

Skript zur Vorlesung

Theoretische Physik IV: Statistische Physik

Prof. Dr. Mario Berta
LaTeX:
Sjang Steinschuld WS23/24
Nick Hartmann WS24/25

WS24/25
(basierend auf WS23/24 Version – wird auf RWTH Moodle laufend
verbessert/angepasst/erneuert)

Stand: 7. Februar 2025

Quellen

Basierend auf den Vorlesungsskripten von

- David Tong: Lectures on Statistical Physics (Cambridge 2012)
- Stefan Wessel: Theoretische Physik IV Statistische Mechanik (RWTH Aachen 2017)
- Fabian Hassler: Statistische Mechanik (RWTH Aachen 2021)

Feedback bitte direkt an Nick Hartmann, E-Mail: nick.david.hartmann@rwth-aachen.de.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung statistische Physik	4
1.1	Motivation	4
1.2	Mikrokanonisches Ensemble	5
	Einschub: Dichtematrizen in der Quantenmechanik	6
1.2.1	Boltzmann-Entropie	8
1.2.2	Temperatur	9
1.2.3	Wärmekapazität	10
1.2.4	Zwei-Level-System	11
1.2.5	Druck und Volumen	13
1.3	Kanonisches Ensemble	14
1.3.1	Energiefluktuationen	15
1.3.2	Gibbs-Entropie	17
	Einschub: von Neumann-Verschrankungsentropie	20
1.3.3	Freie Energie	21
1.4	Großkanonisches Ensemble	21
1.5	Zusammenfassung	25
2	Klassische Gase	26
2.1	Klassische Mechanik versus Quantenmechanik	26
2.2	Ideales Gas	29
2.2.1	Ideale Gasgleichung	30
2.2.2	Großkanonisches Ensemble	32
2.3	Maxwell-Boltzmann-Verteilung	33
2.4	Diatomiges Gas	34
2.5	Interagierendes Gas	37
2.5.1	Virialentwicklung	37
2.5.2	Van-der-Waals-Gleichung	40
3	Quantengase	44
3.1	Zustandsdichte	44
3.2	Photonengas	46
	Kosmische Hintergrundstrahlung	50
3.3	Phononengas	50
3.4	Diatomiges Quantengas	55
	Mathematischer Exkurs: Polylogarithmus	58
3.5	Bosonengas	59
3.5.1	Bose-Einstein-Verteilung	60
3.5.2	Hochtemperaturentwicklung	62
3.5.3	Tieftemperaturgrenzfall: Bose-Einstein-Kondensat	64
3.5.4	Wärmekapazität	67
3.6	Fermionengas	69
3.6.1	Fermi-Dirac-Verteilung	69
3.6.2	Grundzustand	71
3.6.3	Sommerfeld-Entwicklung	72
3.6.4	Anwendung: Weiße Zwerge	75

4	Thermodynamik	77
4.1	Einleitung	77
4.2	Nullter Hauptsatz	77
4.3	Erster Hauptsatz	79
4.3.1	Quasi-statischer Prozess	79
4.4	Zweiter Hauptsatz	80
4.4.1	Carnot-Prozess	81
4.4.2	Temperatur	83
4.4.3	Entropie	85
4.4.4	Exkurs: Statistische Bedeutung der Wärme und Arbeit	87
	Exkurs: Statistische Bedeutung der Wärme und Arbeit	87
4.4.5	Irreversibilität	89
4.5	Dritter Hauptsatz	90
4.6	Thermodynamische Potentiale	92
4.6.1	Freie Energie	92
	Einschub: Legendre-Transformation	93
4.6.2	Gibbs-Energie	93
4.6.3	Enthalpie	94
4.6.4	Großkanonisches Potential	95
4.6.5	Maxwell-Relationen	96
4.6.6	Antwortgrößen	97
4.7	Mehrstoffsysteme	98
4.7.1	Mischungen	98
4.7.2	Lösungen	101
4.7.3	Chemisches Gleichgewicht	102
4.8	Phasenübergänge	103
4.8.1	Phasendiagramme	103
4.8.2	Van-der-Waals-Gleichung	105
4.8.3	Clausius-Clapeyron-Gleichung	109
4.8.4	Kritische Exponenten	110
4.8.5	Fluktuationen	112
5	Magnetismus	114
5.1	Allgemeine Betrachtungen	114
5.2	Thermodynamische Überlegungen	115
5.3	Pauli-Paramagnetismus	116
5.4	Landau-Diamagnetismus	118
5.4.1	Landau-Niveau	119
5.4.2	Großkanonische Zustandssumme	120
5.5	Ising-Modell	120
5.5.1	Allgemeine Betrachtungen	120
5.5.2	Molekularfeldtheorie	121
5.5.3	Kritische Exponenten	124

Kapitel 1

Einführung statistische Physik

1.1 Motivation

In der statistischen Physik wenden wir die mikroskopischen Gesetze der Physik – klassische Mechanik, Quantenmechanik, Elektrodynamik, usw. – auf einer makroskopischen Skala an. Das bedeutet, wir betrachten sehr große Systeme mit einer Teilchenzahl in der Größenordnung $N \approx 10^{23}$. Hat ein einzelnes Teilchen dabei beispielsweise zwei verschiedene Zustände, so hat das Gesamtsystem schon

$$2^{10^{23}} \text{ mögliche Zustände!}$$

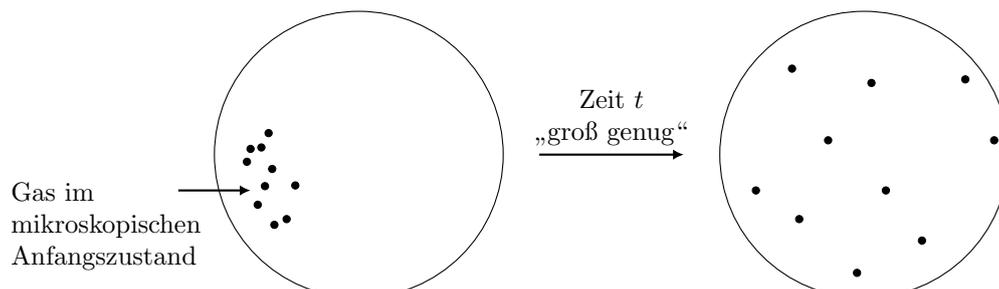
Es ist praktisch unmöglich, die Bewegungsgleichungen für $N \approx 10^{23}$ Teilchen zu lösen und eine mikroskopische Betrachtung des Systems zu erhalten. Meistens sind wir allerdings auch nicht daran interessiert, wirklich jedes Teilchen genau zu beschreiben, sondern vielmehr möchten wir das kollektive Verhalten des Gesamtsystems verstehen – was passiert, wenn wir das System verkleinern, vergrößern, kühlen oder erhitzen? Welche Farbe hat das Objekt?

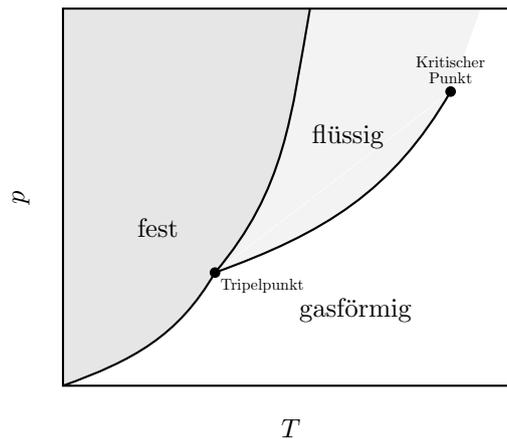
Die statistische Physik löst deshalb nicht die Bewegungsgleichungen exakt, sondern nutzt Methoden der Statistik, um physikalische Phänomene und Eigenschaften auf makroskopischer Ebene zu erklären. Durch die Betrachtung eines kollektiven Systems können wir neue makroskopische Konzepte entwickeln: Was sind Wärme, Temperatur oder Entropie? Wie kommen Magnetismus, Supraleitung oder Phasenübergänge zustande? Diese Konzepte hatten vorher für einzelne Teilchen keine Bedeutung – wir können das kurz zusammenfassen als $1 \neq 10^{23}$: unsere physikalische Beschreibung ändert sich durch die Betrachtung eines kollektiven Systems also grundlegend!

Wir sind an Zuständen im thermodynamischen Gleichgewicht interessiert, das heißt makroskopischen Eigenschaften unabhängig von mikroskopischen Startbedingungen. Zum Beispiel gilt für ein Gas in einem Container nach ausreichend großer Zeit die ideale Gasgleichung

$$pV = Nk_B T, \tag{1.1}$$

unabhängig vom Anfangszustand. Dabei bezeichnet p den Druck, V das Volumen, N die Anzahl der Teilchen, k_B die Boltzmann-Konstante ($k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), und T die Temperatur. Weiterhin möchten wir verstehen, wann sich solche Zustandsgleichungen anwenden lassen und wie sich Übergänge in andere Zustände oder Phasen verhalten.



Abbildung 1.1: Phasendiagramm von CO₂

Historisch wurde zuerst die phänomenologische Thermodynamik entwickelt, auf Basis eines minimalen Axiomensatzes – der Hauptsätze der Thermodynamik. Später lieferte die statistische Physik eine mikroskopische Herleitung für spezifische Systeme. Manchmal genügt dabei eine klassische Betrachtung des Systems, manchmal ist eine quantenmechanische Herleitung nötig. Beispiele für Phänomene, die nicht mit einer rein klassischen Theorie erklärt werden können, sind

- Schwarzkörperstrahlung: Stefan-Boltzmann Gesetz vs. Rayleigh-Jeans Gesetz (Ultraviolett Katastrophe)
- Bose-Einstein-Kondensation
- Hochtemperatur-Supraleiter
- Schwarze Löcher

Der Verständnissgewinn funktioniert in beide Richtungen, das heißt makroskopische Beobachtungen erlauben es auch, neue mikroskopische Gesetzmäßigkeiten zu entdecken. Dieser Kurs behandelt die nötigen mathematischen Werkzeuge, um Vielteilchensysteme statistisch zu beschreiben. Diese sind dann Grundlage für viele Bereiche der modernen Physik, wie zum Beispiel der Festkörperphysik.

Wir starten das Semester mit statistischer Mechanik und leiten dann erst gegen Ende des Semesters die Thermodynamik her (Kapitel 4). Wir machen zuerst allgemeine, grundsätzliche Betrachtungen (Kapitel 1) und behandeln dann auf technischem Level klassische Systeme (Kapitel 2) und quantenmechanische Systeme (Kapitel 3). Kapitel 5 behandelt Magnetismus und gibt einen ersten Einblick in komplizierteren Rechnungen.

1.2 Mikrokanonisches Ensemble

Wir betrachten zunächst ein isoliertes quantenmechanisches System mit Energie E , welches durch die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ beschrieben sei. In den bisherigen Quantenmechanik-Kursen haben wir diese Eigenwertgleichung gelöst und die Eigenzustände $|\Psi_E\rangle$ mit den dazugehörigen Energie-Eigenwerten E bestimmt. In dieser Vorlesung betrachten wir aber Systeme mit $N \approx 10^{23}$ Teilchen, zum Beispiel ein Gas in einem Container. Diese Systeme kann man formal zwar immer noch durch einen Hamilton-Operator beschreiben, dieser hängt nun allerdings von sehr vielen Teilchen ab. Die exakten Eigenzustände des Systems, in denen vollständige Information über jedes Teilchen enthalten ist, werden Mikrozustände genannt und sind schon im Fall weniger Teilchen kompliziert. Für $N \approx 10^{23}$ sind sie quasi unmöglich zu berechnen. Das ist aber auch nicht nötig, um das makroskopische Verhalten des Systems zu verstehen. Stattdessen charakterisieren wir das System nur anhand der makroskopischen Messgröße der Energie. Zu einer festen Energie E gehören aber viele mögliche Mikrozustände und der Zustand des Systems ist nicht eindeutig

festgelegt. Wir benötigen also eine statistische Beschreibung mit Wahrscheinlichkeitsverteilungen über verschiedene Quantenzustände.

Einschub: Dichtematrizen in der Quantenmechanik

Sei \mathcal{H} ein Hilbertraum mit Norm $\|\cdot\| = \sqrt{\langle \cdot | \cdot \rangle}$. Ein **reiner Zustand** $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$ ist definiert durch $|\langle \Psi | \Psi \rangle|^2 = 1$. Der Erwartungswert einer Observable O im reinen Zustand $|\Psi\rangle$ ist

$$\langle O \rangle_{\Psi} = \langle \Psi | O | \Psi \rangle. \quad (1.2)$$

Die zu einem reinen Zustand gehörende **Dichtematrix** wird definiert als $\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|$. Auch die Dichtematrix beschreibt die Eigenschaften dieses Systems vollständig. Aus der Definition folgen einige Eigenschaften für die Dichtematrix eines reinen Zustands

$$\begin{aligned} \rho &= \rho^\dagger \\ \rho^2 &= \rho \\ \text{tr}[\rho] &= 1, \end{aligned}$$

wobei $\text{tr}[\cdot]$ die **Spur** bezeichnet. Sie ist definiert als

$$\text{tr}[X] = \sum_m \langle m | X | m \rangle,$$

wobei $|m\rangle$ eine Orthonormalbasis von \mathcal{H} formt.

Im Allgemeinen ist der Erwartungswert einer Observable bezüglich einer allgemeinen Dichtematrix gegeben durch

$$\langle O \rangle_{\rho} = \text{tr}[\rho O]. \quad (1.3)$$

Für einen reinen Zustand kann man prüfen, dass Gleichung (1.3) mit der Definition (1.2) übereinstimmt

$$\langle O \rangle_{\rho} = \text{tr}[\rho O] = \text{tr}[|\Psi\rangle\langle\Psi| O] = \text{tr}[\langle\Psi| O |\Psi\rangle] = \langle\Psi| O |\Psi\rangle = \langle O \rangle_{\Psi},$$

indem man ausnutzt, dass die Spur zyklisch ist, $\text{tr}[AB] = \text{tr}[BA]$.

Mit einer Dichtematrix können wir darüber hinaus noch weitere Systeme beschreiben. Beispielsweise definieren wir die Dichtematrix für ein System im Ensemble $\{|\Psi_i\rangle\}_{i=1}^I$ mit der zugehörigen Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{p_i\}_{i=1}^I$

$$\rho = \sum_i p_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|. \quad (1.4)$$

Ein Ensemble bedeutet hier, dass sich das System mit einer Wahrscheinlichkeit p_i im (reinen) Zustand $|\Psi_i\rangle$ befindet. Man nennt das **gemischten Zustand**.

Der Erwartungswert einer Observable O in einem gemischten Zustand ist dann gegeben durch

$$\langle O \rangle_{\rho} = \text{tr}[\rho O] = \sum_i p_i \langle \Psi_i | O | \Psi_i \rangle.$$

Das entspricht genau der mit den Wahrscheinlichkeiten gewichteten Summe der einzelnen Erwartungswerte bezüglich der reinen Zustände.

Die Dynamik von Dichtematrizen ist durch die **von Neumann-Gleichung** beschrieben

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H, \rho(t)] \quad (1.5)$$

mit dem Kommutator $[A, B] = AB - BA$. Das folgt aus der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_i(t)\rangle = H |\Psi_i(t)\rangle \quad (1.6)$$

$$\Rightarrow \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_i(t)\rangle \right)^\dagger = (H|\Psi_i(t)\rangle)^\dagger \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi_i(t)| = \langle \Psi_i(t)|H \quad (1.7)$$

und somit gilt für die Zeitentwicklung der Dichtematrix $\rho(t) = \sum_i p_i |\Psi_i(t)\rangle \langle \Psi_i(t)|$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) &= i\hbar \sum_i p_i \left(|\dot{\Psi}_i(t)\rangle \langle \Psi_i(t)| + |\Psi_i(t)\rangle \langle \dot{\Psi}_i(t)| \right) \\ &\stackrel{(1.6), (1.7)}{=} \sum_i p_i \left(H|\Psi_i(t)\rangle \langle \Psi_i(t)| - |\Psi_i(t)\rangle \langle \Psi_i(t)|H \right) = [H, \rho(t)]. \end{aligned}$$

Für die Zeitentwicklung eines Zustands $|\Psi\rangle$ gilt

$$|\Psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle \text{ wobei } U(t, t_0) = \exp(-iH(t-t_0)/\hbar), \text{ für } H \text{ zeitunabhängig.}$$

Damit folgt für die Dichtematrix

$$\rho(t) = U(t, t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t, t_0).$$

Wir betrachten in diesem Kurs Gleichgewichtszustände, für die gilt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H, \rho(t)] = 0, \quad (1.8)$$

wobei sich die mikroskopischen Zustände aber weiter ändern können.

