radius r bezeichnet. Δm ist die Masse im Volumenelement ΔV, sodaß der Quotient aus Δm und ΔV gerade die Massendichte ρ_m im Abstand r vom Sternzentrum bezeichnet. Im Gleichgewicht ist die Summe der Kräfte aus (7.74) und (7.75) identisch null, sodaß sich ergibt

$$\frac{d\mathcal{P}}{dr} = \frac{d\mathcal{P}}{d\rho_m}\frac{d\rho_m}{dr} = -\frac{G\, M(r)}{r^2}\rho_m(r) \tag{7.76}$$

Dabei ergibt sich die Information, wie sich der Druck $\mathcal{P}$ mit der der Massendichte ρ_m ändert aus der Zustandsgleichung des Fermigases (7.70) zusammen mit (7.71). Zu beachten ist dabei allerdings, daß der Druck des Fermigases durch die leichten Teilchen, eben die Elektronen, gemacht wird, die Massendichte allerdings durch die Atomkerne des ^{4}He dominiert wird. Die Beziehung zwischen der Teilchendichte der Elektronen, ρ, und der Massendichte ist gegeben durch

$$\rho_m = 2 M_N \rho$$

mit M_n der Masse eines Nukleons (pro Elektron haben wir ja im ^{4}He 2 Nukleonen). Dividiert man (7.76) durch die Druck - Dichte Beziehung, so ergibt sich

$$\frac{d\rho_m}{dr} = -\frac{G\, M(r)}{r^2}\rho_m(r)\left[\frac{d\mathcal{P}}{d\rho_m}\right]^{-1} \tag{7.77}$$

Eine Differentialgleichung für $\rho_m(r)$, in die allerdings noch die Funktion $M(r)$ einzufügen ist. Für die Funktion $M(r)$ ergibt sich die einfache Differentialgleichung ($M(r)$ wächst mit zunehmendem r wegen der zusätzlichen Masse, die sich in der Kugelschale mit Dicke dr befindet)

$$\frac{dM}{dr} = 4\pi r^2 \rho_m(r)\,. \tag{7.78}$$

Wir haben also mit (7.77) und (7.78) zwei gekoppelte Differentialgleichungen für die Funktionen $M(r)$ und $\rho_m(r)$, die mit numerischen Methoden integriert werden können. Dazu nimmt man einen Startwert für die Dichte ρ_m bei $r = 0$ an, für M ist dieser Startwert mit $M(r = 0) = 0$ vorgegeben, und integriert die Differentialgleichungen numerisch. So erhält man Funktionen wie sie als Beispiel in Abb. 7.8 dargestellt sind: Die Dichte $\rho_m(r)$ fällt für wachsende r ab bis sie praktisch am Rand des Sterns auf Null abgefallen ist. Parallel dazu wächst $M(r)$ mit r bis zum asymptotischen Wert, der Gesamtmasse

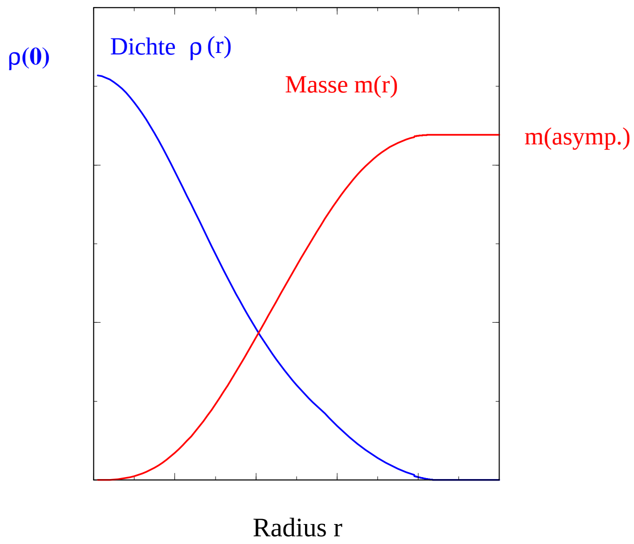


Abbildung 7.8: *Beispiel zur Lösung der Differentialgleichungen (7.77) und (7.78)*

des Sterns. Als Ergebnisse dieser Rechnungen erhält man also z.B. den Radius und die Gesamtmasse eines Weißen Zwerges.

Startet man jetzt eine zweite Rechnung z.B. mit einem größeren Wert für ρ_m bei $r = 0$, ergibt sich Masse und Radius eines anderen möglichen Weißen Zwerges. Dabei ist es interessant zu beobachten, daß mit zunehmendem $\rho_m(0)$ die Gesamtmassen größer werden, gleichzeitig aber die Radien kleiner: Die weißen Zwerge werden mit zunehmender Masse immer kompakter, bis schließlich keine stabile Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen mehr erzeugt werden kann.

Weiße Zwerge sind stabil nur bis zu einer Maximalmasse, der Chandrasekhar Masse, die etwa bei 1.4 mal der Sonnenmasse liegt. Was passiert nun mit ausgebrannten Sternen, die eine höhere Dichte im Zentrum haben und deshalb nicht mehr durch den Druck des Elektronen - Fermigases stabilisiert werden? Bei diesen höheren Dichten werden die Elektronen, plastisch ausgedrückt, durch den inversen Beta Zerfall in die Protonen gedrückt

$$p + e^- = n + \nu_e$$

was zu einem Neutron eund einem Elektron Neutrino führt. Die Materie im Zentrum besteht also fast nur noch aus Neutronen, man spricht von einem Neutronenstern. Diese Objekte haben eine sehr viel höhere Dichte (vergleichbar mit der Dichte im Zentrum von Atomkernen). Diese Neutronematerie liefert einen Gegendruck zur Gravitation, der zum Teil wieder auf der kinetischen Energie beruht zum einem wesentlichen Teil aber auch auf der starken Wechselwirkung zwischen diesen Nukleonen. Dehalb ist es sehr viel komplizierter für solch Neutronensterne die Zustandsgleichung und damit die Druck - Dichte Beziehung, die in (7.77) eingeht zu bestimmen.