Zurück zum mikrokanonischen Ensemble Zu einem System mit fester Energie E gibt es viele Mikrozustände, welche durch kleine Wechselwirkungen mit der Umgebung nicht statisch sind. Wir definieren eine Basis $\{|n\rangle\}_n$ aller Mikrozuständen mit fester Energie E . Da wir nur makroskopische Informationen über das System haben, können wir keine Aussage darüber treffen, in welchem Mikrozustand mit Energie E sich das System genau befindet. Wir nehmen deshalb an, dass für ein System im Gleichgewicht alle zugänglichen Mikrozustände zu einer Energie gleich wahrscheinlich sind. Gemäß Gleichung (1.4) verwenden folgende Notation

$$\begin{aligned} \Omega(E) &\equiv \text{Anzahl der Zustände mit fester Energie } E \\ p(n) = \frac{1}{\Omega(E)} &\equiv \text{gleiche Wahrscheinlichkeit für alle Zustände} \\ \rho_{\text{mk}} = \sum_n \frac{1}{\Omega(E)} |n\rangle \langle n| &\equiv \text{Dichtematrix mikrokanonisches Ensemble.} \end{aligned}$$

Einige Bemerkungen:

- In der Quantenmechanik sind Energieniveaus häufig diskret, aber weil so viele Teilchen vorhanden sind, können wir das Spektrum effektiv als kontinuierlich annehmen. Mit einer "festen" Energie E wird also eine Energie $E \pm \delta E$ gemeint, wobei $\delta E \ll E$, aber δE relativ zur Quantisierung groß ist.
- Eine analoge klassische Betrachtung ist auch möglich. Die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen ergeben die Liouville-Gleichung in statistischer Behandlung. Dies wird in Übungsblatt 2 diskutiert.
- Eine mathematisch rigorose Herleitung des mikrokanonischen Ensembles ist für einfache Systeme mit dem Ergodentheorem möglich

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt \langle \Psi(t)|O|\Psi(t)\rangle = \text{tr}[\rho_{\text{mk}}O]. \quad (1.9)$$

Das bedeutet, das zeitliche Mittel wird für lange Mittelungszeit identisch zum statistischen Mittel. Zusätzlich kann untersucht werden, ob das Gleichgewicht unabhängig vom Anfangszustand erreicht wird. Ein solches System nennt man dann mischend. Mathematische Herleitungen mit dem Ergodentheorem sind aber nur für einfache Systeme und für asymptotisch lange Mittelungszeiten $T \rightarrow \infty$ bekannt. Ansonsten redet man typischerweise einfach von der Ergodenhypothese. In dieser Vorlesung arbeiten wir anstattdessen mit dem Motto: "Der extrem breite Erfolg vom statistischen Ansatz im mikrokanonischen Ensemble ist auch dessen Rechtfertigung".

- Die Theorie hat hier nichts mit der quantenmechanischen Unschärfe zu tun, sondern ist eine statistische Theorie, die sich durch die große Anzahl der betrachteten Teilchen begründet.

1.2.1 Boltzmann-Entropie

Nach Boltzmann definieren wir die **Entropie** als

$$S(E) = k_B \cdot \ln(\Omega(E)) \quad (1.10)$$

mit der Boltzmann-Konstanten k_B .

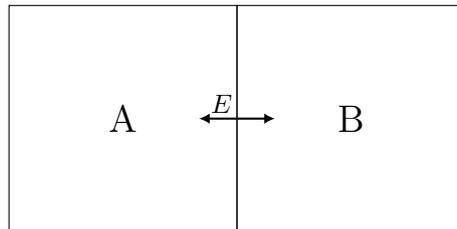
Die Entropie ist ein Maß für “Mangel an Information”. Bemerke:

- $S(E) = 0 \Leftrightarrow \Omega(E) = 1$. Gibt es nur einen Zustand, der besetzt werden kann, ist der Zustand des Systems entsprechend bekannt und es fehlt keine Information – die Entropie verschwindet.
- $\Omega \sim 2^N$ (für ein 2-Level-System) $\Rightarrow S \sim \ln(\Omega) \sim N$. Im Allgemeinen ist S daher eine extensive Funktion (d.h. sie hängt von der Systemgröße ab).
- S ist eine additive Funktion für nicht-interagierende Systeme

$$\Omega(E_A, E_B) = \Omega(E_A)\Omega(E_B) \quad \Rightarrow \quad S(E_A, E_B) = S(E_A) + S(E_B).$$

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Wir wollen nun untersuchen, was passiert, wenn wir zwei Systeme zusammenbringen und den Austausch von Energie erlauben. Die Hamiltonfunktion ist dann gegeben durch $H =$



$H_A + H_B + H'$, wobei H' die Wechselwirkung zwischen den beiden Systemen beschreibt. Im Allgemeinen weichen in wechselwirkenden Systemen die Eigenzustände und Eigenenergien des Gesamtsystems von den Eigenzuständen der einzelnen isolierten Systeme ab, die durch die Eigenzustände von H_A und H_B gegeben sind. Im Folgenden nehmen wir allerdings an, dass der Wechselwirkungsterm schwach im Vergleich mit H_A und H_B ist, und dass die individuellen Energieniveaus der beiden Systeme approximativ gleich bleiben: $E'_A = E_A$ und $E'_B = E_B$. Die Anzahl der möglichen Zustände des Gesamtsystems mit einer Gesamtenergie $E_{\text{tot}} = E_A + E_B$ kann dann bestimmt werden, indem man über alle Möglichkeiten summiert, die Gesamtenergie zwischen den Systemen A und B aufzuteilen und jeweils die Anzahl der möglichen Zustände zählt

$$\begin{aligned} \Omega_{AB}(E_{\text{tot}}) &= \sum_{\{E_A^i\}} \Omega_A(E_A^i)\Omega_B(E_{\text{tot}} - E_A^i) \\ &\stackrel{(1.10)}{=} \sum_{\{E_A^i\}} \exp\left(\frac{S_A(E_A^i)}{k_B} + \frac{S_B(E_{\text{tot}} - E_A^i)}{k_B}\right). \end{aligned} \quad (1.11)$$

Bemerkungen:

- Eigentlich ist es unklar, dass es im System B immer genau ein diskretes Energieniveau mit der Energie $E_B = E_{\text{tot}} - E_A$ gibt. Wie vorher angemerkt, können wir das Energiespektrum der Systeme allerdings als (quasi) kontinuierlich annehmen.

- Im mikrokanonischen Ensemble gilt $S(E_{\text{tot}}) = k_B \ln(\Omega(E_{\text{tot}})) \geq S_A(E_A) + S_B(E_B)$. Das liegt daran, dass die Menge der Zustände im System mit (potentiell beschränkender) Wechselwirkung per Definition eine Teilmenge aller möglichen Zustände ist, die man aus den Systemen A und B zusammensetzen kann. Für verschwindende Wechselwirkung $H' = 0$ gilt Gleichheit.
- Wir haben gesehen, dass $S \sim N$, die Entropie also mit der Systemgröße skaliert. Die Summe (1.11) wird dann für große N vor allem von dem Summanden mit dem größten Exponenten bestimmt. Dies ist analog zur Sattelpunktsnäherung bei der Herleitung der Stirling-Formel (1.22).

Wir betrachten dazu folgendes Beispiel und schreiben zunächst Gleichung (1.11) als

$$\Omega_{AB}(E_{\text{tot}}) = \sum_{\{E_A^i\}} \exp(f(E_A^i)) \quad (1.12)$$

mit $f(E) = (S_A(E_A) + S_B(E_{\text{tot}} - E_A))/k_B \sim N$. Wir nehmen an, es gäbe eine Energie E_* , sodass $f(E_*) \geq 2f(E_A^i)$ für alle i gilt. Da $f(E) \sim N$ gilt, ist der Summand $\exp(f(E_*))$ auf jeden Fall um einen Faktor $\exp(N)$ größer als alle anderen Summanden und wird damit mit steigender Systemgröße relativ immer bedeutender. Das Vorzeichen von $f(E)$ spielt hierbei keine Rolle. Die Summe wird also von dem größten Summanden dominiert. Für den maximalen Wert des Exponenten ergibt sich folgende Bedingung

$$\left. \frac{\partial}{\partial E_A} \left(\frac{S_A(E_A)}{k_B} + \frac{S_B(E_{\text{tot}} - E_A)}{k_B} \right) \right|_{E_A^*} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \left. \frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right|_{E_A^*} = \left. \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right|_{E_{\text{tot}} - E_A^*}. \quad (1.13)$$

Der vertikale Strich bedeutet hier: “ausgewertet an”, wobei alle anderen Größen konstant gehalten werden. An dieser Stelle ist uns der genaue Wert von E_A^* nicht wichtig, sondern nur, dass das System gegen ein Gleichgewicht strebt, in dem die Anzahl der Zustände und damit auch die Entropie maximiert sind.

Wir approximieren also die Summe (1.11) nur durch den größten Summanden und erhalten die approximative Entropie des Gesamtsystems mit Gleichung (1.10)

$$S(E_{\text{tot}}) \approx S_A(E_A^*) + S_B(E_{\text{tot}} - E_A^*) \geq S_A(E_A) + S_B(E_B).$$

Dieses Ergebnis wird zweiter Hauptsatz der Thermodynamik genannt.

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik Die Energie E_A strebt gegen die Energie E_A^* , welche die Anzahl der Zustände und damit die Entropie maximiert. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass die Energie zu einem Zustand mit Energie $E_A \neq E_A^*$ zurückkehrt. Dies ist zwar genau genommen eine probabilistische Aussage, aber für $N \approx 10^{23}$ passiert eine Umkehrung in der Praxis wirklich nie. Der zweite Hauptsatz kann also kurz zusammengefasst werden:

“Die Entropie nimmt nur zu.”

1.2.2 Temperatur

Boltzmann definiert die **Temperatur** als

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}. \quad (1.14)$$

Anhand dieser abstrakten Definition ist nicht direkt ersichtlich, warum genau dieser Ausdruck die von uns wahrnehmbare Temperatur beschreibt. Eine Analyse der Einheiten zeigt, dass die Einheit Kelvin stimmt, allerdings hängt dies letztlich mit der (definierten) Einheit der Boltzmann-Konstante zusammen. Wir werden aber sehen, dass es sich hier tatsächlich um die Temperatur aus dem Alltag handelt. Dazu betrachten wir zwei Systeme A und B mit den jeweiligen Temperaturen T_A und T_B , die wir in Kontakt bringen.

- Falls $T_A = T_B$, dann gilt auch

$$\frac{\partial S_A}{\partial E_A} = \frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} = \frac{\partial S_B}{\partial E_B}. \quad (1.15)$$

Dies entspricht genau der vorherigen Gleichgewichtsbedingung in (1.13).

- Falls $T_A > T_B$, gibt es einen Energieaustausch und nach der Energieerhaltung gilt $dE_A = -dE_B$. Das ergibt für kleine Entropieänderung dS in erster Ordnung

$$dS \approx \frac{\partial S_A}{\partial E_A} dE_A + \frac{\partial S_B}{\partial E_B} dE_B = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dE_A. \quad (1.16)$$

Nach dem zweiten Hauptsatz gilt $dS > 0$, und da $T_A > T_B$, muss gelten, dass $dE_A < 0$. Das bedeutet mit der obigen Definition von Temperatur fließt Energie von warm zu kalt.

Wir können also qualitativ richtig das Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur beschreiben. Genau genommen liefert das Argument hier aber nur eine Begründung, dass $\partial S/\partial E$ eine Funktion der Temperatur sein muss, ob der Zusammenhang linear, wie hier definiert, oder aber wie T^2 , T^3 , ... skaliert, ist unklar und wird später anhand des idealen Gases (Abschnitt 2.2) untersucht.

1.2.3 Wärmekapazität

Die Entropie ist keine direkte Messgröße; wir können keine 10^{23} Zustände zählen. Um den Zusammenhang mit direkt messbaren Größen zu machen, definieren wir die **Wärmekapazität** für konstanten Druck und Volumen als

$$C = \frac{\partial E}{\partial T}, \quad \text{für } p, V \text{ konstant.} \quad (1.17)$$

Diese Definition unterscheidet sich insbesondere auch in den Größen, die konstant gehalten werden, von späteren Definitionen der Wärmekapazität. Wir können die Wärmekapazität eines Systems messen, indem wir Energie ins System bringen und die Temperaturdifferenz messen. Der Quotient entspricht dann der (gemittelten) inversen Wärmekapazität C^{-1} . Die Entropiefunktion $S(E)$ hängt zwar zunächst nur von der Energie ab, allerdings können wir die Energie auch als eine Funktion der Temperatur $E(T)$ verstehen und somit die Entropiefunktion nach der Temperatur ableiten

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{C}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C(T)}{T} dT, \quad (1.18)$$

und damit die Entropieänderung durch die Temperatur ausdrücken. Da die Wärmekapazität typischerweise proportional zu N skaliert, $C \propto N$, definiert man häufig die spezifische Wärmekapazität

$$c = \frac{C}{N}. \quad (1.19)$$

Zuletzt spielt die Wärmekapazität eines Systems eine weitere wichtige Rolle. Leitet man Gleichung (1.14) noch einmal nach E ab, erhält man

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{T^2 C}. \quad (1.20)$$

Für die meisten Systems gilt nun $C > 0$ und wir nennen das System "thermodynamisch stabil". Das lässt sich anhand des Beispiels in Gleichung (1.13) verstehen, wo wir die Bedingung für die Maximierung der Entropie aufgestellt haben, aber nicht prüfen, ob das gefundene Extremum ein Maximum oder ein Minimum ist. Falls die Wärmekapazität für beide Systeme positiv ist, folgt $\partial^2 S/\partial E^2 < 0$ und es liegt tatsächlich ein Maximum vor. Eine wichtige Ausnahme sind hingegen schwarze Löcher, welche eine negative Wärmekapazität besitzen.

1.2.4 Zwei-Level-System

Wir betrachten als konkretes Beispiel nun ein System von N unabhängigen, nicht wechselwirkenden Spin-1/2-Teilchen. Ein Teilchen befindet sich entweder im Spin- \uparrow -Zustand mit Energie $E_\uparrow = h_z$ oder im Spin- \downarrow -Zustand mit Energie $E_\downarrow = 0$. Es gebe N_\uparrow Spin- \uparrow -Teilchen, und N_\downarrow Spin- \downarrow -Teilchen, sodass $N = N_\uparrow + N_\downarrow$.

Die Gesamtenergie des Systems hängt dann nur von N_\uparrow ab und beträgt $E = N_\uparrow h_z$. Die Anzahl der möglichen Zustände mit einer bestimmten Energie E beträgt

$$\Omega(E) = \binom{N}{N_\uparrow} = \frac{N!}{N_\uparrow!(N - N_\uparrow)!}. \quad (1.21)$$

Damit ist die Entropie gegeben durch

$$S(E) = k_B \ln \left(\frac{N!}{N_\uparrow!(N - N_\uparrow)!} \right) = k_B \left(\ln(N!) - \ln(N_\uparrow!) - \ln((N - N_\uparrow)!) \right).$$

Wir definieren den Anteil von Spin- \uparrow -Teilchen $\gamma = N_\uparrow/N = E/Nh_z$ und nähern den Ausdruck für große N mithilfe der **Stirling-Formel**

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + \mathcal{O}(N^{-1}), \quad (1.22)$$

welche in Aufgabe 2 von Übungsblatt 1 hergeleitet wird. Die Notation $\mathcal{O}(N^{-1})$ bedeutet, dass die verbleibenden Terme höchstens proportional zu N^{-1} anwachsen. Es folgt

$$\begin{aligned} S(E) &\stackrel{(1.22)}{\approx} k_B \left(N \ln(N) - N - N_\uparrow \ln(N_\uparrow) + N_\uparrow - (N - N_\uparrow) \ln(N - N_\uparrow) + (N - N_\uparrow) \right) \\ &= k_B \left(N \ln(N) - N_\uparrow \ln(N_\uparrow) - (N - N_\uparrow) \ln(N - N_\uparrow) \right) \\ &= -k_B \left(N_\uparrow \ln \left(\frac{N_\uparrow}{N} \right) + (N - N_\uparrow) \ln \left(\frac{N - N_\uparrow}{N} \right) \right) \\ &= -k_B N \left(\frac{N_\uparrow}{N} \ln \left(\frac{N_\uparrow}{N} \right) + \left(1 - \frac{N_\uparrow}{N} \right) \ln \left(1 - \frac{N_\uparrow}{N} \right) \right) \\ &= k_B N \underbrace{\left(-(\gamma \ln(\gamma) + (1 - \gamma) \ln(1 - \gamma)) \right)}_{=h_2(\gamma)}, \end{aligned}$$

wobei wir $h_2(\gamma)$ **binäre Entropie** nennen und implizit alle Terme $\mathcal{O}(N^{-1})$ vernachlässigen.

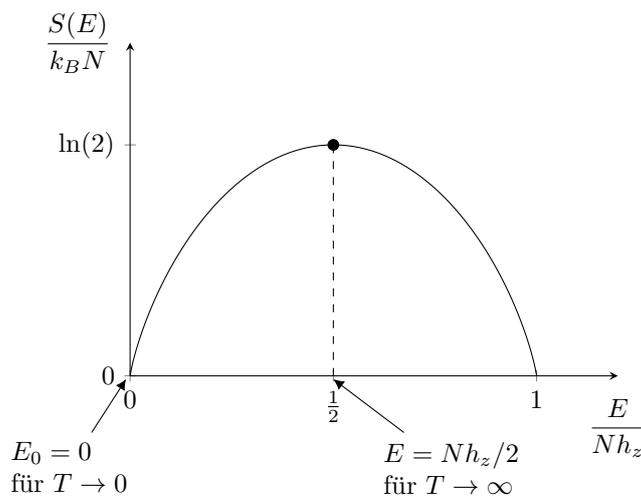


Abbildung 1.2: $S(E)/k_B N$ gegen E/Nh_z für N Zwei-Level-Systeme

Außerdem ergibt sich für die inverse Temperatur

$$\begin{aligned} \frac{1}{T(E)} &= \frac{\partial S}{\partial E} = -k_B N \left(\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{E}{Nh_z} \ln \left(\frac{E}{Nh_z} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial E} \left(\left(1 - \frac{E}{Nh_z} \right) \ln \left(1 - \frac{E}{Nh_z} \right) \right) \right) \\ &= \frac{k_B}{h_z} \ln \left(\frac{1 - E/(Nh_z)}{E/(Nh_z)} \right) = \frac{k_B}{h_z} \ln \left(\frac{Nh_z}{E} - 1 \right). \end{aligned}$$

Umgeformt nach der Temperatur folgt daraus die Besetzungszahl in Abhängigkeit von T

$$\frac{N_\uparrow}{N} = \frac{E}{Nh_z} = \frac{1}{\exp\left(\frac{h_z}{k_B T}\right) + 1}. \quad (1.23)$$

Abbildung 1.2 zeigt $S(E)/k_B N$ in Abhängigkeit von E/Nh_z . Für $T \rightarrow 0$ gilt $N_\uparrow = 0$ und $E_0 = 0$, da alle Teilchen im Spin- \downarrow -Zustand sind. Die Entropie beträgt hier $S(E = 0) = 0$, da es nur einen möglichen Zustand gibt, der diese Energie realisiert, nämlich eben alle Teilchen im Spin- \downarrow -Zustand. Für $T \rightarrow \infty$ nähert sich das Verhältnis $N_\uparrow/N = 1/2$, also haben die Hälfte der Teilchen Spin \uparrow und die andere Hälfte Spin \downarrow und die Energie des Systems beträgt $E = Nh_z/2$. Die Entropie ist in diesem Fall maximal, da die Anzahl der Möglichkeiten, die Hälfte der Teilchen auszuwählen, maximal ist.

Interessant ist die Frage, wie man die Entropie für $E > Nh_z/2$ im Sinne einer Temperatur interpretieren kann, da thermisch nur eine maximale Energie $E = Nh_z/2$ für $T \rightarrow \infty$ erreicht werden kann. Da $\partial S/\partial E = 1/T$ folgt für diesen Fall eine negative Temperatur $T < 0$. Das kann man so interpretieren, dass die Anzahl der Zustände weniger wird, wenn man zusätzliche Energie in das System gibt. Dies kann in der Praxis durch eine Besetzungsinversion erzeugt werden, zum Beispiel in NMR- und Laser-Experimenten.

Schließlich ergibt sich die Wärmekapazität für das Zwei-Level-System zu

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{d}{dT} \left(Nh_z \frac{1}{\exp\left(\frac{h_z}{k_B T}\right) + 1} \right) \\ &= -Nh_z \left(\exp\left(\frac{h_z}{k_B T}\right) + 1 \right)^{-2} \cdot \frac{d}{dT} \left(\exp\left(\frac{h_z}{k_B T}\right) \right) \\ &= \frac{Nh_z^2}{k_B T^2} \cdot \frac{\exp\left(\frac{h_z}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h_z}{k_B T}\right) + 1 \right)^2} \propto N. \end{aligned}$$

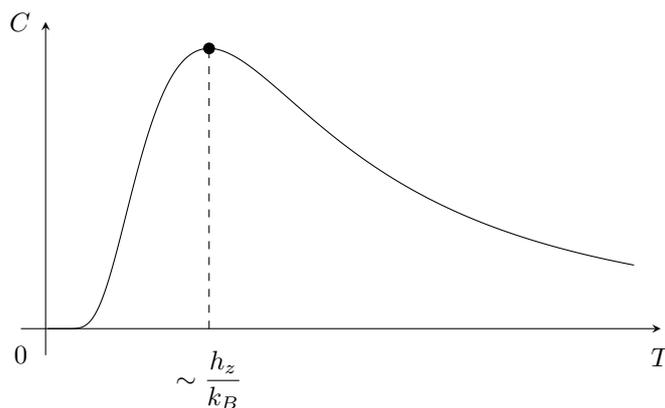


Abbildung 1.3: C gegen T für N Zwei-Level-Systeme

In Abbildung 1.3 ist C gegen T aufgetragen. Für $T \rightarrow 0$ verschwindet C exponentiell schnell aufgrund der endlichen Energielücke. Für $T \rightarrow \infty$ verschwindet C polynomiell schnell: alle Zustände sind besetzt. Den Peak bei $\sim h_z/k_B$ nennt man die **Schottky-Anomalie** von Spin-Anteilen an der Wärmekapazität (andere Anteile von Phononen, Leitern, etc. dominieren typischerweise, siehe Kapitel 2 und 3).

1.2.5 Druck und Volumen

Nun betrachten wir ein System, für das nicht nur die Energie E , sondern auch das Volumen V variabel ist. Die Entropie und die Anzahl von Zuständen sind jetzt Funktionen von E und V

$$S(E, V) = k_B \ln(\Omega(E, V)).$$

Die Definition der Temperatur bleibt gleich, allerdings müssen wir die Ableitung bei konstantem Volumen auswerten. Der vertikale Strich bedeutet hier “mit V fix”

$$T^{-1} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V.$$

Wir definieren den **Druck** p durch

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E = \frac{p}{T}. \quad (1.24)$$

Analog zum Kapitel 1.2.2 können wir uns wieder fragen, ob diese Definition unserem alltäglichen Begriff des Drucks entspricht. Wir werden sehen, dass dies tatsächlich der Fall ist.

Analog zur Gleichung (1.13) stellen wir wieder eine Gleichgewichtsbedingung auf. Dazu betrachten wir nun einen Container mit einer beweglichen Wand, dargestellt in Abbildung 1.4. Das Gesamtvolumen des Containers sei V . Dann ergibt sich folgende Bedingung für das Gleichgewichtsvolumen V_A^*

$$\left. \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right|_{V_A^*} = \left. \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right|_{V-V_A^*}. \quad (1.25)$$

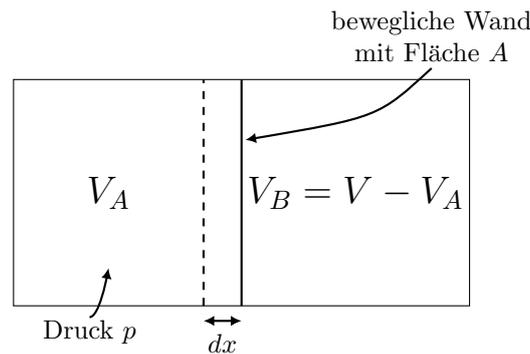


Abbildung 1.4: Container mit beweglicher Wand

Betrachte eine (kleine) Änderung von Volumen und Energie. Da $S(E, V)$ nun von beiden Größen abhängt, gilt

$$dS = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial E}}_{=1/T} dE + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial V}}_{=p/T} dV \Rightarrow dE = T dS - p dV. \quad (1.26)$$

Die Volumenänderung dV in Abbildung 1.4 entspricht der Verschiebung dx multipliziert mit der Fläche der Wand A . Die Einheit des Drucks ist Kraft pro Fläche, wodurch pA eine Kraft repräsentiert und $pAdx$ die verrichtete Arbeit beschreibt. Wenn $dV < 0$ ist, bedeutet dies, dass eine Kompression des Volumens V_A stattfindet, was zu einer Zunahme der inneren Energie des Systems A führt. Im Gegensatz dazu bedeutet $dV > 0$, dass das System A Arbeit verrichtet. TdS stellt einen Energietransfer zum System A dar, die an dieser Stelle schwierig zu interpretieren ist. In Kapitel 4 werden wir sehen, dass TdS als Wärmeabsorption zu verstehen ist. Somit entspricht Gleichung (1.26) dem **ersten Hauptsatz der Thermodynamik**.

Bei der Definition der Wärmekapazität wurde bisher nicht berücksichtigt, dass die Größen V und p variiert werden können. Halten wir V konstant, so folgt

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V \stackrel{(1.26)}{=} T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V, \quad (1.27)$$

wobei ausgenutzt wurde, dass $dV = 0$, wenn V konstant ist. Analog definieren wir

$$C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p. \quad (1.28)$$

Im Allgemeinen sind C_V und C_p nicht gleich. Dazu folgt in Kapitel 4.6.6 mehr.

1.3 Kanonisches Ensemble

Im mikrokanonischen Ensemble haben wir die Energie fixiert. In der Natur finden wir allerdings häufiger Systeme, die besser durch eine konstante Temperatur beschrieben werden, während die Energie fluktuieren kann. Zur Veranschaulichung betrachten wir ein System S in einem Wärmebad R , dargestellt in Abbildung 1.5. Das Wärmebad soll viel größer sein als das System S , sodass ein **Energieaustausch zwischen System und Wärmebad** stattfinden kann, ohne die Temperatur zu ändern. Die Hamiltonfunktion lautet $H = H_S + H_R + H'$, wobei der Wechselwirkungsterm H' relativ klein sei.

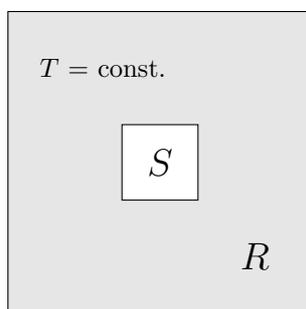


Abbildung 1.5: Ein System in einem Wärmebad

Die Energie des Systems S ist also veränderlich. Wenn wir allerdings das Gesamtsystem aus Wärmebad R und System S betrachten, bleibt die insgesamt enthaltene Energie konstant. Wir erinnern uns an das mikrokanonische Ensemble und berechnen die Gesamtanzahl von möglichen Zuständen des Gesamtsystems. Dazu summieren wir über alle Möglichkeiten, die Gesamtenergie zwischen S und R aufzuteilen und zählen jeweils die Zustände. Mit $\sum_{\{E_S^i\}}$ summieren wir über alle möglichen Energien von S , wobei es $\Omega_S(E_S^i)$ Zustände in S mit gleicher Energie E_S^i und analog $\Omega_R(E_R^i)$ Zustände mit Energie $E_R^i = E_{\text{tot}} - E_S^i$ gibt

$$\Omega(E_{\text{tot}}) = \sum_{\{E_S^i\}} \Omega_S(E_S^i) \Omega_R(E_{\text{tot}} - E_S^i).$$

Wir können die Gesamtzahl der Zustände auch ausrechnen, indem wir über alle möglichen Zustände n von S explizit summieren und jeweils die Anzahl $\Omega_R(E_R^n)$ der möglichen Zustände des Wärmebads mit $E_R^n = E_{\text{tot}} - E_S^n$ zählen. Die Zustände n dürfen dabei prinzipiell die gleiche Energie haben. Beachte also, dass die Energien E_S^i in der oberen Summe alle unterschiedlich sind, die Energien E_S^n für verschiedene n nun aber identisch sein dürfen. Dafür fällt dann der Faktor $\Omega_S(E_S^i)$ weg. Es folgt

$$\Omega(E_{\text{tot}}) = \sum_n \Omega_R(E_{\text{tot}} - E_S^n) \quad (1.29)$$

$$= \sum_n \exp\left(\frac{S_R(E_{\text{tot}} - E_S^n)}{k_B}\right). \quad (1.30)$$

wobei wir im zweiten Schritt die Definition der Entropie (1.10) eingesetzt haben.

Da das Wärmebad viel größer sei als das System S , ist die Energie $E_S^n \ll E_{\text{tot}}$. Wir nähern daher die Entropie $S_R(E)$ mit einer Taylor-Entwicklung erster Ordnung um die

Energie $E = E_{\text{tot}}$

$$\begin{aligned}\Omega(E_{\text{tot}}) &\approx \sum_n \exp\left(\frac{S_R(E_{\text{tot}}) - \frac{\partial S}{\partial E_{\text{tot}}} E_S^n}{k_B}\right) = \sum_n \exp\left(\frac{S_R(E_{\text{tot}}) - \frac{E_S^n}{T}}{k_B}\right) \\ &= \exp\left(\frac{S_R(E_{\text{tot}})}{k_B}\right) \sum_n \exp\left(-\frac{E_S^n}{k_B T}\right).\end{aligned}\quad (1.31)$$

Wir nehmen wieder an, dass jeder der $\Omega(E_{\text{tot}})$ Zustände des Gesamtsystems $S + R$ gleich wahrscheinlich ist. Die Anzahl der Zustände, in denen sich S in einem Zustand n befindet, können wir mit der gleichen Entwicklung zu $\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_S^n) \approx \exp(S_R(E_{\text{tot}})/k_B) \exp(-E_S^n/k_B T)$ annähern. Damit wird die Wahrscheinlichkeit, dass das System im Zustand n mit Energie E_S^n ist, durch die **Boltzmann-Verteilung** beschrieben,

$$p(n) = \frac{\exp\left(-\frac{E_S^n}{k_B T}\right)}{\sum_m \exp\left(-\frac{E_S^m}{k_B T}\right)}.\quad (1.32)$$

Da wir manche der auftauchenden Größen häufig verwenden werden, führen wir zunächst folgende Notation ein. Die **inverse Temperatur** wird bezeichnet als

$$\beta = \frac{1}{k_B T}.\quad (1.33)$$

Der Normierungsfaktor im Nenner der Boltzmann-Verteilung heißt **kanonische Zustandssumme** und wird geschrieben als

$$Z_k = \sum_m \exp\left(-\frac{E_S^m}{k_B T}\right) = \sum_m \exp(-\beta E_S^m).\quad (1.34)$$

Die kanonische Zustandssumme $Z_k(\beta)$ ist ein zentrales Objekt dieses Kurses. Eine nützliche Eigenschaft, die wir später verwenden werden, ist die Multiplikativität für (nicht-interagierende) Produktsysteme:

$$\begin{aligned}Z_k^{AB} &= \sum_{m,n} \exp(-\beta(E_A^m + E_B^n)) = \sum_m \exp(-\beta E_A^m) \sum_n \exp(-\beta E_B^n) \\ &= Z_k^A \cdot Z_k^B.\end{aligned}\quad (1.35)$$

Zuletzt definieren wir die **kanonische Dichtematrix** oder auch das **kanonische Ensemble** als

$$\rho_k = Z_k^{-1} \sum_n \exp(-\beta E_S^n) |n\rangle\langle n| = Z_k^{-1} \exp(-\beta H_S).\quad (1.36)$$

1.3.1 Energiefluktuationen

Wir berechnen zunächst die mittlere Energie für das kanonische Ensemble, das der Boltzmann-Verteilung folgt,

$$\langle E \rangle = \sum_n p(n) E_n \stackrel{(1.32)}{=} \sum_n \frac{E_n}{Z_k(\beta)} \exp(-\beta E_n),$$

wobei wir statt E_S^n ab jetzt nur E_n schreiben, da wir das Wärmebad nicht mehr explizit betrachten. Mit einer elementaren Rechnung können wir zeigen, dass die mittlere Energie sich auch folgendermaßen schreiben lässt

$$\begin{aligned}-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_k(\beta)) &= -\frac{1}{Z_k(\beta)} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_k(\beta) \\ &\stackrel{(1.34)}{=} -\frac{1}{Z_k(\beta)} \sum_n \frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_n) \\ &= \sum_n \frac{E_n}{Z_k(\beta)} \exp(-\beta E_n) \\ &= \langle E \rangle.\end{aligned}\quad (1.37)$$

Damit können wir die mittlere Energie also nun sehr kompakt durch die Zustandssumme ausdrücken.