Hat man einmal diese Zustandsgleichung der Neutronenmaterie, so kann man die Struktur des Neutronensternes wieder durch Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen (7.77) und (7.78) ganz analog zum Weißen Zwerg berechnen. Allerdings ist es bei diesen Dichten nicht mehr ganz korrekt die Newtonsche Theorie für die Gravitation zu benutzen, es sollten vielmehr die Effekte der Allgemeinen Relativitätstheorie berücksichtigt werden.[3]. Kann dann auch der Druck der Neutronenmaterie die Gravitation nicht mehr kompensieren, so kollabiert der ausgebrannte Stern zu einem Schwarzen Loch.

[3]Eine ausführliche Behandlung dieses Punktes findet sich z.B. in dem Buch: H. Riffert, H. Müther, H. Herold und H. Ruder: "Matter at High Densities in Astrophysic", Springer Tracts in Modern Physics 133, Springer Verlag 1996, ISBN 3-540-60605-X

7.5 Klassischer Grenzfall

In den vorhergehenden Abschnitten 7.2 und 7.4 wurden die mittleren Besetzungswahrscheinlichkeit für die Einteilchenzustände der Quantengase $< n_s >$ berechnet. Dabei ergaben sich für die Bose - Einstein Statistik in (7.26) und die Fermi-Dirac Statistik in (7.59) mathematisch sehr ähnliche Ausdrücke, die wir in einem zusammenfassen können zu

$$< n_s >= \frac{1}{\exp\left(\beta\left[\varepsilon_s - \mu\right]\right) \mp 1} . \tag{7.79}$$

Für diese Gleichung muß man sich lediglich merken, daß das Minus Zeichen im Nenner für die Bose-Einstein, das Plus Zeichen für die Fermi-Dirac Statistik steht. In beiden Fällen ist das Chemische Potential μ so zu bestimmen, daß die gewünschte Teilchenzahl erzielt wird. Den Übergang vom Quantengas zum klassischen Grenzfall erwartet man nun bei hohen Temperaturen oder auch kleinen Dichten, jedenfalls in den Fällen, wo die Bestzungszahlen für alle relevanten Einteilchenenergien deutlich kleiner sind als 1:

$$< n_s > \ll 1 .$$

Das ist aber gleichbedeutend damit, daß der Nenner in (7.79) sehr viel größer ist als 1, so daß wir die Addition oder Subtraktion der 1 vernachlässigen können. In diesem Fall spielt es dann ja auch keine Rolle mehr ob die atomaren Bestandteile Bosonen oder Fermionen sind: bei diesen kleinen Besetzungswahrscheinlichkeiten werden die Effekte des Pauli Prinzips irrelevant. Es gilt also in beiden Fällen

$$< n_s > \approx \exp\left[\beta\mu - \beta\varepsilon_s\right] \tag{7.80}$$

und die Teilchenzahl ist gegeben durch

$$N = \exp\left[\beta\mu\right] \sum_r \exp\left[-\beta\varepsilon_r\right] , \tag{7.81}$$

woraus sich direkt

$$\exp\left[\beta\mu\right] = \frac{N}{\sum_r \exp\left[-\beta\varepsilon_r\right]} = \frac{N}{\xi} \tag{7.82}$$

berechnen läßt. Dabei bezeichnet ξ wieder die Zustandssumme für ein Teilchen. Setzt man diesen Ausdruck in (7.80) ein, so ergibt sich

$$< n_s >= N \frac{\exp\left[-\beta\varepsilon_s\right]}{\sum_r \exp\left[-\beta\varepsilon_r\right]} \tag{7.83}$$

also genau das Ergebnis der klassischen Maxwell - Boltzmann Verteilung, das wir ja bereits im Abschnitt 7.1 angesprochen haben. Die Ausdrücke für die Besetzungszahlen der Quantengase (7.79) gehen also in die klassische Maxwell - Boltzmann Verteilung über, wenn die Temperatur so groß und die Dichte so klein ist, daß alle Einteilchenenergien ε_s des Systems weit oberhalb des Chemischen Potentials μ liegen.

Mathematisch sehr ähnliche Ausdrücke für Bose-Einstein und Fermi-Dirac Statistik erhält man aber nicht nur für die mittleren Besetzungszahlen in (7.79). Auch die Ausdrücke für die Zustandssummen (7.25) bzw. (7.58) haben eine sehr ähnliche Struktur

$$\ln Z = -\frac{\mu}{T} N \mp \sum_s \ln \left(1 \mp \underbrace{\exp\left[\frac{\mu - \varepsilon_s}{T}\right]}_{\ll 1} \right) , \tag{7.84}$$

wobei wiederum die beiden Minuszeichen für den Bose-Einstein Fall und die Pluszeichen für den Fall der Fermi-Dirac Statistik einzusetzen sind. Im klassischen Grenzfall ist der Wert der Exponentialfunktion in (7.84), wie angedeutet, sehr klein gegenüber 1, so daß man die Logarithmus Funktion entwickeln kann gemäß

$$\ln(1 \pm x) \approx \pm x \,.$$

Setzt man diese Näherung in (7.84) ein, so ergibt sich in jedem Fall

$$\begin{aligned} \ln Z &= -\frac{\mu}{T}N + \sum_s \exp\left[\frac{\mu - \varepsilon_s}{T}\right] \\ &= -\frac{\mu}{T}N + N \end{aligned} \tag{7.85}$$

wobei beim Übergang zur zweiten Zeile die Gleichung (7.81) benutzt wurde. Bildet man nun den “Logarithmus der Gleichung” (7.82)

$$\ln\left(\exp\left[\beta\mu\right]\right) = \frac{\mu}{T} = \ln N - \ln \xi \tag{7.86}$$

so ergibt sich aus (7.85)

$$\begin{aligned} \ln Z &= -N \ln N + N \ln \xi + N \\ &= \ln \xi^N - \ln N! \end{aligned}$$

wobei zum Übergang auf die zweite Zeile die Stirlingsche Formel (4.50) benutzt wurde. Dies bedeutet aber, daß die Zustandssumme der Quantengase für N nicht unterscheidbare Teilchen (7.84) im klassischen Grenzfall übergeht in

$$Z = \frac{\xi N}{N!} \tag{7.87}$$

Dies entspricht aber genau dem Ausdruck (7.2), den wir bereits im Abschnitt 4.3 diskutiert haben.