Wenn wir Gleichung (1.37) nochmals nach β ableiten, ergibt sich ein Ausdruck für die Varianz der Energie $(\Delta E)^2$,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln(Z_k(\beta)) &\stackrel{(1.37)}{=} -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_n \frac{E_n}{Z_k(\beta)} \exp(-\beta E_n) \\
&= -\sum_n \left(\frac{E_n}{Z_k(\beta)} \frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_n) + E_n \exp(-\beta E_n) \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z_k(\beta)} \right) \\
&= \sum_n \left(\frac{E_n^2}{Z_k(\beta)} \exp(-\beta E_n) + \frac{E_n}{Z_k^2(\beta)} \exp(-\beta E_n) \frac{\partial}{\partial \beta} Z_k(\beta) \right) \\
&= \sum_n \left(\frac{E_n^2}{Z_k(\beta)} \exp(-\beta E_n) \right) + \sum_n \left(\frac{E_n}{Z_k^2(\beta)} \exp(-\beta E_n) \right) \sum_m \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_m) \right) \\
&= \underbrace{\sum_n \left(\frac{E_n^2}{Z_k(\beta)} \exp(-\beta E_n) \right)}_{=\langle E^2 \rangle} - \underbrace{\sum_n \left(\frac{E_n}{Z_k(\beta)} \exp(-\beta E_n) \right)}_{=\langle E \rangle} \underbrace{\sum_m \left(\frac{E_m}{Z_k(\beta)} \exp(-\beta E_m) \right)}_{=\langle E \rangle} \\
&= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = (\Delta E)^2.
\end{aligned}$$

Dann gilt also

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_k(\beta)) \quad \text{und} \\
(\Delta E)^2 &= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln(Z_k(\beta)) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle.
\end{aligned} \tag{1.38}$$

Mit der Definition $\beta = 1/k_B T$ folgt zudem

$$\frac{\partial T}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B \beta^2} = -k_B T^2 \Rightarrow -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle. \tag{1.39}$$

Da wir das Volumen V des Systems konstant angenommen haben, können wir die Gleichungen (1.38) und (1.39) mithilfe der Definition der Wärmekapazität C_V aus (1.27) verbinden. Das Ergebnis ist bekannt als das **Fluktuations-Dissipations-Theorem**

$$(\Delta E)^2 = k_B T^2 C_V. \tag{1.40}$$

Im **thermodynamischen Limes** $N \rightarrow \infty$ ergibt sich typischerweise, da E und C_V extensive Größen mit $E \propto N$ und $C_V \propto N$ sind, dass

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \propto \frac{\sqrt{C_V}}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0.$$

Dieses Ergebnis bedeutet, dass die relative Abweichung der Energie im thermodynamischen Limes verschwindet. Die Energie des kanonischen Ensembles folgt zwar genau genommen noch einer statistischen Verteilung, diese ist dann jedoch so stark um den Mittelwert $\langle E \rangle$ zentriert, dass wir die Energie als fest annehmen können. Das bedeutet, dass das mikrokanonische Ensemble und kanonische Ensemble im thermodynamischen Limes äquivalent sind, da das mikrokanonische Ensemble ja genau durch eine feste Energie definiert ist. Wir schreiben auch

$$\langle E \rangle \rightarrow E \quad \text{für } N \text{ groß.} \tag{1.41}$$

Im Abschnitt 1.3.2 wird der Unterschied von kanonischem und mikrokanonischem Ensemble im thermodynamischen Limes noch einmal genauer diskutiert.

Beispiel: Noch einmal 2-Level-System

Wir betrachten noch einmal das Beispiel vom Zwei-Level-System aus Kapitel 1.2.4, dieses Mal als kanonisches Ensemble. Ein Teilchen kann genau in zwei verschiedenen Zuständen

sein. Die kanonische Zustandssumme (1.34) für ein einzelnes Teilchen lautet damit

$$\begin{aligned} Z_k^{(1)} &= \sum_{n=0,1} \exp(-\beta h_z n) = 1 + \exp(-\beta h_z) \\ &= 2 \exp\left(-\frac{\beta h_z}{2}\right) \cosh\left(\frac{\beta h_z}{2}\right). \end{aligned}$$

Die Teilchen im Zwei-Level sind alle wechselwirkungsfrei. Daher ergibt sich die Zustandssumme für N Teilchen nach Gleichung (1.35) zu

$$Z_k^{(N)} = \left(Z_k^{(1)}\right)^N = 2^N \exp\left(-N\frac{\beta h_z}{2}\right) \cosh^N\left(\frac{\beta h_z}{2}\right). \quad (1.42)$$

aus welcher die mittlere Energie im kanonischen Ensemble nach Gleichung (1.38) folgt

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_k) = -\frac{1}{Z_k} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_k \\ &= -\frac{1}{Z_k} \cdot 2^N \left[-\frac{N h_z}{2} \exp\left(-N\frac{\beta h_z}{2}\right) \cosh^N\left(\frac{\beta h_z}{2}\right) + \exp\left(-N\frac{\beta h_z}{2}\right) \frac{\partial}{\partial \beta} \cosh^N\left(\frac{\beta h_z}{2}\right) \right] \end{aligned}$$

Das lässt sich durch Einsetzen von Gleichung (1.42) weiter vereinfachen

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{N h_z}{2} \cosh^{-N}\left(\frac{\beta h_z}{2}\right) \left(\cosh^N\left(\frac{\beta h_z}{2}\right) - \cosh^{N-1}\left(\frac{\beta h_z}{2}\right) \sinh\left(\frac{\beta h_z}{2}\right) \right) \\ &= \frac{N h_z}{2} \left(1 - \frac{\sinh\left(\frac{\beta h_z}{2}\right)}{\cosh\left(\frac{\beta h_z}{2}\right)} \right) \\ &= \frac{N h_z}{2} \left(1 - \tanh\left(\frac{\beta h_z}{2}\right) \right) \\ &= \frac{N h_z}{\exp(\beta h_z) + 1}. \end{aligned}$$

Dabei wurde im letzten Schritt die Identität

$$1 - \tanh\left(\frac{x}{2}\right) = \frac{2}{e^x + 1}$$

verwendet. Die mittlere Energie $\langle E \rangle$ im kanonischen Ensemble und die Energie E im mikrokanonischen Ensemble (1.23), die wir im Kapitel 1.2.4 schon berechnet haben, sind also in diesem Fall auch schon für kleine Systemgrößen genau gleich, nicht nur im thermodynamischen Limes. Das ist einer Besonderheit des 2-Level-Systems.

Allerdings zeigt die beispielhafte Rechnung auch noch einen Vorteil des kanonischen Ensembles auf: Wir mussten dabei kein kombinatorisches Problem lösen, sondern lediglich die Zustandssumme berechnen und daraus alle weiteren Größen ableiten. Für dieses Beispiel war die Kombinatorik noch recht leicht, doch mit zunehmender Anzahl an Zuständen kann sich das ändern. Bei zukünftigen Problemen werden wir häufiger verwenden, dass wir die Freiheit haben, im mikrokanonischen oder im kanonischen Ensemble zu arbeiten, um Rechnungen zu vereinfachen.

1.3.2 Gibbs-Entropie

Können wir für das kanonische Ensemble auch Entropie definieren? Im mikrokanonischen Ensemble haben wir die Boltzmann-Entropie über die Anzahl von Zuständen $\Omega(E)$ zu einer bestimmten Energie definiert. Jetzt folgt die Verteilung der Zustände allerdings einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(n)$ mit verschiedenen Energien. Wir machen deshalb folgendes Gedankenexperiment: wir betrachten nicht nur ein System, sondern M identische, aber unabhängige Systeme und nutzen, dass die Entropie in diesem Fall additiv ist. Jedes System wird durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben. Wenn wir M groß genug wählen, gibt es ungefähr $k_n \approx p(n) \cdot M$ Systeme im Zustand $|n\rangle$. Wir können dabei $p(n)M$ in guter

Näherung als ganze Zahl annehmen. Diese M Systeme bilden jetzt eine Art von mikrokanonischem Ensemble, in dem die Systeme analog zu vorher den Teilchen zu behandeln sind. Die Entropie können wir dann einfach nach Boltzmann berechnen. Die Anzahl von Zuständen ist gegeben durch die Anzahl der Möglichkeiten, M Systeme so zu verteilen, dass jeweils k_n Systeme im Zustand $|n\rangle$ sind, also

$$\Omega = \frac{M!}{\prod_n k_n!} = \frac{M!}{\prod_n (p(n)M)!}.$$

Damit ist die Entropie gegeben durch

$$\begin{aligned} S_M &= k_B \ln(\Omega) = k_B \ln\left(\frac{M!}{\prod_n (p(n)M)!}\right) = k_B \left(\ln(M!) - \sum_n \ln((p(n)M)!) \right) \\ &\stackrel{(1.22)}{\approx} k_B \left(M \ln(M) - M - \sum_n \left(p(n)M \ln(p(n)M) - p(n)M \right) \right) \\ &= M \cdot \left(-k_B \sum_n p(n) \ln(p(n)) \right). \end{aligned}$$

Die Entropie ist für unabhängige Systeme additiv und die **Gibbs-Entropie** des (einzelnen) Systems erhält man nach Division durch M

$$S_{\text{Gibbs}} = \frac{S_M}{M} = -k_B \sum_n p(n) \ln(p(n)), \quad (1.43)$$

Für die Boltzmann-Verteilung

$$p(n) = Z_k^{-1} \exp(-\beta E_n) \quad (1.44)$$

ergibt sich die Entropie im kanonischen Ensemble

$$\begin{aligned} S &= -\frac{k_B}{Z_k} \sum_n \exp(-\beta E_n) \ln(Z_k^{-1} \exp(-\beta E_n)) \\ &= \frac{k_B \beta}{Z_k} \sum_n E_n \exp(-\beta E_n) + \frac{k_B}{Z_k} \ln(Z_k) \underbrace{\sum_n \exp(-\beta E_n)}_{=Z_k} \\ &= \frac{k_B \beta}{Z_k} \sum_n E_n \exp(-\beta E_n) + k_B \ln(Z_k). \end{aligned}$$

Genau wie bei der mittleren Energie können wir auch die Entropie elegant durch eine Ableitung der Zustandssumme ausdrücken

$$\begin{aligned} S &= k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln(Z_k)) \quad (1.45) \\ &= k_B \ln(Z_k) + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z_k) \\ &= k_B \ln(Z_k) + \frac{k_B T}{Z_k} \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_n \exp(-\beta E_n) \right) \\ &= \frac{k_B \beta}{Z_k} \sum_n E_n \exp(-\beta E_n) + k_B \ln(Z_k). \end{aligned}$$

Bemerkung: Im mikrokanonischen Ensemble mit fester Energie E ist

$$p(n) = \begin{cases} \Omega^{-1}(E) & \text{für } E_n = E \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Setzen wir dies in die Gibbs-Entropie ein, so erhalten wir wieder die Boltzmann-Entropie.

Mikrokanonisches und kanonisches Ensemble

Im Folgenden betrachten wir nochmals die kanonische Zustandssumme im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$. Wir schreiben

$$Z_k = \sum_n \exp(-\beta E_n) = \sum_{\{E_n\}} \Omega(E_n) \exp(-\beta E_n),$$

wobei $\Omega(E_n)$ exponentiell mit N ansteigt und $\exp(-\beta E_n)$ exponentiell mit N abfällt. Das bedeutet, wir können den Term wieder schreiben wie in Gleichung (1.12) mit einem Exponenten $f(E) \sim N$. Das bedeutet, die Summe wird wieder vom größten Term dominiert, da dieser exponentiell größer ist als der zweitgrößte Term. Sei nun E^* die Energie, für welche $\Omega(E_n) \exp(-\beta E_n)$ maximal ist, also

$$\left. \frac{\partial}{\partial E} \left(\Omega(E) \exp(-\beta E) \right) \right|_{E=E^*} = 0.$$

Wir können dann die ganze Summe mit dem größten Summand approximieren

$$Z_k \approx \Omega(E^*) \exp(-\beta E^*)$$

und mit Hilfe der Gleichung (1.37) die mittlere Energie $\langle E \rangle$ berechnen

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_k) \approx -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln(\Omega(E^*)) - \beta E^*) = E^*. \quad (1.46)$$

Mit Gleichung (1.45) folgt im thermodynamischen Limit

$$S_{\text{Gibbs}} = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln(Z_k)) \approx k_B \ln(\Omega(E^*)) = S_{\text{Boltzmann}}, \quad (1.47)$$

sodass die Entropie des kanonischen Ensembles gleich der Entropie eines mikrokanonischen Ensembles mit Energie E^* ist. Dabei stimmt der Erwartungswert der Energie im kanonischen Ensemble mit der Energie im mikrokanonischen Ensemble überein.

Maximierung der Entropie

Eine Eigenschaft, welche das kanonische und das mikrokanonische Ensembles verbindet, ist dass man sie durch eine Maximierung der Entropie, lediglich mit unterschiedlichen Nebenbedingungen, herleiten kann. Anstatt der Ergodenhypothese können wir das **Jaynes-Prinzip der maximalen statischen Entropie** verwenden. Dies besagt, dass ein System durch diejenige Verteilung oder Dichtematrix beschrieben wird, welche unter gegebenen makroskopischen Annahmen die maximale Entropie besitzt.

Zum Beispiel ist die makroskopische Annahme für das mikrokanonische Ensemble, dass die Energie E konstant ist. Unter dieser Annahme interessieren wir uns für die Entropie

$$S = -k_B \sum_n p(n) \ln(p(n))$$

mit der allgemeinen Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(n) > 0$ über Zustände $|n\rangle$ mit fester Energie. Wir wollen nun also diese Entropie maximieren unter der Nebenbedingung

$$\sum_n p(n) = 1.$$

Es handelt sich hier um ein Optimierungsproblem, welches sich mit Hilfe von einem Lagrange-Multiplikator α lösen lässt:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial p(n)} \left(-\sum_{n'} p(n') \ln(p(n')) + \alpha \left(\sum_{n'} p(n') - 1 \right) \right) \stackrel{!}{=} 0 \\ \Rightarrow & -\ln(p(n)) - 1 + \alpha \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad p(n) = \exp(1 - \alpha) = \text{konst. für alle } n. \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis besagt, dass alle Zustände $|n\rangle$ gleich wahrscheinlich sind. Mit dem Jaynes-Prinzip folgt das mikrokanonische Ensemble also direkt aus der Maximierung der Entropie. Analog können wir das kanonische Ensemble herleiten, indem wir die Entropie

$$S = -k_B \text{tr}[\rho \ln(\rho)]$$

maximieren unter den Nebenbedingungen

$$\rho \geq 0, \quad \text{tr}[\rho] = 1, \quad \langle E \rangle = \text{tr}[\rho H].$$

Die Herleitung wird in Aufgabe 1 von Übungsblatt 3 im Detail diskutiert.

Wir können die Entropie allgemeiner als Maß für Unsicherheit oder Mangel an Information betrachten. In dieser Interpretation tritt der Begriff der Entropie in der Informationstheorie auf als **Shannon-Entropie**

$$S(p) = - \sum_n p(n) \log_2(n) \quad (1.48)$$

für eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(n)$, und als **von Neumann-Entropie**

$$\bar{S}(\rho) = -\text{tr}[\rho \log_2(\rho)] \quad (1.49)$$

für eine Dichtematrix ρ . Diese Definitionen sind bis auf den Faktor $k_B \ln(2)$ analog zu vorher. Insbesondere wird in der Informationstheorie aufgrund der technischen binären Grundlage (Bits) häufig der Zweierlogarithmus anstatt des natürlichen Logarithmus verwendet.

Einschub: von Neumann-Verschrankungsentropie

Ein kurzes Beispiel soll verdeutlichen, wie die von Neumann-Verschrankungsentropie Anwendung finden kann. Die Dichtematrix für einen reinen, bipartiten Quantenzustand $|\Psi\rangle_{AB}$ ist definiert als

$$\rho_{AB} = |\Psi\rangle\langle\Psi|_{AB}.$$

Die reduzierte Dichtematrix auf A beschreibt das System A , wenn keine Information über das System B vorliegt. Sie ist definiert als

$$\rho_A = \text{tr}_B[\rho_{AB}] = \sum_m (\mathbb{1} \otimes \langle m|_B) \rho_{AB} (\mathbb{1} \otimes |m\rangle_B) \text{ mit } \{|m\rangle\} \text{ eine Orthonormalbasis auf } B,$$

wobei $\text{tr}_B[\cdot]$ die **partielle Spur** bezeichnet. Betrachten wir zum Beispiel den (reinen) Produktzustand

$$|\varphi\rangle_{AB} = |\uparrow\rangle_A \otimes |\uparrow\rangle_B.$$

Die reduzierte Dichtematrix ρ_A ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} \rho_A &= \text{tr}_B [|\varphi\rangle\langle\varphi|_{AB}] \\ &= \text{tr}_B [|\uparrow\rangle\langle\uparrow|_A \otimes |\uparrow\rangle\langle\uparrow|_B] \\ &= (\mathbb{1} \otimes \langle\uparrow|_B) (|\uparrow\rangle\langle\uparrow|_A \otimes |\uparrow\rangle\langle\uparrow|_B) (\mathbb{1} \otimes |\uparrow\rangle_B) \\ &\quad + (\mathbb{1} \otimes \langle\downarrow|_B) (|\uparrow\rangle\langle\uparrow|_A \otimes |\uparrow\rangle\langle\uparrow|_B) (\mathbb{1} \otimes |\downarrow\rangle_B) \\ &= |\uparrow\rangle\langle\uparrow|_A. \end{aligned}$$

A ist also auch in einem reinen Zustand und wir können prüfen, dass $\bar{S}(\rho_A) = 0$ gilt. Betrachten wir stattdessen den (reinen) verschränkten Zustand

$$|\Psi\rangle_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B + |\downarrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B),$$

so ergibt sich die partielle Spur

$$\rho_A = \text{tr}_B[\rho_{AB}] = \text{tr}_B[|\Psi\rangle\langle\Psi|_{AB}] = \frac{\mathbb{1}_A}{2}.$$

Dies entspricht keinem reinen Zustand mehr, sondern einem maximal gemischten Zustand, in dem das Teilchen jeweils mit Wahrscheinlichkeit $p = 1/2$ im Zustand Spin- \uparrow oder Spin- \downarrow ist. Der Grund dafür ist die **quantenmechanische Verschränkung** von A und B . Die von Neumann-Verschränkungsentropie (1.49) ist für ρ_A gegeben als

$$\bar{S}(\rho_A) = 1.$$

Dies bedeutet eine maximale lokale Unwissenheit, obwohl der globale Zustand komplett bekannt ist. Dieses Phänomen motivierte Einstein, Podolsky und Rosen 1935, einen Artikel mit folgendem Titel zu veröffentlichen:

Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality be Considered Complete?

Darüber wird auf Übungsblatt 3 genauer gesprochen.

1.3.3 Freie Energie

Eine wichtige Größe, um Systeme mit fester Temperatur zu beschreiben, ist die **Helmholtz freie Energie**, oder einfach **freie Energie**

$$F = \langle E \rangle - T \cdot S. \quad (1.50)$$

Eine kleine Änderung der freien Energie dF wird berechnet durch

$$dF = d\langle E \rangle - S \cdot dT - T \cdot dS \stackrel{(1.26)}{=} -S \cdot dT - p \cdot dV. \quad (1.51)$$

Halten wir T oder V fest, das heißt $dT = 0$ bzw. $dV = 0$, so folgt

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V$$

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T.$$

So wie alle fundamentalen Größen, können wir auch die freie Energie elegant als Funktion der kanonischen Zustandssumme schreiben:

$$\begin{aligned} F &= \langle E \rangle - T \cdot S \\ &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_k) - T \cdot k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln(Z_k)) \\ &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z_k) - k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z_k) - k_B T \ln(Z_k) \\ &= -k_B T \ln(Z_k) \end{aligned}$$

1.4 Großkanonisches Ensemble

Bisher haben wir immer implizit angenommen, dass die Teilchenanzahl N fest sei. Jetzt betrachten wir den allgemeinen Fall, in dem zusätzlich zum Energieaustausch ein Teilchenaustausch zwischen den Systemen erlaubt ist. Zunächst müssen wir dafür wieder unsere alten Definitionen umschreiben zu

$$S(E, V, N) = k_B \ln(\Omega(E, V, N))$$

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

$$p = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N}$$

Kleine Änderungen der Entropie können wir nun schreiben als

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN. \quad (1.52)$$

Wir erhalten dabei eine neue Kombination von Ableitungen und definieren eine neue Größe: das **chemische Potential** μ als

$$\mu = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V}. \quad (1.53)$$

Mit dieser Definition können wir Gleichung (1.52) nach dE umstellen und so den ersten Hauptsatz der Thermodynamik zu der Form

$$dE = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dN \quad (1.54)$$

erweitern. Der letzte Term kann als Energieänderung durch den Austausch von Teilchen interpretiert werden. Streng genommen ist dN eine infinitesimale Größe, aber relativ zu $N \approx 10^{23}$ entspricht der Austausch von einem Teilchen einer infinitesimalen Größe. Diese neue Form des ersten Hauptsatzes liefert auch eine zweite Formel für das chemische Potential:

$$\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V}. \quad (1.55)$$

Mit dem erweiterten ersten Hauptsatz können wir auch die freie Energie im großkanonischen Ensemble berechnen:

$$dF = dE - S \cdot dT - T \cdot dS \stackrel{(1.54)}{=} -S \cdot dT - p \cdot dV + \mu \cdot dN.$$

Damit folgt noch eine dritte Form des chemischen Potentials:

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V}. \quad (1.56)$$

Die Äquivalenz der drei Formel (1.53), (1.55) und (1.56) für das chemische Potential wird auf dem 4. Übungsblatt weiter diskutiert.

Wir betrachten wieder die Systeme S und R aus Abbildung 1.5. Jetzt soll auch ein Teilchenaustausch zwischen S und R erlaubt sein. Zusätzlich zu den beiden Gleichgewichtsbedingungen $T_S = T_R$ und $p_R = p_S$, können wir nun eine dritte aufstellen.

$$\mu_S = \mu_R.$$

Die Hamiltonfunktion ist wieder gegeben durch

$$H = H_S + H_R + H'$$

wobei der Interaktionsterm H' relativ klein sei. Das System befindet sich in Gleichgewicht, das heißt T und μ sind fest. Wir betrachten das Gesamtsystem im mikrokanonischen Ensemble. Genau wie bei der Berechnung des kanonischen Ensembles im Kapitel 1.3 nähern wir die Entropie S_R mit einer Taylor-Entwicklung erster Ordnung. Der Unterschied ist, dass es jetzt auch einen N -abhängigen Term gibt. Wir nähern also $S_R(E, N)$ in erster Ordnung um $(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})$, da $E_S \ll E_{\text{tot}}$ und $N_S \ll N_{\text{tot}}$, und erhalten analog zu Gleichung (1.31)

$$\begin{aligned} \Omega(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) &\approx \sum_n \exp \left(\frac{S_R(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})}{k_B} - \frac{\partial S_R}{\partial E_{\text{tot}}} \frac{E_S^n}{k_B} - \frac{\partial S_R}{\partial N_{\text{tot}}} \frac{N_S^n}{k_B} \right) \\ &= \sum_n \exp \left(\frac{S_R(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})}{k_B} - \frac{1}{T} \frac{E_S^n}{k_B} + \frac{\mu}{T} \frac{N_S^n}{k_B} \right) \\ &= \exp \left(\frac{S_R(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})}{k_B} \right) \sum_n \exp \left(-\beta(E_S^n - \mu N_S^n) \right). \end{aligned}$$

Aus diesem Ergebnis folgt analog zu Gleichung (1.32) die Wahrscheinlichkeitsverteilung über die Zustände $|n\rangle$

$$p(n) = Z_{gk}^{-1} \exp \left(-\beta(E_S^n - \mu N_S^n) \right) \quad (1.57)$$

mit der **großkanonischen Zustandssumme**

$$Z_{gk} = \sum_n \exp(-\beta(E_S^n - \mu N_S^n)).$$

Zuletzt definieren wir die **großkanonische Dichtematrix**

$$\rho_{gk} = Z_{gk}^{-1} \exp(-\beta(\hat{H}_S - \mu \hat{N}_S)).$$

Der Hut “^” bedeutet, dass es sich um quantenmechanische Operatoren handelt. \hat{H}_S ist der Hamiltonoperator und \hat{N}_S der Teilchenzahloperator. Formal gesprochen ist ρ_{gk} ein Operator auf dem Hilbertraum \mathcal{H}_S , der definiert ist als

$$\mathcal{H}_S = \bigoplus_{i \geq 0} \mathcal{H}_{N_S=i},$$

wobei \hat{N}_S auf $\mathcal{H}_{N_S=i}$ als $N_S \cdot \mathbb{1}$ agiert.

Genau wie beim kanonischen Ensemble ist die Entropie gegeben durch

$$S = - \sum_n p(n) \ln(p(n)) = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln(Z_{gk})).$$

Nach dem Jaynes-Prinzip der maximalen Entropie hat ρ_{gk} die maximale Entropie unter allen Zuständen mit $\langle E \rangle$ und $\langle N \rangle$ fix (siehe Übungen).

Im kanonischen Ensemble war $-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_k) = \langle E \rangle$. Jetzt führen wir die analoge Rechnung im großkanonischen Fall durch

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_{gk}) &= -\frac{1}{Z_{gk}} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_{gk} \\ &= -\frac{1}{Z_{gk}} \sum_n \frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta(E_n - \mu N_n)) \\ &= \frac{1}{Z_{gk}} \sum_n (E_n - \mu N_n) \exp(-\beta(E_n - \mu N_n)) \\ &\stackrel{(1.57)}{=} \sum_n p(n) (E_n - \mu N_n) \\ &= \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle. \end{aligned}$$

Durch eine analoge Rechnung kann man zeigen, dass

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(Z_{gk}) \quad (1.58)$$

und

$$(\Delta N)^2 = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln(Z_{gk}) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}. \quad (1.59)$$

Damit folgt, dass

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0.$$

Im thermodynamischen Limes gilt zusätzlich (ohne Herleitung), dass

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0.$$

Damit ist das großkanonische Ensemble im thermodynamischen Limes äquivalent zum kanonischen Ensemble, da hier faktische die Teilchenzahl als konstant angenommen werden kann. Wir definieren noch eine weitere Größe, das **großkanonische Potential** Φ :

$$\Phi = F - \mu N. \quad (1.60)$$

Formal ist das eine Legendre-Transformation, die in Kapitel 4.6.4 genauer besprochen wird.

Die Variation des großkanonischen Potentials ist gegeben durch

$$\begin{aligned} d\Phi &= dF - N \cdot d\mu - \mu \cdot dN \\ &\stackrel{(1.54)}{=} -S \cdot dT - p \cdot dV - N \cdot d\mu. \end{aligned} \quad (1.61)$$

Damit haben wir gezeigt, dass sich das großkanonische Potential genau dann ändert, wenn sich T , V oder μ ändern. Das großkanonische Potential $\Phi(T, V, N)$ ist also eine Funktion der Temperatur, des Volumens und des chemischen Potentials. Wir können Φ auch elegant als

$$\Phi = -k_B T \ln(Z_{gk}) \quad (1.62)$$

schreiben.

Skalierungsrelationen

Wie skalieren die thermodynamischen Größen, wenn wir die Parameter des Systems verändern?

- Entropie S : Wir können uns die Skalierung der Größen E, N, V mit einem Faktor λ

$$E \rightarrow \lambda E, \quad N \rightarrow \lambda N, \quad V \rightarrow \lambda V, \quad (1.63)$$

(für homogene Systeme) vorstellen, indem wir das System λ -mal nebeneinander realisieren. Dabei verändert sich die Größe des Gesamtsystems, ein Teilchen nimmt im Mittel aber noch das gleiche Volumen und die gleiche Energie ein. Wir wissen nun, dass die Entropie für nicht-interagierende Systeme additiv ist. Wir folgern daraus, dass auch $S \rightarrow \lambda S$ skalieren muss und schreiben

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda \cdot S(E, V, N). \quad (1.64)$$

Wir nennen S aufgrund von dieser Eigenschaft eine **extensive Größe**.

- Temperatur T : Für eine identische Skalierung wie in Gleichung (1.63) bleibt die Temperatur konstant. Wir nennen T deshalb eine **intensive Größe**. Das lässt sich auf verschiedene Arten verstehen:

1. Wir haben T definiert durch

$$T = \frac{\partial S}{\partial E} \rightarrow \frac{\partial(\lambda S)}{\partial(\lambda E)} = \frac{\partial S}{\partial E} = T.$$

Da sowohl E als auch S extensive Größen sind, bleibt die Ableitung von S nach E konstant.

2. Wir können das System skalieren, indem wir λ identische Systeme nebeneinander realisieren. Diese besitzen dann logischerweise auch die gleiche Temperatur T und sind damit im thermodynamischen Gleichgewicht mit Temperatur T .
3. Aus der Fundamentalrelation (1.54)

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

folgt, dass T, p, μ nicht mit λ skalieren, da die linke Seite der Gleichung linear mit λ skaliert, aber jeweils auch schon dS, dV, dN .

- Freie Energie F : Aus der Definition $F = E - TS$ und Gleichung (1.64) folgt

$$F(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda \cdot F(T, V, N). \quad (1.65)$$

Im kanonischen Ensemble gilt

$$p(T, V, N) = - \left. \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} \right|_{T, N} \quad (1.66)$$

Da F und V extensive Größen sind, hängt p nicht von λ ab

$$p(T, \lambda V, \lambda N) = p(T, V, N) \Rightarrow p = p\left(T, \frac{V}{N}\right), \quad (1.67)$$

woraus wir folgern, das p nur noch vom Verhältnis V/N abhängt, sich aber nicht verändert, wenn wir V und N gleichermaßen skalieren. Man überprüft leicht, dass das beispielsweise für die ideale Gasgleichung (2.7) der Fall ist.

- Großkanonisches Potential Φ : Aus der Definition $\Phi = F - \mu N$ und Gleichung (1.65) folgt

$$\Phi(T, \lambda V, \mu) = \lambda \cdot \Phi(T, V, \mu) \quad (1.68)$$

Damit muss sich Φ schreiben lassen als

$$\Phi(T, V, \mu) = V \cdot f(T, \mu), \quad (1.69)$$

wobei die Funktion f nur von T und μ abhängt. Aus Gleichung (1.61) lesen wir ab

$$p = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu} = -f(T, \mu) \Rightarrow \Phi(T, V, \mu) = -p(T, \mu) \cdot V \quad (1.70)$$

1.5 Zusammenfassung

Wir fassen die betrachteten Ensembles kurz zusammen. Alle relevanten Größen können jeweils durch eine Ableitung der thermodynamischen Funktion für das entsprechende Ensemble bestimmt werden.

Extensive Größen:

$$\begin{aligned} S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) &= \lambda \cdot S(E, V, N) \\ F(T, \lambda V, \lambda N) &= \lambda \cdot F(T, V, N) \\ \Phi(T, \lambda V, \mu) &= \lambda \cdot \Phi(T, V, \mu) \end{aligned}$$

Intensive Größen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N} \\ p &= T \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N} \\ \mu &= -T \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E, V} \end{aligned}$$

Die folgende Tabelle fasst die verschiedenen Ensembles zusammen.

Ensemble	mikrokanonisch	kanonisch	großkanonisch
Situation	isoliert $E = \text{konst.}$	Wärmebad $T = \text{konst.}$	Wärmebad + Teilchenreservoir $T, \mu = \text{konst.}$
Variablen	E, V, N	T, V, N	T, V, μ
Zustandssumme	$\Omega(E)$	$Z_k = \text{tr}[\exp(-\beta \hat{H})]$	$Z_{gk} = \text{tr}[\exp(-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N}))]$
Dichtematrix	$\rho_{mk} = \Omega^{-1} \sum_n n\rangle \langle n $	$\rho_k = Z_k^{-1} \exp(-\beta \hat{H})$	$\rho_{gk} = Z_{gk}^{-1} \exp(-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N}))$
thermodyn. Funktion	Entropie $S = k_B \ln(\Omega)$	freie Energie $F = -k_B T \ln(Z_k)$	großkanonisches Potential $\Phi = -k_B T \ln(Z_{gk})$

Kapitel 2

Klassische Gase

In diesem Kapitel schauen wir uns basierend auf klassischer Mechanik konkrete Vielteilchensysteme genauer an. Da Kapitel 1 im quantenmechanischen Formalismus geschrieben ist, müssen wir zuerst wieder einige klassische Konzepte entwickeln. Dennoch wird klar werden, dass die klassische Beschreibung nicht die endgültige Antwort ist. Manche makroskopischen Effekte lassen sich nur quantenmechanisch erklären. Dies wird im Kapitel 3 besprochen.

2.1 Klassische Mechanik versus Quantenmechanik

In der Hamilton'schen Mechanik ist für N Teilchen im 3-dimensionalen Raum der Phasenraum Γ $6N$ -dimensional. Jedes Teilchen wird durch Koordinaten q und Impulse p beschrieben. Insgesamt wird das System also beschrieben durch $(q, p) \in \Gamma$ mit $q = (q_1, q_2, \dots, q_{3N}) \in \mathbb{R}^{3N}$ und $p = (p_1, p_2, \dots, p_{3N}) \in \mathbb{R}^{3N}$. Beachte, dass q und p jeweils $3N$ -dimensionale Vektoren sind. Anstatt die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

aller Teilchen zu verfolgen, wollen wir zuerst das mikrokanonische Ensemble anschauen, wofür wir die Zustände (approximativ) fester Energie brauchen.

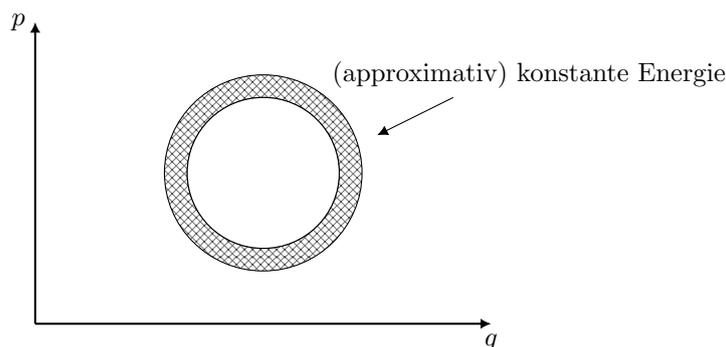


Abbildung 2.1: Phasenraum

Mikrokanonisches Ensemble Alle Zustände (q, p) mit $H(q, p) = E$ sollen für konstantes E als gleich wahrscheinlich angenommen werden. Wenn wir innerhalb einer Schicht im Phasenraum mit endlicher Dicke ΔE mit approximativ konstanter Energie $E \in [E, E + \Delta E]$ allen Zuständen die gleiche Wahrscheinlichkeit zuordnen, ergibt sich die klassische mikrokanonische Verteilungsfunktion $\rho_{mk}(q, p)$

$$\rho_{mk}(q, p) = \begin{cases} \Omega^{-1} & \text{für } H(q, p) \in [E, E + \Delta E] \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

Im Grenzfall einer unendlich dünnen Schicht $\Delta E \rightarrow 0$ ergibt sich dann für die (klassische) mikrokanonische Verteilungsfunktion

$$\rho_{mk}(q, p) = \Omega^{-1} \delta(H(q, p) - E). \quad (2.1)$$

Die Konstante Ω folgt aus der Bedingung, dass ρ_{mk} über den Phasenraum normiert ist

$$\int_{\Gamma} d\Gamma \rho_{mk} = 1. \quad (2.2)$$

Beachte, dass es sich bei ρ_{mk} hier um eine klassische Funktion handelt und nicht mehr um einen Dichteoperator. Um die Normierungsbedingung (2.2) zu erfüllen, definieren wir das Volumenelement $d\Gamma$ als

$$d\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!} dq dp = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i d^3 \vec{p}_i \quad (2.3)$$

Es ist zu beachten, dass dq und dp hier implizit alle N Teilchen mit jeweils drei Koordinaten beinhaltet. Dabei bezeichnet

$$h = 2\pi\hbar \approx 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

die Planck-Konstante. Für diese Definition gibt es keine strikt klassische Herleitung; die einzelnen Teilchen sind schlussendlich quantenmechanisch. Einige Bemerkungen:

- Der Faktor h^{-3N} sorgt dafür, dass $h^{-3N} dq dp$ dimensionslos ist – und durch die Normierung damit auch ρ_{mk} .
- Der exakte Wert von h ist typischerweise irrelevant für die Berechnung von makroskopischen Größen, da er bei einer Ableitung von $\ln(Z_{mk})$ herausfällt.
- h^3 kann man wegen der quantenmechanischen Unschärfe als Phasenraumvolumen eines einzelnen Teilchens verstehen.
- Der Faktor $(N!)^{-1}$ begründet sich durch die Ununterscheidbarkeit von quantenmechanischen Teilchen. Vor der Entwicklung der Quantenmechanik war dies auch als Gibb'sches Paradoxon bekannt. Dies wird in Kapitel 4.7.1 ausführlicher besprochen.
- Eine Herleitung des Volumenelements $d\Gamma$ folgt rigoros mit dem klassischen Limes aus quantenmechanischen Betrachtungen.