Kapitel 8

Transporttheorie

8.1 Boltzmann Transport Gleichung

8.1.1 Problemstellung

Bei den Diskussionen in den bisherigen Abschnitten haben wir uns im Wesentlichen auf makroskopische Systeme beschränkt, die im Gleichgewicht sind. Zur Behandlung dieser Systeme genügte es, rein statistische Betrachtungen anzustellen, die Untersuchung der Wechselwirkungen und Prozesse, die zu diesem Gleichgewicht führen war überflüssig. Wenn wir uns jetzt aber z.B. einen Metallstab vorstellen, dessen beide Enden auf verschiedenen Temperaturen gehalten werden, so ist klar, daß in diesem Stab kein globales Gleichgewicht herrscht. In kleinen Teilbereichen mit einer jeweils nahezu konstanten Temperatur kann man sicher noch von einem lokalen Gleichgewicht sprechen. Im gesamten Stab jedoch wird es zu einer Energieübertragung kommen, zu einem Transport von Energie vom Ende mit hoher Temperatur zu dem mit niedriger Temperatur.

Als weiteres Beispiel können wir uns ein System aus zwei Sternen vorstellen, bei denen der eine schwere Partner Material vom leichteren Partner absaugt. Dabei kommt es zur Bildung einer Akkretionsscheibe. Auch diese Scheibe ist natürlich global gesehen nicht im Gleichgewicht. Dennoch macht es Sinn in Unterbereichen eine lokale Temperatur, einen Druck und andere thermodynamische Größen zu definieren. Man geht also auch hier von lokalen Gleichgewichtszuständen aus und betrachten global den Transport von Energie, Materie, Impuls, und ähnlichen kennzeichnenden Größen.

Selbst bei der Behandlung von komplexen Systemen im atomaren oder gar subatomaren Bereich, verwendet man häufig Methoden der Thermodynamik, um die zeitliche Entwicklung von solchen Systemen zu beschreiben. Als Beispiel sei auf die Beschreibung von Kollisionen schwerer Atomkerne hingewiesen. Auch hier werden Transportgleichungen aus der Thermodynamik benutzt. Allerdings muß man dabei stets kritisch überprüfen, wie zuverlässig die thermodynamischen Vorhersagen sind, wenn man annimmt, daß Teilbereiche eines Systems aus vielleicht 2 mal 200 Nukleonen (im Fall daß man Blei Atomkerne auf Blei Atomkerne schießt) im thermischen Gleichgewicht sind.

Bei all diesen Vorgängen nehmen wir an, daß es es eine statistische Verteilungsfunktion im Phasenraum gibt. Diese Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ gibt an, wie stark die Dichte der

Atome, Moleküle oder andere mikroskopische Konstituenten am Ort $\vec{r}$ mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ ist. Genauer definiert uns

$$\begin{aligned} f(\vec{r},\vec{v},t)\, d^3r\, d^3v \quad := & \quad \text{Zahl der Atome im Intervall } [\vec{r},\vec{r}+d\vec{r}] \times [\vec{v},\vec{v}+d\vec{v}] \\ & \quad \text{zum Zeitpunkt } t. \end{aligned} \tag{8.1}$$

Mit dieser Verteilungsfunktion kann man nun verschiedene Mittelwerte ausrechnen. Ein Beispiel ist das Integral über den gesamten Phasenraum, welches gerade die totale Teilchenzahl liefert

$$\int f(\vec{r},\vec{v},t)\, d^3r\, d^3v = N\,.$$

Formal könnte das Ergebnis dieses Integrals von der Zeit abhängen. Wenn man jedoch ein System betrachtet, bei dem keine Teilchen erzeugt oder vernichtet werden können, wird die Verteilungsfunktion f zwar im allgemeinen Fall von der Zeit abhängen, sie muß aber die Bedingung erfüllen, daß das Integral über den Phasenraum die Teilchenzahl N liefert, unabhängig von der Zeit.

Häufig berechnet man nicht Integrale über den ganzen Phasenraum, sondern wertet nur das Integral über die Geschwindigkeiten aus

$$\begin{aligned} \int f(\vec{r},\vec{v},t)\, d^3v &= n(\vec{r},t) \quad \text{Teilchendichte} \\ \int m f(\vec{r},\vec{v},t)\, d^3v &= \rho(\vec{r},t) \quad \text{Massendichte} \end{aligned} \tag{8.2}$$

mit m der Masse eines Atoms oder mikroskopischen Konstituente des Systems. Natürlich kann man auch lokale Mittelwerte bestimmen, in dem man eine Observalble $\chi(\vec{r},\vec{v},t)$ mit der Verteilungsfunktion f an einem Ort und zu einer Zeit über alle Geschwindigkeiten mittelt:

$$< \chi > (\vec{r},t) := \frac{1}{n(\vec{r},t)} \int f(\vec{r},\vec{v},t)\chi(\vec{r},\vec{v},t)\, d^3v \tag{8.3}$$

Die eckigen Klammern sollen in diesem Kapitel diese Mittelung über die Geschwindigkeiten bezeichnen. Ein spezielles Beispiel für ein solche Mittelung ist die lokale Driftgeschwindigkeit

$$\vec{u}(\vec{r},t) :=< \vec{v} >= \frac{1}{n(\vec{r},t)} \int f(\vec{r},\vec{v},t)\vec{v}\, d^3v \tag{8.4}$$

wobei wir also für die Observable χ in (8.3) $\chi = \vec{v}$ gewählt haben.

8.1.2 Boltzmann Transport Gleichung

Uns interessiert im folgenden die zeitliche Entwicklung der Verteilungsfunktion und der daraus resultierenden Mittelwerte. Dabei betrachten wir ein System mit so niedrigerer Dichte, daß man in erster Näherung eine unabhängige Bewegung der einzelnen Teilchen in einem äußeren Kraftfeld $\vec{F}(\vec{r},\vec{v},t)$ annehmen kann. Diese unabhängige Teilchenbewegung mag allenfalls durch Stoßprozesse beeinflußt werden, bei denen jeweils immer zwei Atome aneinander gestreut werden.