Kanonisches Ensemble Im kanonischen Ensemble erhält man für die kanonische Zustandssumme und die entsprechende klassische Verteilungsfunktion im Phasenraum

$$Z_k^N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i d^3 \vec{p}_i \exp(-\beta H(q, p))$$

$$\rho_k^N(q, p) = (Z_k^N)^{-1} \exp(-\beta H(q, p))$$

Qualitativ kann man sich hier vorstellen, dass jeder Punkt im Phasenraum einen möglichen Zustand darstellt und wir dann ein Integral (vorher eine Summe) der Funktion $\exp(-\beta H)$ über alle möglichen Zustände berechnen.

Auch hier taucht die Konstante h auf, die man klassisch nur dadurch erklären kann, dass sie Z dimensionslos macht. Quantenmechanisch folgt der Vorfaktor mathematisch rigoros im klassischen Limes $\hbar \rightarrow 0$, siehe folgendes Argument.

Quantenmechanisches Argument

In der Quantenmechanik ist der Hamiltonoperator eines einzelnen Teilchens

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}).$$

Die Zustandssumme ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} Z_k^1 &= \text{tr}[\exp(-\beta\hat{H})] \\ &= \text{tr}\left[\exp\left(-\beta\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q})\right)\right)\right] \\ &\approx \text{tr}\left[\exp\left(-\beta\frac{\hat{p}^2}{2m}\right)\exp(-\beta V(\hat{q}))\right] + \mathcal{O}(\hbar), \end{aligned}$$

wobei $\mathcal{O}(\hbar)$ für Terme steht, die maximal wie \hbar skalieren. Dabei wurde im letzten Schritt die Baker-Campbell-Hausdorff-Formel

$$\exp(\hat{A})\exp(\hat{B}) = \exp\left(\hat{A} + \hat{B} + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}] + \dots\right)$$

verwendet. Insbesondere sei hier angemerkt, dass für Operatoren (und Matrizen) allgemein $\exp(\hat{A} + \hat{B}) \neq \exp(\hat{A})\exp(\hat{B})$ gilt. Da $[\hat{p}, \hat{q}] = i\hbar$, ist die Abweichung der Zustandssumme nur von der Größenordnung $\mathcal{O}(\hbar)$, welche im klassischen Limes $\hbar \rightarrow 0$ verschwindet.

Aus der Quantenmechanik kennen wir bereits die Orts- und Impulsbasis aus Eigenzuständen zum Orts- und Impulsoperator, $\hat{q}|q\rangle = q|q\rangle$ und $\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle$. Die Basis ist jeweils normiert mit $\langle p'|p''\rangle = \delta(p' - p'')$ und $\langle x'|x''\rangle = \delta(x' - x'')$. Die Orts- und Impulsbasis erfüllen die Vollständigkeitsrelation

$$\int dq |q\rangle\langle q| = \mathbb{1}, \quad \int dp |p\rangle\langle p| = \mathbb{1}$$

und wir können die Spur schreiben als

$$\text{tr}[\cdot] = \int dq \langle q| \cdot |q\rangle$$

Die Verknüpfung zwischen Orts- und Impulsbasis hängt letztlich mit dem Kommutator von \hat{q} und \hat{p} zusammen und es gilt

$$\langle q|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipq/\hbar}$$

Es ist wichtig, reelle Zahlenwerte (E, q, p) strikt von dazugehörigen Operatoren $(\hat{H}, \hat{q}, \hat{p})$ zu unterscheiden. Man kann einen Operator nur in einen reellen Eigenwert umwandeln, indem man ihn auf einen entsprechenden Eigenzustand anwendet.

Im ein-dimensionalen Fall ergibt sich die Zustandssumme damit zu

$$\begin{aligned} Z_k^1 &= \int dq \langle q| \exp\left(-\beta\frac{\hat{p}^2}{2m}\right) \exp(-\beta V(\hat{q})) |q\rangle + \mathcal{O}(\hbar) \\ &= \int dq \exp(-\beta V(q)) \langle q| \exp\left(-\beta\frac{\hat{p}^2}{2m}\right) |q\rangle + \mathcal{O}(\hbar) \\ &= \int dq \exp(-\beta V(q)) \underbrace{\langle q|}_{=1} \int dp |p\rangle\langle p| \exp\left(-\beta\frac{\hat{p}^2}{2m}\right) \underbrace{\int dp' |p'\rangle\langle p'|}_{=1} |q\rangle + \mathcal{O}(\hbar) \\ &= \int dq dp dp' \underbrace{\langle q|p\rangle\langle p'|q\rangle}_{=1} \exp(-\beta V(q)) \underbrace{\langle p| \exp\left(-\beta\frac{\hat{p}^2}{2m}\right) |p'\rangle}_{=\delta(p-p') \exp(-\beta\frac{p'^2}{2m})} + \mathcal{O}(\hbar) \\ &= \int dq dp \underbrace{\langle q|p\rangle\langle p|q\rangle}_{=\frac{1}{\hbar}} \exp(-\beta V(q)) \exp\left(-\beta\frac{p^2}{2m}\right) + \mathcal{O}(\hbar) \\ &= \frac{1}{\hbar} \int dq dp \exp\left(-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + V(q)\right)\right) + \mathcal{O}(\hbar). \end{aligned}$$

In drei Dimensionen wird der Vorfaktor $1/\hbar^3$ statt $1/\hbar$. Die Zustandssumme für N ununterscheidbare Teilchen ist dann

$$Z_k^N = \frac{(Z_k^1)^N}{N!} = \frac{1}{\hbar^{3N} N!} \int \prod_{i=1}^N d^3\vec{q}_i d^3\vec{p}_i \exp(-\beta H(q, p)),$$

wie behauptet. Das schauen wir uns als nächstes für einfache, konkrete Beispiele an.

2.2 Ideales Gas

Wir betrachten im Folgenden ein System von N wechselwirkungsfreien Teilchen innerhalb eines Volumens V .

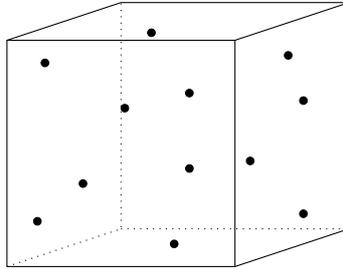


Abbildung 2.2: Ein ideales Gas in einem Container

Der Hamiltonoperator eines einzelnen Teilchens ohne Wechselwirkung ist ortsunabhängig gegeben durch die kinetische Energie

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m}.$$

Die Zustandssumme für ein Teilchen ist dann

$$\begin{aligned} Z_k^1(V, T) &= \frac{1}{h^3} \int d^3\vec{q} d^3\vec{p} \exp\left(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right) \\ &= \frac{1}{h^3} \underbrace{\int d^3\vec{q}}_{=V} \prod_{\alpha \in \{x, y, z\}} \int dp_\alpha \exp\left(-\beta \frac{p_\alpha^2}{2m}\right). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Das Integral über die Ortskoordinaten ergibt das Volumen V . Da $\vec{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ gilt, kann man das Integral über die Impulskoordinaten für jede der drei Koordinaten identisch als Gauß-Integral schreiben, wobei

$$\int dx \exp(-ax^2) = \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

Damit ergibt sich

$$Z_k^1(V, T) = V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3}.$$

Dabei definieren wir λ als die **thermische de-Broglie-Wellenlänge**

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}. \quad (2.5)$$

Wie man diese Größe physikalisch interpretieren kann, werden wir im nächsten Kapitel diskutieren. Das \hbar in der Definition ist wieder ein Zeichen dafür, dass wir im klassischen Limes einer Quantentheorie arbeiten. Bei der Berechnung von makroskopischen Größen fällt das λ dann typischerweise wieder weg.

Bisher haben wir erst die Zustandssumme für ein einzelnes Teilchen berechnet. Da wir ein wechselwirkungsfreies System betrachten, ist die Zustandssumme für N Teilchen gegeben durch

$$Z_k^N(V, T) = \frac{(Z_k^1)^N}{N!} = \frac{V^N \lambda^{-3N}}{N!}. \quad (2.6)$$

2.2.1 Ideale Gasgleichung

Mit der berechneten kanonischen Zustandssumme Z_k^N können wir nun makroskopische, physikalische Größen berechnen. Die freie Energie

$$F = -k_B T \ln(Z_k^N)$$

ergibt den Druck

$$\begin{aligned} p &= - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{\partial}{\partial V} (k_B T \ln(Z_k^N)) \\ &= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left(\ln \left(\frac{V^N \lambda^{-3N}}{N!} \right) \right) \\ &= k_B T \frac{\partial}{\partial V} (N \ln(V) - 3N \ln(\lambda) - \ln(N!)) \\ &= N k_B T V^{-1}. \end{aligned}$$

Wir erhalten also wieder die **ideale Gasgleichung**

$$\frac{pV}{T} = N k_B. \quad (2.7)$$

Das mathematische Resultat entspricht genau der thermischen Zustandsgleichung aus der phänomenologischen Thermodynamik, die für nicht zu hohe Dichten gut mit experimentellen Beobachtungen von Gasen übereinstimmt. Dies ist auch eine Bestätigung dafür, dass unsere Definition der Temperatur (1.14) sinnvoll ist und der "Alltagsdefinition" entspricht.

Abbildung 2.3 zeigt einen genaueren Vergleich der idealen Gasgleichung mit experimentellen Beobachtungen von realen Gasen. In Abb. 2.3(b) erkennt man, dass die ideale Gasgleichung bei niedrigem Druck bis auf kleine Korrekturen mit den experimentellen Daten der beobachteten Gase gut übereinstimmt. Bei hohem Druck zeigt sich in Abb. 2.3(a), dass die ideale Gasgleichung dort keine Gültigkeit mehr besitzt und die Teilchen der betrachteten Gase nicht mehr als wechselwirkungsfrei und punktförmig angenähert werden können.

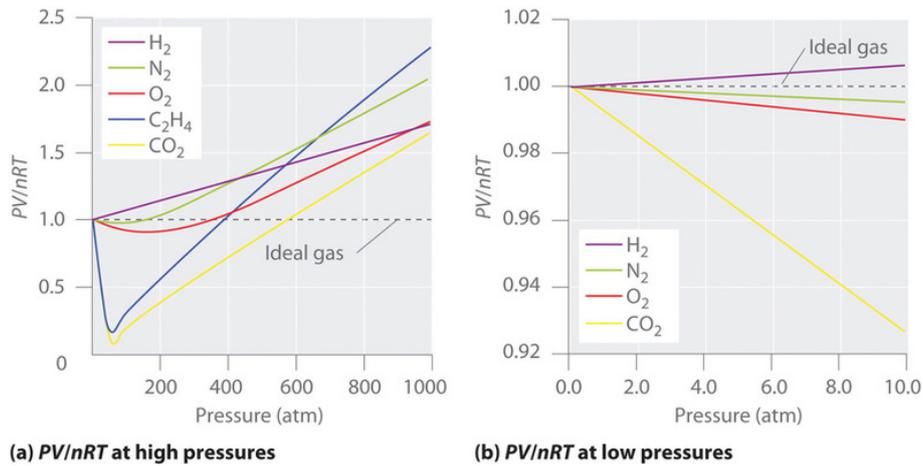


Abbildung 2.3: Vergleich von realen Gasen mit einem idealen Gas, externe Quelle¹.

Einige weitere Bemerkungen:

- In SI-Einheiten ist pV/T für typische Systeme von der Größenordnung $\mathcal{O}(1)$. Mit dem Wert $k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ist es also plausibel, dass wir typischerweise Systeme mit $N \approx 10^{23}$ Teilchen betrachten.

¹Anon, 2023. Real Gases – Deviations from Ideal Behavior. <https://chem.libretexts.org/@go/page/21767> (abgerufen am 29.10.2024).

- Eine alternative Schreibweise der idealen Gasgleichung, die in der Chemie häufig verwendet wird, ist

$$\frac{pV}{T} = nR$$

mit $n = N/N_A$ und $R = N_A k_B \approx 8 \text{ J}/(\text{K mol})$. Dabei bezeichnet $N_A \approx 6 \cdot 10^{23} = 1 \text{ mol}$ die Avogadro-Konstante. Sie ist definiert als die Anzahl von Atomen in 12 g ^{12}C -Kohlenstoff.

- Die mittlere Energie $\langle E \rangle$ eines idealen Gases ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_k) \stackrel{(2.6)}{=} -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left(\frac{V^N \lambda^{-3N}}{N!}\right) \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} (3N \ln(\lambda)) \stackrel{(2.5)}{=} 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left(\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m}} \beta\right) \\ &= \frac{3}{2} N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\beta) \\ &= \frac{3}{2} N k_B T \end{aligned}$$

Da sich jedes Teilchen in allen drei Dimensionen bewegen kann und alle Richtungen identisch sind, trägt jeder Freiheitsgrad

$$\frac{1}{2} N k_B T$$

zur Energie bei. Es ist zu bemerken, dass so wie behauptet alle Terme mit h oder \hbar bei der Ableitung nach β verschwinden.

- Wir können damit die thermische de-Broglie-Wellenlänge auch physikalisch interpretieren. Die mittlere Energie pro Teilchen ist gegeben durch

$$\frac{\langle E \rangle}{N} = \frac{3}{2} k_B T \stackrel{!}{=} \frac{p^2}{2m}$$

wobei $p \sim \sqrt{mk_B T}$ den Impuls eines Teilchens mit eben dieser mittleren Energie beschreibt (und nicht notwendigerweise den mittleren Impuls). In der Quantenmechanik-Vorlesung hatten wir die de-Broglie-Wellenlänge als $\lambda_{\text{dB}} = h/p$ definiert. Setzt man hier p ein, so stellt man fest, dass diese Definition bis auf einen konstanten Vorfaktor auch mit der gefundenen thermischen de-Broglie-Wellenlänge in Gl. (2.5) übereinstimmt.

- Die Wärmekapazität ist gegeben durch

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{3}{2} N k_B.$$

- Eine Größe für die der Normalisierungsfaktor ($h^3 N!$) nicht verschwindet, ist die Entropie:

$$\begin{aligned} S &= \frac{\partial}{\partial T} (k_B T \ln(Z_k)) \\ &= k_B \ln\left(\frac{V^N \lambda^{-3N}}{N!}\right) + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln\left(\frac{V^N \lambda^{-3N}}{N!}\right) \\ &\stackrel{(1.22)}{\approx} N k_B \left(\ln\left(\frac{V}{N \lambda^3}\right) + 1 \right) - \frac{3}{2} N k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right) \\ &= N k_B \left(\ln\left(\frac{V}{N \lambda^3}\right) + \frac{5}{2} \right) \end{aligned}$$

Dieses Resultat ist bekannt als Sackur-Tetrode-Gleichung. Im Faktor λ^3 steckt noch ein \hbar und verweist damit auf die zugrundeliegende Quantentheorie. Die Entropie ist

aber nicht direkt messbar. Wir können nur die Entropieänderung über die Temperatur und Wärmekapazität messen

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT,$$

wobei das \hbar wieder wegfällt. Für Systeme mit einer Mischung aus verschiedenen Atomen wird der Normierungsfaktor aber relevant sein (siehe Kapitel 4).