Nimmt man in einem ersten Schritt an, daß sich die Konstituenten ohne jede Wechselwirkung untereinader bewegen, so sollten alle Atome am Ort $\vec{r}$ mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ sich nach einem infinitesimalen Zeitschritt δt am Ort $\vec{r} + \vec{v}\delta t$ befinden. Ihre Geschwindigkeit wird im gleichen Zeitabschnitt durch die Beschleunigung im Kraftfeld $\vec{F}$ auf $\vec{v} + \vec{F}/m\delta t$ verändert. Für die Verteilung gilt also im stoßfreien Fall

$$\begin{aligned} f(\vec{r}, \vec{v}, t) &= f\left(\vec{r} + \vec{v}\delta t, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}\delta t, t + \delta t\right) \\ &= f(\vec{r}, \vec{v}, t) + \delta t \left\{\vec{v}\vec{\nabla} + \frac{\vec{F}}{m}\vec{\nabla}_v + \frac{\partial}{\partial t}\right\} f(\vec{r}, \vec{v}, t) \end{aligned} \tag{8.5}$$

wobei in der zweiten Zeile die Verteilungsfunktion aus der ersten Zeile linear entwickelt wurde. Der Gradient Operator $\vec{\nabla}_v$ steht dabei für den Operator bestehend aus den Ableitungen nach den Geschwindigkeitskomponenten. Daraus können wir nun entnehmen

$$\left\{\vec{v}\vec{\nabla} + \frac{\vec{F}}{m}\vec{\nabla}_v + \frac{\partial}{\partial t}\right\} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Coll.} . \tag{8.6}$$

Die rechte Seite dieser Gleichung, der sogenannte Kollisionsterm beschreibt die Änderung der Verteilungsfunktion f durch Stöße zwischen den Konstituenten. Dieser Term ist identisch Null, wenn keine Stöße berücksichtigt werden sollen, so daß wir wieder bei dem Ergebnis aus (8.5) angelangt sind.

Wie sieht nun dieser Kollisionsterm aus? Zur Bestimmung dieses Terms nehmen wir an, daß an einer Stelle im Ortsraum $\vec{r}$ zwei atomare Teilchen mit den Anfangsgeschwindigkeiten $\vec{v}_1$ und $\vec{v}_2$ so kollidieren, daß die Geschwindigkeiten

$$\vec{v}_1 \Rightarrow \vec{v}_1{}' \quad \text{und} \quad \vec{v}_2 \Rightarrow \vec{v}_2{}'$$

übergehen. Der Wirkungsquerschnitt für einen solchen Streuprozess sei durch den Wirkungsquerschnitt

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}$$

charakterisiert. Im Fall der elastischen Streuung steht Ω für den Streuwinkel, bei inelastischer Streuung soll der Parameter Ω aber auch den Energietransfer enthalten. Eine Integration über $d\Omega$ beinhaltet also alle möglichen Streuprozesse bei vorgegebenen Anfangsgeschwindigkeiten. Die Zahl der Stöße pro Zeiteinheit hängt aber nicht nur von diesem Wirkungsquerschnitt und der Zahl der Teilchen, die sich am Ort $\vec{r}$ mit den entsprechenden Startgeschwindigkeiten befinden, sondern auch von der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner $|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$ ab. Ist diese Relativgeschwindigkeit nämlich z.B. null, so wird es nie zu einem Stoß kommen. Insgesamt ist also die Zahl der Stöße pro Zeiteinheit, die atomare Teilchen aus der Phasenzraumzelle $[\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}] \times [\vec{v}_1, \vec{v}_1 + d\vec{v}_1]$ herausschlagen

$$R\, d^3r\, d^3v_1 = \left\{f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) \int d^3v_2\, f(\vec{r}, \vec{v}_2, t)|\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \int d\Omega\, \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right\} d^3r\, d^3v_1 \tag{8.7}$$

Die Zahl der atomaren Teilchen in der Phasenraumzelle wird aber durch Stöße nicht nur verringert. Im gleichen Zeitraum werden auch Atome aus anderen Phasenraumzellen in die Referenzzelle bei $\vec{v}_1$ gestoßen. Diese Anzahl beträgt

$$\bar{R}\, d^3r\, d^3v_1 = d^3r \int d\Omega\, \frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial \Omega} \int d^3v_1' d^3v_2' f(\vec{r}, \vec{v}_1{}', t) f(\vec{r}, \vec{v}_2{}', t)|\vec{v}_1{}' - \vec{v}_2{}'| \,. \tag{8.8}$$

$\bar{\sigma}$ steht dabe für den Wirkungsquerschnitt der Reaktion $\vec{v}_1{}' \to \vec{v}_1$ und $\vec{v}_2{}' \to \vec{v}_2$ also gerade der zeitumgekehrten Reaktion wie in (8.7). Wegen der Invarianz gegenüber Zeitumkehr gilt allerdings $\bar{\sigma} = \sigma$. Bei vorgegebenem Ω muß dabei in (8.8) lediglich daß Integral über v_1' ausgeführt werden, die andere Geschwindigkeit ist bereits durch den Reaktionsparameter Ω festgelegt. Nimmt man nun an, daß $|\vec{v}_1{}' - \vec{v}_2{}'| = |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$, eine Annahme, die eigentlich nur bei elastischen Stößen gilt, so ergibt sich aus (8.8)

$$\bar{R}\, d^3r\, d^3v_1 = d^3r \int d\Omega \, \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \int d^3v_1 d^3v_2 f(\vec{r}, \vec{v}_1{}', t) f(\vec{r}, \vec{v}_2{}', t) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \,. \tag{8.9}$$

und die Änderung der Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, \vec{v}_1, t)$ durch Stöße ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Coll.} &= \bar{R} - R \\ &= \int d\Omega \, \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \int d^3v_2 |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \left(f_1' f_2' - f_1 f_2\right) \end{aligned} \tag{8.10}$$

Dabei haben wir die Abkürzungen eingeführt

$$\begin{aligned} f_1 &= f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) \\ f_1' &= f(\vec{r}, \vec{v}_1{}', t) \end{aligned}$$

und entsprechend für f_2, f_2' wobei die Geschwindigkeiten $v_1 \to v_2$ zu ersetzen sind. Damit ist die rechte Seite von (8.6) spezifiziert und die Boltzmann Transport Gleichung definiert.

Man sieht an dieser Stelle, daß eine Lösung dieser Transportgleichung sehr aufwendig ist. Es handelt sich ja dabei um ein Integro - Differentialgleichung für eine Verteilungsfunktion, die im 6-dimensionalen Phasenraum definiert ist und dann auch noch von der Zeit abhängt. Es liegt deshalb nahe Näherungsmethoden zu entwickeln. Ein Beispiel für solche Näherungen werden wir im nächsten Abschnitt diskutieren.