2.2.2 Großkanonisches Ensemble

Auf dem Übungsblatt 4 wird bewiesen, dass

$$Z_{gk}(\mu, V, T) = \sum_N \exp(\beta\mu N) Z_k(N, V, T).$$

Damit ist die großkanonische Zustandssumme eines idealen Gases

$$\begin{aligned} Z_{gk}(\mu, V, T) &= \sum_{N \geq 0} \exp(\beta\mu N) \frac{V^N \lambda^{-3N}}{N!} = \sum_{N \geq 0} \frac{1}{N!} \left(\frac{\exp(\beta\mu)V}{\lambda^3} \right)^N \\ &= \exp \left(\exp(\beta\mu) \frac{V}{\lambda^3} \right). \end{aligned}$$

Wir in Kapitel 1.4 gezeigt, lassen sich die mittlere Teilchenanzahl $\langle N \rangle$ und deren Varianz $(\Delta N)^2$ wie folgt berechnen

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(Z_{gk}) = \frac{\exp(\beta\mu)V}{\lambda^3} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} (\Delta N)^2 &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{V}{\lambda^3} \frac{\partial}{\partial \mu} \exp(\beta\mu) \\ &= \frac{\exp(\beta\mu)V}{\lambda^3} = \langle N \rangle. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Damit gilt in diesem expliziten Beispiel also auch wieder

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \xrightarrow{\langle N \rangle \rightarrow \infty} 0,$$

wie es schon allgemein in Kapitel 1.4 gezeigt wurde. Das heißt die Teilchenzahlfuktuationen werden im thermodynamischen Limes verschwindend klein gegenüber der mittleren Teilchenzahl. Aus Gleichung (2.8) folgt, dass

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{\lambda^3 \langle N \rangle}{V} \right).$$

Das bedeutet aber, dass $\mu < 0$ wenn $\lambda^3 \ll V/N$. Es ist nicht sehr intuitiv, sich einen negativen Wert für das chemische Potential vorzustellen. Die Definition des chemischen Potentials aus Gleichung (1.55)

$$\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S, V}$$

liefert eine Erklärung. Das chemische Potential ist definiert bei fester Entropie und festem Volumen. Das heißt, wenn wir ein Teilchen zum System hinzufügen, gibt es mehr mögliche Zustände, und deshalb muss sich die Energie verringern, um die Entropie konstant zu halten, und die Ableitung der Energie nach der Teilchenzahl, also das chemische Potential, ist negativ.

2.3 Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Bisher haben wir nur makroskopische Eigenschaften des Gases betrachtet. In der kinetischen Gastheorie können wir mithilfe der statistischen Methoden auch die mikroskopische Dynamik verstehen. Dafür ist immer noch die Zustandssumme ein zentrales Objekt. Die Zustandssumme eines einzelnen Teilchens mit Masse m ohne Wechselwirkung ist nach Gleichung (2.4) gegeben durch

$$Z_k^1 = \frac{1}{h^3} \int d^3\vec{q} \cdot \int d^3\vec{p} \exp\left(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right).$$

Das Ortsraumintegral $\int d^3\vec{q}$ ergibt wieder V . Mit der klassischen Relation $\vec{p} = m\vec{v}$ folgt $d^3\vec{p} = m^3 \cdot d^3\vec{v}$ und somit

$$Z_k^1 = \frac{m^3 V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{v} \exp\left(-\frac{\beta m \vec{v}^2}{2}\right).$$

In Kugelkoordinaten integrieren wir statt über kartesische Koordinaten über den Betrag der Geschwindigkeit und den Raumwinkel

$$d^3\vec{v} = v^2 dv d\Omega.$$

Damit ist die Zustandssumme

$$Z_k^1 = \frac{m^3 V}{(2\pi\hbar)^3} \underbrace{\int d\Omega}_{=4\pi} \underbrace{\int dv v^2 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right)}_{=f(v)C^{-1}dv}.$$

Dabei können wir $f(v)$ als eine Wahrscheinlichkeitsdichte der Geschwindigkeit interpretieren. Die Konstante C wird benötigt, damit diese die Normierungsbedingung

$$\int_0^\infty dv f(v) = 1$$

erfüllt. Für die Berechnung der Normierungskonstanten C werden wir die Identität

$$\int_0^\infty dx x^{2n} \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right) = \sqrt{\pi} \frac{a^{2n+1} (2n-1)!!}{2^{n+1}} \quad (2.10)$$

brauchen. Dabei bezeichnet “!!” die Doppel-Fakultät

$$n!! = \prod_{k=0}^{\lceil n/2 \rceil - 1} (n - 2k).$$

Wir berechnen die Normierungskonstante C also zu

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dv f(v) &= C \int_0^\infty dv v^2 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) \stackrel{(2.10)}{=} C \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2}{\beta m}\right)^{3/2} \stackrel{!}{=} 1 \\ \Rightarrow C &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}. \end{aligned}$$

Damit ist die Verteilungsfunktion gegeben durch

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right). \quad (2.11)$$

Diese Wahrscheinlichkeitsdichte ist bekannt als **Maxwell-Boltzmann-Verteilung** und beschreibt den Anteil von Teilchen mit einer Geschwindigkeit $v^* \in [v, v + dv]$. Die mittlere Energie $\langle E \rangle$ berechnet sich nach der klassischen Beziehung

$$\langle E \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle.$$

Dabei gilt

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int_0^\infty dv v^2 f(v) \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty dv v^4 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) \\ &\stackrel{(2.10)}{=} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \sqrt{\pi} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{5/2} \frac{3!!}{2^3} = 3 \frac{k_B T}{m} \end{aligned}$$

und somit

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T.$$

Mit dieser statistischen, mikroskopischen Betrachtung finden wir also genau die gleiche mittlere Energie wie mit der makroskopischen Rechnung in Kapitel 2.2.1. Einige Bemerkungen:

- Die normalerweise komplexe Boltzmann-Gleichung (Integro-Differentialgleichung in der kinetischen Gastheorie) wird im Gleichgewichtszustand gelöst durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung.
- Wir werden in den Übungen sehen, dass diese Herleitung auch für interagierende Hamiltonoperatoren $H = m\vec{v}^2/2 + V(\vec{q})$ funktioniert, solange das Potential $V(\vec{q})$ rotations-symmetrisch ist.

2.4 Diatomiges Gas

Jetzt betrachten wir ideale Gase mit weiteren inneren Freiheitsgraden. Dazu verwenden wir ein einfaches Modell: zwei Massen, die durch eine Feder verbunden sind. Neben der Translation gibt es dann noch zwei weitere Bewegungsmöglichkeiten: eine harmonische Oszillation entlang der Symmetrieachse und Rotationen um die zwei Achsen senkrecht dazu. Die Rotation um die Symmetrieachse wird vernachlässigt (da diese eine viel niedrige Energie besitzt, siehe später).

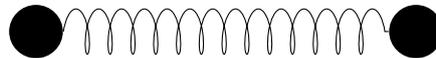


Abbildung 2.4: Ein diatomiges Gas

Wir nehmen an, dass alle Freiheitsgraden unabhängig voneinander angeregt werden können. Die Zustandssumme ist dann gegeben durch das Produkt der Zustandssummen für die einzelnen Moden

$$Z_k^{\text{tot}} = Z_k^{\text{trans}} \cdot Z_k^{\text{rot}} \cdot Z_k^{\text{vib}},$$

wobei Z_k^{trans} die Zustandssumme des idealen Gases ist, die wir schon bestimmt haben. Um die Zustandssummen für die Vibration und Rotation zu berechnen, brauchen wir die zugehörigen Hamiltonoperatoren. Der Hamiltonoperator für die Vibration (Schwingung) ist

$$H_{\text{vib}} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 x^2,$$

wobei $p^2/2m$ den kinetischen Teil und $m\omega^2 x^2/2$ den potentiellen Teil der Energie darstellt. Damit ist die Zustandssumme der Vibration gegeben durch

$$\begin{aligned} Z_k^{\text{vib}} &= \frac{1}{h} \int dx dp \exp(-\beta H_{\text{vib}}) \\ &= \frac{1}{h} \underbrace{\int dx \exp\left(-\frac{\beta}{2} m \omega^2 x^2\right)}_{=\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}} \omega^{-1}} \underbrace{\int dp \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right)}_{=\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}} \\ &= \frac{k_B T}{\hbar \omega} = (\beta \hbar \omega)^{-1}. \end{aligned}$$

Damit können wir die mittlere Vibrationsenergie berechnen

$$\begin{aligned}\langle E_{\text{vib}} \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_k^{\text{vib}}) = -\frac{1}{Z_k^{\text{vib}}} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_k^{\text{vib}} \\ &= (-\beta \hbar \omega) \cdot \left(-\frac{1}{\beta^2 \hbar \omega} \right) = \frac{1}{\beta} = k_B T\end{aligned}$$

Der Anteil der Vibration an der Wärmekapazität ist also

$$C_V^{\text{vib}} = k_B.$$

Wir hatten vorher festgestellt, dass jeder Freiheitsgrad $k_B/2$ zur Wärmekapazität beiträgt. Für die Vibration ist es nach dieser Herleitung nicht ganz klar, wo es hier zwei Freiheitsgrade gibt. Es gibt hier jedoch die zwei Komponenten (potentielle und kinetische Energie) und wie bei der mittleren Translationsenergie jede Richtung trägt jeder Term $\frac{1}{2}k_B T$ zur Energie bei.

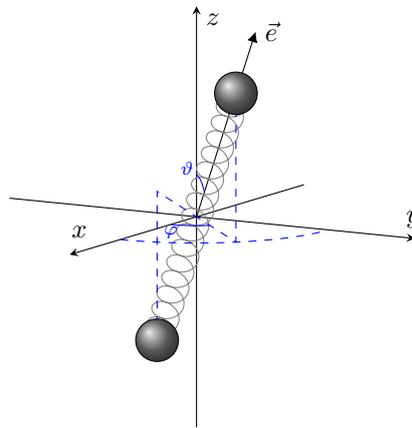


Abbildung 2.5: Ein diatomiges Gas

Als nächstes rechnen wir die Zustandssumme für die Rotation aus. Der Einheitsvektor \vec{e} in Richtung der Symmetrieachse ist in Kugelkoordinaten gegeben durch $\vec{e} = (\cos \varphi \sin \vartheta, \sin \varphi \sin \vartheta, \cos \vartheta)$. Die Lagrangefunktion des Systems ist durch die kinetische Energie gegeben

$$\mathcal{L}_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I (\dot{\vartheta}^2 + \sin^2(\vartheta) \dot{\varphi}^2), \quad (2.12)$$

mit dem Trägheitsmoment

$$I = \int_V d^3 \vec{r} \rho(\vec{r}) \vec{r}_\perp^2,$$

wobei $\rho(\vec{r})$ die Dichte und \vec{r}_\perp^2 der Vektor ist, der senkrecht von der Symmetrieachse aus zu einem Volumenelement verläuft. Nach der klassischen Mechanik ist die Hamiltonfunktion gegeben durch

$$H_{\text{rot}} = \dot{\vartheta} p_\vartheta + \dot{\varphi} p_\varphi - \mathcal{L}_{\text{rot}},$$

wobei wir die kanonisch konjugierten Impulse einführen

$$p_\vartheta = \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{rot}}}{\partial \dot{\vartheta}} \quad \text{und} \quad p_\varphi = \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{rot}}}{\partial \dot{\varphi}}.$$

Damit berechnen wir durch Einsetzen von Gl. (2.12)

$$\begin{aligned}H_{\text{rot}} &= \frac{p_\vartheta^2}{I} + \frac{p_\varphi^2}{I \sin^2(\vartheta)} - \frac{1}{2} I \frac{p_\vartheta^2}{I^2} - \frac{1}{2} I \sin^2(\vartheta) \frac{p_\varphi^2}{I^2 \sin^4(\vartheta)} \\ &= \frac{p_\vartheta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2(\vartheta)}.\end{aligned}$$

Mit der Hamiltonfunktion können wir jetzt die Zustandssumme berechnen

$$\begin{aligned}
 Z_k^{\text{rot}} &= \frac{1}{h^2} \int d\vartheta d\varphi dp_\vartheta dp_\varphi \exp(-\beta H_{\text{rot}}) \\
 &= \frac{1}{h^2} \int d\vartheta d\varphi dp_\vartheta dp_\varphi \exp\left(-\beta \frac{p_\vartheta^2}{2I}\right) \exp\left(\frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2(\vartheta)}\right) \\
 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}} \int_0^\pi d\vartheta \sqrt{\frac{2\pi I \sin^2(\vartheta)}{\beta}} \int_0^{2\pi} d\varphi \\
 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \cdot \frac{2\pi I}{\beta} \cdot 2\pi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \\
 &= \frac{2I}{\beta \hbar^2}
 \end{aligned}$$

Mithilfe der Zustandssumme lässt sich nun die mittlere Rotationsenergie berechnen

$$\begin{aligned}
 \langle E_{\text{rot}} \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_k^{\text{rot}}) = -\frac{1}{Z_k^{\text{rot}}} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_k^{\text{rot}} = \frac{\beta \hbar^2}{2I} \cdot \frac{2I}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\beta^2} \\
 &= \frac{1}{\beta} = k_B T
 \end{aligned}$$

Der Anteil der Rotation an der Wärmekapazität ist dann ebenfalls

$$C_V^{\text{rot}} = k_B.$$

Es gibt zwei Rotationsfreiheitsgraden, und wieder trägt jeder Freiheitsgrad $\frac{1}{2}k_B T$ zur Energie bei. Da wir angenommen haben, dass Translation, Rotation und Vibration unabhängig voneinander sind ($Z_k^{\text{tot}} = Z_k^{\text{trans}} \cdot Z_k^{\text{rot}} \cdot Z_k^{\text{vib}}$) gilt

$$\langle E_{\text{tot}} \rangle = \langle E_{\text{trans}} \rangle + \langle E_{\text{rot}} \rangle + \langle E_{\text{vib}} \rangle = \frac{7}{2} k_B T.$$

und die Wärmekapazität des gesamten Systems ist

$$C_V^{\text{tot}} = \frac{7}{2} k_B.$$

In der Realität ist die Wärmekapazität temperaturabhängig und $C_V^{\text{tot}} = \frac{7}{2} k_B$ ist nur der Hochtemperatur-Grenzfall. Abbildung 2.6 zeigt die Wärmekapazität als Funktion der Temperatur. Für niedrigere Temperaturen unter 5000 K (!) spielen Quanteneffekte eine Rolle und es kommt zum Ausfrieren von Freiheitsgraden, mehr dazu im Kapitel 3.4.

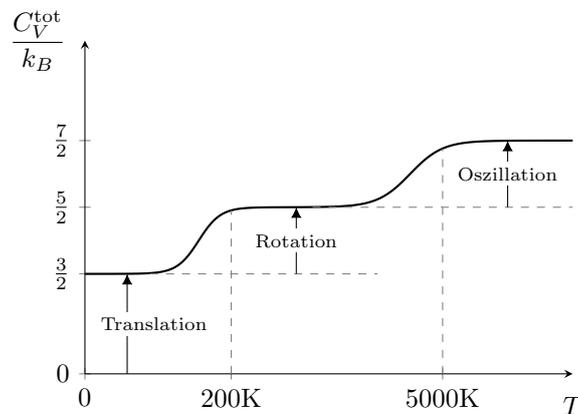


Abbildung 2.6: C_V^{tot}/k_B gegen T

2.5 Interagierendes Gas

Bis jetzt haben wir uns nur Systeme aus wechselwirkungsfreien Teilchen angeschaut. Jetzt wollen wir verstehen, wie sich das System ändert, wenn wir interagierende Teilchen betrachten. Diese können wir durch den folgenden Hamiltonoperator beschreiben, indem wir zur kinetischen Energie einen Potentialterm hinzufügen

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{j>i} U(q_{ij}), \quad (2.13)$$

wobei $q_{ij} = |q_i - q_j|$ der Abstand zwischen zwei Teilchen i und j , und $U(q_{ij})$ das Potential der Interaktion zwischen ihnen ist. Wir nehmen hier an, dass alle Teilchen mit allen anderen Teilchen interagieren. Um die Interaktionen nicht doppelt zu zählen und da ein Teilchen nicht mit sich selbst wechselwirkt, läuft die Summe nur über alle Paare (i, j) , für die $i < j$ gilt.

Für ungeladene Teilchen ist unsere qualitative Erwartung an den Verlauf des Potentials U :

1. Auf kurzen Distanzen gibt es eine starke Abstoßung zwischen den Atomen aufgrund des Pauliprinzips.
2. Auf großen Distanzen wirkt die attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkung, welche mit q^{-6} skaliert. Diese Skalierung gilt, da ein Atom mit dem spontan entstandenen Dipolmoment p_1 ein elektrisches Feld $E \propto p_1 q^{-3}$ verursacht, welches in einem anderen Atom im Abstand q ein Dipolmoment $p_2 \propto E \propto p_1 q^{-3}$ induziert. Damit ergibt sich die potentielle Energie zwischen den Atomen $E_{pot} \propto p_1 p_2 q^{-3} \propto q^{-6}$. Bemerke dass es sich dabei nicht um permanente Dipolmomente, sondern um von Quantenfluktuationen induzierte Dipolmomente handelt, sowie dass die Atome keine Gesamtladung, sondern nur ein Dipolmoment tragen.

Ein häufig verwendeter Ansatz, der diesen qualitativen Verlauf des Potentials beschreibt, ist das Lennard-Jones-Potential

$$U(q) \propto -\left(\frac{q_0}{q}\right)^6 + \left(\frac{q_0}{q}\right)^{12}.$$

Wir werden das einfachere **Hartschalenmodell**

$$U(q) = \begin{cases} \infty & q < q_0 \\ -U_0 \left(\frac{q_0}{q}\right)^6 & q \geq q_0 \end{cases} \quad (2.14)$$

verwenden, wobei Teilchen nicht näher als q_0 aneinander kommen können.