8.2 Erhaltungssätze und Hydrodynamik

Eine Möglichkeit einfachere Gleichungen aus der Boltzmann Transport Gleichung (8.6) herzuleiten, besteht darin sogenannte Erhaltungsgrößen zu betrachten. Unter einer Erhaltungsgröße verstehen wir dabei eine dynamische Variable $\chi(\vec{r}, \vec{v}, t)$ eines der atomaren Konstituenten des Systems, deren Summe bei einem Stoß zweier dieser Konstituenten erhalten bleibt. Es muß also gelten

$$\chi(\vec{r}, \vec{v}_1, t) + \chi(\vec{r}, \vec{v}_2, t) = \chi(\vec{r}, \vec{v}_1{}', t) + \chi(\vec{r}, \vec{v}_2{}', t)$$

wobei wir wieder die Nomenklatur des Abschnittes 8.1 übernommen haben und diese Gleichung auch wieder entsprechend abkürzen wollen in der Form

$$\chi_1 + \chi_2 = \chi_1' + \chi_2' \tag{8.11}$$

Beispiele für solche Erhaltungsgrößen sind etwa $\chi = mv_x$, also die karthesischen Komponenten der Impulsvektoren oder aber auch einfach die Massen m der Konstituenten. Betrachten wir nun für eine solche Erhaltungsgröße das Integral

$$\int d^3v_1\, \chi_1 \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Coll.} = \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega\, \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|\, (f_1' f_2' - f_1 f_2)\, \chi_1\,. \tag{8.12}$$

Die rechte Seite haben wir dabei durch Ausnutzen von (8.10) gewonnen. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß der Integrand auf der rechten Seite dieser Gleichung ohne den Faktor χ_1 symmetrisch ist unter Vertauschung der Integrationsvariablen $v_1 \leftrightarrow v_2$. Dies bedeutet aber das das gesamte Integral in (8.12) identisch ist zu dem, bei dem wir ersetzen

$$\chi_1 \to \chi_2 \tag{8.13}$$

Ganz analog findet man, daß das Integral ohne den Faktor χ_1 gerade das Vorzeichen ändert, wenn man gleichzeitig $v_1 \leftrightarrow v_1'$ und $v_2 \leftrightarrow v_2'$ ersetzt. Es gilt also, daß das Integral invariant bleibt, wenn wir

$$\chi_1 \to -\chi_1' \tag{8.14}$$

ersetzen. Entsprechend kann man sich auch noch davon überzeugen, daß das Integral auf der rechten Seite von (8.12) invariant unter

$$\chi_1 \to -\chi_2' \tag{8.15}$$

ist. Benutzt man all diese Identitäten, so ergibt sich für (8.12)

$$\begin{aligned} \int d^3v_1\, \chi_1 \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Coll.} &= \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega\, \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|\, (f_1' f_2' - f_1 f_2)\, \frac{1}{4}(\chi_1 + \chi_2 - \chi_1' - \chi_2') \\ &= 0 \end{aligned} \tag{8.16}$$

wobei sich die letzte Zeile wegen des Erhaltungssatzes (8.11) ergibt. Nachdem wir also hier die rechte Seite der Boltzmann Transport Gleichung (8.6) mit χ_1 multipliziert haben können wir das entsprechend auch mit der linken Seite machen

$$0 = \int d^3v_1\, \chi_1 \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Coll.}$$

$$= \int d^3v_1 \left\{ \underbrace{\chi_1 \frac{\partial f_1}{\partial t}}_{\text{a)}} + \underbrace{\chi_1 \vec{v}_1 \vec{\nabla} f_1}_{\text{b)}} + \underbrace{\chi_1 \frac{\vec{F}}{m} \vec{\nabla}_{v_1} f_1}_{\text{c)}} \right\} \tag{8.17}$$

Wir wollen nun die drei Terme a), b) und c) in der letzten Zeile dieser Gleichung einzeln diskutieren:

a) Nehmen wir hier und im folgenden an, daß die Erhaltungsgröße χ nicht explizit von der Zeit abhängt so können wir den Term a) umschreiben

$$\int d^3v_1\, \chi_1 \frac{\partial f_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int d^3v_1\, \chi_1 f_1 = \frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) < \chi_1 f_1 > \tag{8.18}$$

In der letzten Gleichung haben wir die Definition der Geschwindigkeitsmittelung aus (8.3) übernommen.

c) Wenn man die karthesischen Komponenten des Ortsvektors mit x_i, $i = 1, 2, 3$ bezeichnet und entsprechend die des Geschwindigkeitsvektors mit v_i so ergibt sich für den Term b) aus (8.17)

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{3} \int d^3v\, \chi \frac{\partial f}{\partial x_i} v_i &= \sum_{i=1}^{3} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i} \int d^3v\, \chi f\, v_i - \int d^3v\, f\, v_i \frac{\partial \chi}{\partial x_i} \right\} \\ &= \sum_{i=1}^{3} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i} n(\vec{r}, t) < v_i \chi > - n \left\langle v_i \frac{\partial \chi}{\partial x_i} \right\rangle \right\} . \end{aligned} \tag{8.19}$$

c) Mit der entsprechenden Nomenklatur ergibt sich für den Term c) aus (8.17)

$$\sum_{i=1}^{3} \int d^3v\, \chi \frac{F_i}{m} \frac{\partial f}{\partial v_i} = \sum_{i=1}^{3} \left\{ \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial v_i} \int d^3v \chi\, f\, F_i - \frac{1}{m} \int d^3v \chi\, f \frac{\partial F_i}{\partial v_i} - \frac{1}{m} \int d^3v\, f\, F_i \frac{\partial \chi}{\partial v_i} \right\} . \tag{8.20}$$

Der erste Term auf der rechten Seite dieser Gleichung entspricht einem Integral über der Divergenz eines Vektorfeldes (Divergenz allerdings bezogen auf die Geschwindigkeitskoordinaten) so daß man den Gaußschen Satz anwenden kann

$$\int d^3v\, \mathrm{div}(f\, \chi\, \vec{F}) = \oint d\vec{o}_v f\, \chi\, \vec{F} = 0 .$$

Die Null ergibt sich dann daraus, daß die Verteilungsfunktion für $v \to \infty$ verschwindet. Bei Kraftfeldern $\vec{F}$, die nicht geschwindigkeitsabhängig sind, verschwindet auch der zweite Term auf der rechten Seite von (8.20) so daß man insgesamt behält

$$\sum_{i=1}^{3} \int d^3v\, \chi \frac{F_i}{m} \frac{\partial f}{\partial v_i} = - \sum_{i=1}^{3} \frac{n(\vec{r}, t)}{m} \left\langle F_i \frac{\partial \chi}{\partial v_i} \right\rangle . \tag{8.21}$$

Faßt man die Ergebnisse von (8.18) - (8.21) zusammen, so ergibt sich aus (8.17)

$$\frac{\partial}{\partial t} < n\chi > + \sum_{i=1}^{3} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i} < n\, v_i \chi > - \left\langle n\, v_i \frac{\partial \chi}{\partial x_i} \right\rangle - \frac{n}{m} \left\langle F_i \frac{\partial \chi}{\partial v_i} \right\rangle \right\} = 0 \tag{8.22}$$

Als erste Anwendung dieser Gleichung wollen wir die Erhaltungsgröße $\chi = m$ betrachten. In diesem Fall entfallen alle Terme in (8.22), die Ableitungen von χ nach Ort oder Geschwindigkeit enthalten, und die Gleichung reduziert sich auf

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial t} < n\,m > + \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_i} < m\,n\,v_i > \\ &= \frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r},t) + \vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u}) \end{aligned} \tag{8.23}$$

wobei wir die Massendichte ρ und die Driftgeschwindigkeit $\vec{u}$ aus den Definitionen (8.2) und (8.4) übernommen haben. Man bezeichnet (8.23) als Kontinuitätsgleichung der Hydrodynamik, da ja in ihr die Summe aus der zeitlichen Änderung der Massendichte plus die Divergenz des Massenstromdichte, definiert als das Produkt von Massendichte und Driftgeschwindigkeit am Ort $\vec{r}$, verschwindet.

Als zweite Anwendung benutzen wir für χ eine karthesische Komponente des Impulsvektors:

$$\chi = mv_i\,.$$

Damit reduziert sich (8.22) auf

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho u_i + \sum_{j=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_j}\rho < v_j v_i > - \frac{\rho}{m}F_i = 0\,. \tag{8.24}$$

Da wir mit den karthesischen Komponenten der Driftgeschwindigkeit u_i und u_j schreiben können

$$< v_j v_i > = < (v_i - u_i)(v_j - u_j) > + u_i u_j$$

ergibt sich aus (8.24)

$$\underbrace{\frac{\partial\rho}{\partial t}u_i} + \rho\frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^{3}\left\{\frac{\partial}{\partial x_j}\rho < (v_i - u_i)(v_j - u_j) > + \underbrace{\frac{\partial\rho}{\partial x_j}u_j u_i + \rho\frac{\partial u_j}{\partial x_j}} + \rho u_j\frac{\partial u_i}{\partial x_j}\right\} - \frac{\rho}{m}F_i = 0\,. \tag{8.25}$$

Die mit einer geschweiften Klammer unterlegten Terme entsprechen gerade der rechten Seite der Kontinuitätsgleichung (8.23) multipliziert mit u_i und heben sich also gegenseitig auf. Dividiert man die verbleibenden Terme durch die Massendichte ρ so ergibt sich

$$\left\{\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u}\cdot\vec{\nabla}\right\} u_i = \frac{F_i}{m} - \frac{1}{\rho}\sum_{j=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_j}\mathcal{P}_{ij} \tag{8.26}$$

wobei wir die Definition des Spannungstensors

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{ij} &:= \int d^3v f(\vec{r},\vec{v},t)(v_i - u_i)(v_j - u_j) \\ &= \rho < (v_i - u_i)(v_j - u_j) > \end{aligned} \tag{8.27}$$

vorweggenommen haben. Faßt man die Gleichungen (8.26) für die drei karthesischen Komponenten zu einer Vektorgleichung zusammen erhält man die Eulersche Gleichung der Hydrodynamik

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{u} = \frac{\vec{F}}{m} - \frac{1}{\rho}\vec{\nabla}\cdot\mathcal{P} \tag{8.28}$$

Die linke Seite dieser Gleichung kann man als totale Ableitung des Vektors der Driftgeschwindigkeit verstehen. Sie enthält die partielle Ableitung von $\vec{u}$ nach der Zeit, darüber hinaus die Änderung des Vektorfeldes $\vec{u}$ am Ort $\vec{r}$, die durch die Driftgeschwindigkeit des Systems zustande kommt. Diese totale Ableitung der mittleren Geschwindigkeit wird einerseits durch die Newtonsche Beschleunigung $\vec{F}/m$, verursacht durch das externe Kraftfeld bewirkt. Hinzu kommt jedoch noch eine weitere "Beschleunigung", die mit dem Gradienten des Spannungstensors verknüpft ist.

Zum Verständnis dieser zusätzlichen Kraft und der Funktion des Spannungstensors, betrachten wir eine einfache Verteilungsfunktion der Form

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = n(\vec{r}, t) \left(\frac{m}{2\pi\Theta} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(\vec{v} - \vec{u})^2}{2\Theta} \right] . \tag{8.29}$$

Dabei ist die Geschwindigkeitsverteilung so angelegt, daß sich die Geschwindigkeiten am Ort $\vec{r}$ in Form einer Gaußverteilung um die lokale Driftgeschwindigkeit $\vec{u}$ verteilen. Die Breite dieser Gaußverteilung entspricht der Breite einer Maxwell Verteilung für ein freies Gas mit einem Temperaturparameter Θ, der auch lokal definiert sein kann, also von $\vec{r}$ und t abhängen kann. Berechnet man für diese Verteilungsfunktion die Matrixelemente des Spannungstensors, so ergibt sich

$$\mathcal{P}_{ij} = \begin{cases} 0\,, & \text{für } i \neq j \\ n\Theta\,, & \text{für } i = j \end{cases} \tag{8.30}$$

Der Spannungstensor ist also diagonal und enthält in der Diagonale ein Produkt aus lokaler Teilchendichte $n(\vec{r}, t)$ und Temperatur $\Theta(\vec{r}, t)$. Dies entspricht also einem lokalen Druck, dem hydrostatischen Druck. Eine Kraftwirkung ergibt sich, wenn sich die Druckdichte (also $\mathcal{P}/\rho$) mit dem Ort ändert, also von einer Seite ein größerer Druck auf eine Fläche ausgeübt wird als von einer anderen.

Zusammenfassend können wir also die Effekte des hydrostatischen Drucks auf die Driftgeschwindigkeit folgendermaßen deuten: Durch lokal unterschiedliche Temperaturen Θ kommt es zu unterschiedlich starken Fluktuationen um die lokale Driftgeschwindigkeit. Dies entspricht einem hydrostatischen Druck. Gibt es einen Gradient in diesem Druck, so beeinflußt das die Driftgeschwindigkeit wie in der Eulerschen Gleichung angegeben.

Kapitel 9

Anhänge

A Vollständige Differentialform

Es sei die Funktion F(x,y) gegeben. Ihr vollständiges Differential ist definiert durch:

$$\begin{aligned} dF &= F(x+dx, y+dy) - F(x,y) \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial x} F(x,y)\right]_y dx + \left[\frac{\partial}{\partial y} F(x,y)\right]_x dy \\ &= A(x,y)\,dx + B(x,y)\,dy \end{aligned} \tag{A.1}$$

Bei den Differentiationen nach x, y wird die jeweils andere (undifferenzierte) Größe konstant gehalten. Wir bringen das dadurch zum Ausdruck, daß die jeweils festgehaltene Variable als unterer Index angefügt wird. Aus der Gestalt der vollständigen Differentialform (auch als totales Differential bezeichnet) erhalten wir die charakterisierende Eigenschaft:

$$\int_1^2 dF = F(x_2, y_2) - F(x_1, y_1) \tag{A.2}$$

Das Integral über diese Differentialform hängt also nur von den Endpunkten des Integrals ab und ist unabhängig von dem Weg, der uns vom Punkt 1 zum Punkt 2 bringt. Aus der Gleichung (A.1) können wir auch entnehmen, daß eine infinitesimale Größe

$$A(x,y)\,dx + B(x,y)\,dy \quad \text{mit } dx \text{ und } dy \text{ infintesimal klein}$$

genau dann eine vollständige Differentialform ist, wenn es eine Funktion $F(x,y)$ gibt, für die gilt:

$$A(x,y) = \left[\frac{\partial}{\partial x} F(x,y)\right]_y \quad \text{und} \quad B(x,y) = \left[\frac{\partial}{\partial y} F(x,y)\right]_x \tag{A.3}$$

Diese Zusammenhänge sollen an einem Beispiel erläutert werden. Seien die Funktionen $A(x,y)$ und $B(x,y)$ gegeben durch

$$A(x,y) = xy \quad \text{und} \quad B(x,y) = \frac{1}{2}x^2 \tag{A.4}$$

Man sieht sofort, daß mit der Funktion

$$F(x,y) = \frac{1}{2}x^2 y \tag{A.5}$$

die Bedingungen (A.3) erfüllt sind, sodaß

$$dF = xy\,dx + \frac{1}{2}x^2\,dy \tag{A.6}$$

ein vollständiges Differential bildet. Integrieren wir nun dieses Differential vom Punkt 1 ($x_1 = 0, y_1 = 0$) zum Punkt 2 ($x_2 = 1, y_2 = 1$) so ist dieses Integral unabhängig vom Weg und liefert den Wert

$$\int_1^2 dF = F(x_2, y_2) - F(x_1, y_1) = \frac{1}{2} \tag{A.7}$$

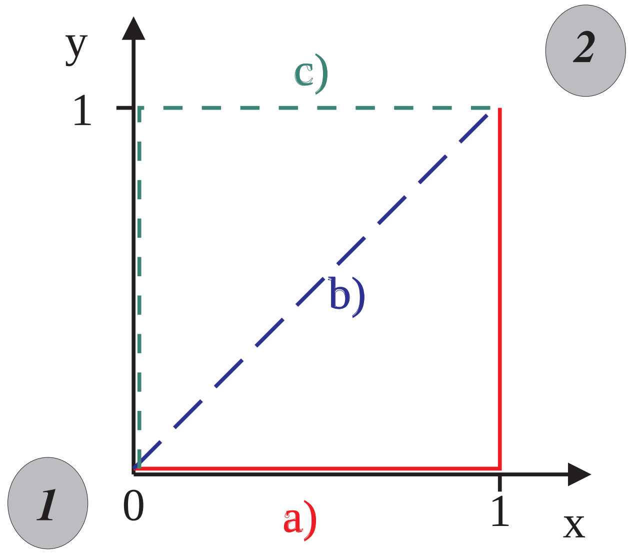


Abbildung A.1: *Verschiedene Wege zur Integration der Differentialform dF von (A.6)*

Dieses Ergebnis kann man natürlich auch auf mühsamere Weise erhalten, indem man das Integral für verschiedene Wege ausführt. Als Beispiele sind 3 Wege (a, b, c) in der Figur A.1 skizziert. Wir wollen dies für die Wege a und b explizit vorführen. Im Fall des Weges a gilt

$$\begin{aligned} \int_{\text{Weg a}} dF &= \int_0^1 A(x,0)\,dx + \int_0^1 B(1,y)\,dy \\ &= \int_0^1 0x\,dx + \int_0^1 \frac{1}{2}1^2\,dy \\ &= 0 + \frac{1}{2} \end{aligned}$$

also das gleiche Ergebnis wie in (A.7). Zur Berechnung des Wegintegrals über den Weg b definieren wir diesen Weg in der Form

$$(x(t), y(t)) = (t, t) \quad \text{für} \quad 0 \le t \le 1$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \int_{\text{Weg b}} dF &= \int_0^1 \left[A(x(t), y(t))\frac{dx}{dt} + B(x(t), y(t))\frac{dy}{dt} \right] dt \\ &= \int_0^1 \left[t^2 + \frac{1}{2}t^2 \right] dt = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Also auch hier das gleiche Resultat, was sich natürlich auch ergibt, wenn man den Weg c oder noch sehr viel kompliziertere Wege $1 \Rightarrow 2$ wählt.

In der Thermodynamik kann man nun z.B. die innere Energie eines Makrosystems eindeutig bestimmen und z.B. als Funktion der Zustandsvariablen Entropie S und Volumen

V angeben: $E(S,V)$. Für diese Funktion kann man das vollständige Differential angeben

$$\begin{aligned} dE &= \left[\frac{\partial E}{\partial S}\right]_V dS + \left[\frac{\partial E}{\partial V}\right]_S dV \\ &= T\,dS - p\,dV \end{aligned}$$

wobei natürlich die zweite Gleichung eine physikalische Aussage, beziehungsweise eine Definitionsgleichung für Temperatur T und Druck p darstellt.

Andererseits stellt z.B. die Wärme keine Zustandsgröße dar: Man kann nicht sagen ein System enthält 50 Joule Wärmeenergie und 30 Joule mechanische Energie. Dementsprechend gibt es auch kein totales Differential dQ sondern nur eine differentiell kleine Größe δQ, eine kleine Energiedifferenz, die in der Form von Wärme entlang eines bestimmten Weges des Systems im Phasenraum auf das System übertragen wurde. Für quasistatische Prozesse gilt

$$\delta Q = T\,dS \tag{A.8}$$

Die Entropie wiederum ist eine Zustandsgröße (Für jeden Zustand des Systems kann man die Entropie eindeutig bestimmen) und kann z.B. als Funktion $S(E,V)$ angegeben werden. Damit ist also ein Integral der Differentialform

$$dS = \frac{1}{T}\delta Q \tag{A.9}$$

wegunabhängig. Durch Hinzufügen des Faktors $(1/T)$ wird also aus δQ eine Differentialform (Beachte $(1/T)$ ist im Allgemeinen keine Konstante sondern ändert sich entlang des Integrationsweges und ist selbst wegabhängig). Man nennt diesen Faktor $(1/T)$ in (A.9), der aus der infinitesimalen Größe δQ eine vollständiges Differential macht, einen **integrierenden Faktor**.

Ist die Funktion $F(x,y)$ wenigstens zweimal stetig differenzierbar nach den Variablen x und y, so ist die zweite Ableitung

$$\frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial y\,\partial x}\,, \tag{A.10}$$

also unabhängig von der Reihenfolge der Ableitungen. Mit der Nomenklatur von (A.3) gilt also

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

Es gilt allgemein

$$\begin{matrix} A(x,y)\,dx + B(x,y)\,dy \\ \text{ist vollst. Differential} \end{matrix} \qquad \Leftrightarrow \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y \tag{A.11}$$

Aus dem Ausdruck für das vollständige Differential (A.1) können wir schließlich noch das Verhältnis von dx und dy ablesen, wenn F konstant bleibt also $dF = 0$ gilt:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_F = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y} \tag{A.12}$$

B Molekularfeldtheorie mit Maple

In diesem Anhang wird vorgestellt, wie man mit einem Computer Werkzeug zum symbolischen Rechnen eine selbstkonsistente Lösung der Gleichungen (5.51) zur Molekularfeld Näherung eines Ferromagneten, die ausführlich im Abschnitt 5.3 vorhgestellt wurde, erzielen kann. Als Beispiel wird in der Abbildung B ein kurzes Protokoll einer MAPLE Sitzung (MAPLE 5 - xmaple für Linux Betriebssysteme) wiedergegeben.

Die dabei definierten Funktion $f1$ und $f2$ entsprechen den beiden Funktionen aus Gleichung (5.51). Der Parameter α wird hier mit x beszeichnet. Zur Vereinfachung der Nomenklatur wird außerdem gesetzt

$$\begin{aligned} g\mu_B &= 1 \\ 2n\kappa &= 1 \\ S &= \frac{7}{2} \end{aligned}$$

Der Parameter t entspricht der Temperatur und ho dem Wert für das externe Magnetfeld. Mit Hilfe der PLOT Funktion werden die beiden Funktionen grafisch dargestellt. Die Prozedur FSOLVE liefert eine numerische Lösung für

$$f1 - f2 = 0 \tag{B.1}$$

Hier kann man als weiteren Parameter ein Intervall eingeben, in dem nach der Nullstelle gesucht werden soll. Dadurch können die evenetuell vorhandenen 3 Lösungen bestimmt werden.

1

```
> f1:=4*coth(4*x)-0.5*coth(0.5*x);
```

$$f1 := 4\coth(4\,x) - .5\coth(.5\,x)$$

```
> t:=3;
```

$$t := 3$$

```
> h0:=-.6;
```

$$h0 := -.6$$

```
> f2:=t*(x-h0/t);
```

$$f2 := 3\,x + .6000000000$$

```
> plot({f1,f2},x=-3..3,-4..4);
```

```
> y:=fsolve(f1-f2,x);
```

$$y := .5214888658$$

```
> evalf(4*coth(4*y)-0.5*coth(0.5*y));
```

$$2.164466596$$

Abbildung B.1: *Protokoll einer MAPLE Sitzung zur Lösung der Molekularfeldgleichungen*

C Energie des van der Waals Gases

In diesem Anhang soll die Abhängigkeit der Inneren Energie E eines Gas, das der van der Waalschen Zustandsgleichung (6.53)

$$p = \frac{NT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

genügt, diskutiert werden. Ausgehend von der Differentialform fr die Innere Energie (3.3) betrachten wir dazu

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}(dE + p\,dV) \\ &= \frac{1}{T}\left(dE + \left(\frac{NT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) dV\right) \\ &= \frac{1}{T}\left(\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{NT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) dV\right) \end{aligned} \tag{C.1}$$

Damit erhält man

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{N}{V-b} - \frac{a}{TV^2}\,. \end{aligned} \tag{C.2}$$

Da wir annehmen können, daß die Entropie zweimal stetig differenzierbar ist, gilt natürlich auch

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} &= \frac{1}{T}\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \\ &= \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \\ &= \frac{1}{T}\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2}\frac{\partial E}{\partial V} + \frac{a}{T^2 V^2}\,. \end{aligned} \tag{C.3}$$

Vergleicht man die erste und die dritte Zeile in dieser Gleichung, so ergibt sich

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \tag{C.4}$$

Wenn man ausserdem davon ausgeht, daß für ein atomares ideales Gas gilt (siehe (4.51))

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}N\,,$$

so ergibt sich insgesamt für die Energie eines atomaren van der Waals Gases

$$E = \frac{3}{2}NT - \frac{a}{V}\,. \tag{C.5}$$