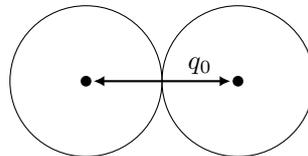


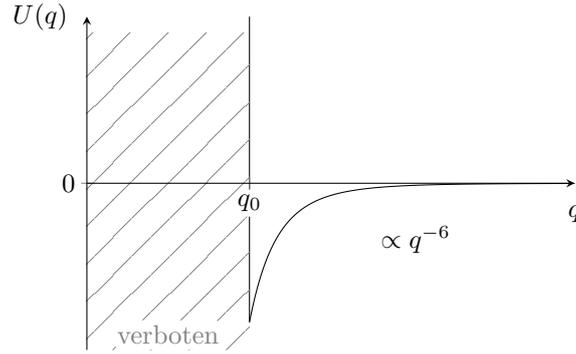
Abbildung 2.7: Zwei Teilchen im Hartschalenmodell

2.5.1 Virialentwicklung

Für wechselwirkungsfreie Teilchen gilt die ideale Gasgleichung (2.7)

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V}.$$

Unsere Intuition ist, dass die ideale Gasgleichung für kleine Teilchendichte N/V eine gute Näherung ist, da die Teilchen dann weit voneinander entfernt sind und kaum wechselwirken.


 Abbildung 2.8: Das Potential U im Hartschalenmodell

Wir möchten nun allerdings Korrekturterme hinzufügen und verwenden dafür eine sogenannte **Virialentwicklung**: wir entwickeln $p/k_B T$ in Potenzen von N/V in Abhängigkeit vom Potential

$$\frac{p}{k_B T} = \sum_{n \geq 1} B_n(T) \left(\frac{N}{V} \right)^n = \frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + B_3(T) \left(\frac{N}{V} \right)^3 + \dots \quad (2.15)$$

Damit die Virialentwicklung für kleine Dichten in erster Ordnung wieder die ideale Gasgleichung ergibt, muss für den ersten Koeffizienten gelten

$$B_1(T) = 1.$$

Das Ziel der Rechnung ist hier, den Virialkoeffizient $B_2(T)$ zu bestimmen. Diese Rechnung wird uns zur Van-der-Waals-Gleichung führen.

Wir fangen mit der kanonischen Zustandssumme an, in der wir nun den Hamiltonoperator (2.13) einsetzen

$$\begin{aligned} Z_k(N, V, T) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i d^3 \vec{p}_i \exp(-\beta H) \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \prod_{i=1}^N d^3 \vec{p}_i \exp\left(-\beta \sum_j \frac{p_j^2}{2m}\right) \cdot \int \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i \exp\left(-\beta \sum_{k>j} U(q_{jk})\right) \\ &= \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i \exp\left(-\beta \sum_{k>j} U(q_{jk})\right) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Das Ortsintegral lässt sich nicht offensichtlich lösen. Ein erster Ansatz könnte eine Kumulantenentwicklung sein: eine Taylor-Entwicklung in Potenzen von $-\beta \sum_{k>j} U(q_{jk})$. Wir schreiben dafür

$$\exp\left(-\beta \sum_{k>j} U(q_{jk})\right) = 1 - \beta \sum_{k>j} U(q_{jk}) + \frac{\beta^2}{2} \sum_{\substack{k>j \\ m>l}} U(q_{jk}) U(q_{lm}) + \dots$$

Für eine Taylorentwicklung müssen wir in einer kleinen Größe entwickeln, damit die Summe der Taylorentwicklung konvergiert. In unserem Fall gilt nun aber $U(q_{jk}) \xrightarrow{q_{jk} \rightarrow 0} \infty$. Die Entwicklung divergiert also für kleine q_{jk} . Wir verwerfen deshalb diese Idee und verwenden stattdessen eine Entwicklung in Potenzen von

$$f(q) = \exp(-\beta U(q)) - 1.$$

$f(q)$ bezeichnet die **Mayer f-Funktion**, welche nun nicht mehr divergiert, sondern die Eigenschaften

$$f(q) \xrightarrow{q \rightarrow 0} -1 \quad \text{und} \quad f(q) \xrightarrow{q \rightarrow \infty} 0$$

besitzt. Wir definieren

$$f_{jk} = f(q_{jk}) = f(|q_j - q_k|).$$

Jetzt können wir schreiben

$$\begin{aligned} \exp\left(-\beta \sum_{k>j} U(q_{jk})\right) &= \prod_{k>j} \exp(-\beta U(q_{jk})) \\ &= \prod_{k>j} (1 + f_{jk}) \\ &= 1 + \sum_{k>j} f_{jk} + \sum_{\substack{k>j \\ m>l}} f_{jk} f_{lm} + \dots \end{aligned}$$

Dies können wir einsetzen in Gleichung (2.16) und erhalten

$$Z_k(N, V, T) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i \left(1 + \sum_{k>j} f_{jk} + \sum_{\substack{k>j \\ m>l}} f_{jk} f_{lm} + \dots \right) \quad (2.17)$$

Der erste Faktor liefert für jedes Integral das Volumen V , und damit insgesamt V^N .

Der zweite Faktor

$$\int \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i \sum_{k>j} f_{jk}$$

hat eine Summe mit insgesamt $N(N-1)/2$ Termen. Im thermodynamischen Limes können wir nähern: $N(N-1)/2 \approx N^2/2$. Die folgende Rechnung ist für jeden Term gleich, weshalb wir zunächst die Summe weglassen und am Ende mit $N^2/2$ multiplizieren. Alle $N-2$ Integrale $\int d^3 \vec{q}_m$ mit $m \notin \{j, k\}$ ergeben das Volumen V

$$\int \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i f_{jk} = V^{N-2} \int d^3 \vec{q}_j d^3 \vec{q}_k f(q_{jk})$$

Um das verbleibende Integral zu lösen, führen wir die relativen Koordinaten

$$\vec{Q} = \frac{1}{2} (\vec{q}_j + \vec{q}_k) \quad \text{und} \quad \vec{q} = \vec{q}_j - \vec{q}_k$$

ein, und integrieren über \vec{Q} und \vec{q} , statt \vec{q}_j und \vec{q}_k . Streng genommen ist dies eine Approximation, da wir die Integralgrenzen leicht ändern, aber die Abweichung ist vernachlässigbar klein und wir erhalten bei der Integration über \vec{Q} noch einmal das Volumen

$$\begin{aligned} \int \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i f_{jk} &\approx V^{N-2} \cdot V \int d^3 \vec{q} f(q) \\ \Rightarrow \int \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i \sum_{k>j} f_{jk} &\approx \frac{N^2}{2} \cdot V^{N-1} \int d^3 \vec{q} f(q). \end{aligned}$$

Setzen wir dieses Resultat in Gleichung (2.17) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} Z_k(N, V, T) &\approx \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int d^3 \vec{q} f(q) + \dots \right) \\ &\stackrel{(2.6)}{=} Z_k^{\text{ideal}}(N, V, T) \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int d^3 \vec{q} f(q) + \dots \right). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Um eine Zustandsgleichung für das interagierende Gas zu erhalten, betrachten wir zunächst den Druck

$$\begin{aligned}
 p &= - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = - \left. \frac{\partial}{\partial V} \left(-k_B T \ln(Z_k(N, V, T)) \right) \right|_T \\
 &\approx -k_B T \left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\ln(Z_k^{\text{ideal}}(N, V, T)) + \ln \left(1 + \underbrace{\frac{N^2}{2V} \int d^3 \vec{q} f(q)}_{=:x} + \dots \right) \right) \right|_T
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

Wir fordern nun, dass

$$\frac{N}{V} \ll \frac{N^2}{V} \ll \left(\int d^3 \vec{q} f(q) \right)^{-1} \sim \frac{1}{q_0^3}. \tag{2.20}$$

wobei das exakte Integral natürlich von der exakten Form des Potentials abhängt, aber ungefähr wie q_0^3 skaliert. N/V ist dabei die Dichte des Gases und $1/q_0^3$ kann als Dichte eines Systems, in dem sich alle Atome berühren, verstanden werden: eine Flüssigkeit. Die Näherung ist also nur dann gerechtfertigt, falls die Dichte klein genug ist und das System sehr „weit“ vom Zustand einer Flüssigkeit entfernt ist. Wir können dann folgende Näherung verwenden

$$\ln(1+x) \approx x, \quad \text{für } |x| \ll 1.$$

und erhalten damit

$$\begin{aligned}
 p &\approx k_B T \left(\frac{N}{V} + \left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{N^2}{2V} \int d^3 \vec{q} f(q) \right) \right|_T + \dots \right) \\
 &= k_B T \left(\frac{N}{V} - \frac{N^2}{2V^2} \int d^3 \vec{q} f(q) + \dots \right)
 \end{aligned}$$

und somit

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V} - \underbrace{\frac{1}{2} \int d^3 \vec{q} f(q)}_{=:B_2(T)} \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \tag{2.21}$$

In dieser Gleichung wird auch wieder ersichtlich, warum die Bedingung (2.20) gelten muss. Ist nämlich die Dichte zu groß, spielt die quadratische Ordnung der Entwicklung eine größere Rolle als die ursprüngliche ideale Gasgleichung. Terme höherer Ordnung verschwinden dann nicht unbedingt und unter Umständen divergiert die Entwicklung.

2.5.2 Van-der-Waals-Gleichung

In diesem Kapitel schätzen wir $B_2(T)$ für das Hartschalenmodell im Hochtemperaturlimit qualitativ ab.

Gleichung (2.21) stimmt qualitativ mit unserer Erwartung überein. Ist das Potential positiv (Abstoßung), wird f negativ und der Druck nimmt zu. Ist das Potential negativ (Anziehung) so wird f positiv und der Druck nimmt ab. Der Virialkoeffizient

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int d^3 \vec{q} f(q)$$

bleibt auszurechnen. Setzen wir das Hartschalenmodell aus Gleichung (2.14) ein, so erhalten wir

$$\int d^3 \vec{q} f(q) = 4\pi \int_0^{q_0} dq q^2 (0-1) + 4\pi \int_{q_0}^{\infty} dq q^2 \left(\exp \left(\underbrace{\beta U_0 \left(\frac{q_0}{q} \right)^6}_{=:x} \right) - 1 \right),$$

wobei wir wieder in Kugelkoordinaten transformieren und die Rotationssymmetrie ausnutzen. Für $x \ll 1$ gilt:

$$\exp(x) \approx 1 + x.$$

Im Hochtemperaturgrenzfall $\beta \ll 1$ können wir also nähern

$$\begin{aligned} \int d^3\vec{q} f(q) &\approx -4\pi \int_0^{q_0} dq q^2 + 4\pi \int_{q_0}^{\infty} dq q^2 \beta U_0 \left(\frac{q_0}{q}\right)^6 \\ &= -4\pi \int_0^{q_0} dq q^2 + \frac{4\pi U_0}{k_B T} q_0^6 \int_{q_0}^{\infty} dq q^{-4} \\ &= -\frac{4\pi}{3} q_0^3 + \frac{4\pi U_0}{3k_B T} q_0^3 \\ &= \frac{4\pi q_0^3}{3} \left(\frac{U_0}{k_B T} - 1\right) \end{aligned}$$

wobei wir den **Kohäsionsparameter**

$$a = \frac{2\pi q_0^3 U_0}{3}$$

und das **Kovolumen**

$$b = \frac{2\pi q_0^3}{3}$$

definiert haben. Der zweite Virialkoeffizient für das Hartschalenmodell ist damit gegeben durch

$$B_2(T) = \frac{2\pi q_0^3}{3} \left(1 - \frac{U_0}{k_B T}\right) = \frac{2a}{k_B T} - 2b \quad (2.22)$$

Die Virialentwicklung inklusive der zweiten Ordnung nach Gleichung (2.21) lautet damit

$$\begin{aligned} \frac{p}{k_B T} &= \frac{N}{V} + \left(\frac{N}{V}\right)^2 \cdot \left(\frac{2\pi q_0^3}{3} - \frac{2\pi q_0^3 U_0}{3k_B T}\right) \\ \Rightarrow \frac{pV}{Nk_B T} &= 1 - \frac{N}{V} \left(\frac{a}{k_B T} - b\right). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Lösen wir Gleichung (2.23) nach $k_B T$ auf, so erhalten wir

$$k_B T = \left(\frac{pV}{N} + \frac{N}{V} a\right) \cdot \left(1 + \frac{N}{V} b\right)^{-1}.$$

Da wir schon für die Herleitung der Virialentwicklung die Bedingung (2.20), also $N/V \ll q_0^{-3}$, gefordert haben, gilt für $x = bN/V$ also $|x| \ll 1$ und wir können die Approximation

$$\frac{1}{1+x} \approx 1 - x, \quad \text{für } |x| \ll 1$$

verwenden und es ergibt sich

$$k_B T = \left(p + \left(\frac{N}{V}\right)^2 a\right) \cdot \left(\frac{V}{N} - b\right). \quad (2.24)$$

Diese Erweiterung zur idealen Gasgleichung heißt **Van-der-Waals-Zustandsgleichung**. Sie kann alternativ formuliert werden als

$$p = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

wobei $v = V/N$ das normalisierte Volumen ist. Zur Interpretation:

- Der Kohäsionsparameter a stellt eine Druckreduktion aufgrund der attraktiven Wechselwirkung der Teilchen dar. Diese Druckreduktion ist proportional zu v^{-2} und damit proportional zur Anzahl von Teilchenpaaren $N(N-1)/2 \approx N^2/2$.

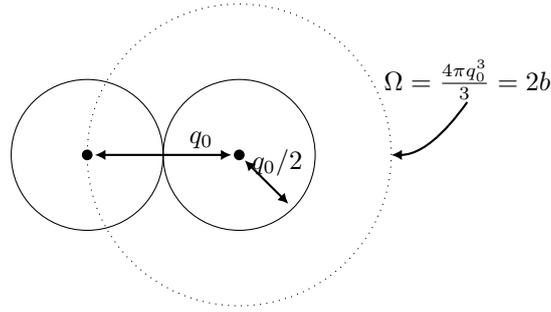


Abbildung 2.9: Verschiedene Größen im Hartschalenmodell

- Das Kovolumen b reduziert das effektive Volumen des Gases aufgrund der effektiven Größe der Teilchen im Hartschalenmodell. Es fällt auf, dass das Kovolumen nicht dem Volumen eines einzelnen Atoms $4\pi(q_0/2)^3/3$ entspricht. Schaut man sich [Abbildung 2.9](#) nochmal genauer an, bemerkt man, dass das sowieso nicht exakt das Volumen ist, das durch ein einzelnes Teilchen für andere Teilchen blockiert wird. Stattdessen muss man das Volumen Ω betrachten, innerhalb dessen sich kein weiterer Mittelpunkt eines anderen Atoms im Hartschalenmodell befinden kann. Aber auch dieses Volumen entspricht nicht b , sondern es gilt $b = \Omega/2$.

Um den Faktor 2 in $\Omega = 2b$ zu verstehen, müssen wir verstehen, wie viel Volumen den Teilchen wirklich zur Verfügung steht, um sich zu positionieren. Dazu stellen wir uns vor, dass wir N Teilchen einzeln nacheinander ins System bringen und berechnen, wie viel effektives Volumen für jedes neue Teilchen zur Verfügung steht. Das effektive Volumen für das erste Teilchen ist V . Für das zweite Teilchen ist dann noch $V - \Omega$ übrig. In der kanonischen Zustandssumme des idealen Gases hatten wir den Faktor $V^N/N!$. Für N interagierende Teilchen ergibt sich nun stattdessen ein reduziertes Volumen, in dem man die Atome positionieren kann und damit unterschiedliche Zustände erhält. Das lässt sich durch das effektive Konfigurationsvolumen beschreiben

$$\frac{1}{N!} \prod_{m=1}^N (V - m\Omega) = \frac{V^N}{N!} \left(1 - \frac{N(N+1)}{2} \frac{\Omega}{V} + \dots \right) \stackrel{(2.26)}{\approx} \frac{1}{N!} \left(V - \frac{N\Omega}{2} \right)^N. \quad (2.25)$$

Um die Approximation im letzten Schritt zu verstehen, berechnen wir für $\Omega \ll V$

$$\left(V - N \frac{\Omega}{2} \right)^N = \sum_{m=0}^N \binom{N}{m} V^{N-m} \left(-N \frac{\Omega}{2} \right)^m \approx V^N - \underbrace{\binom{N}{1}}_{=N} V^{N-1} \frac{N\Omega}{2}. \quad (2.26)$$

Für $N \gg 1$ gilt $N(N+1) \approx N^2$ und damit in erster Ordnung in Ω offensichtlich Gleichheit mit [Gleichung \(2.25\)](#) und wir können effektiv so rechnen, als hätte jedes Teilchen ein Volumen $V - Nb$ mit $b = \Omega/2$ zur Verfügung.

Einige weitere Bemerkungen:

- Man kann auch hier wieder reale Gase im Labor untersuchen. Die experimentelle Übereinstimmung der Van-der-Waals-Zustandsgleichung mit realen Gasen ist dabei sehr gut.
- Die Virialentwicklung [\(2.15\)](#) kann im Prinzip für beliebig hohe Ordnung ausgeführt werden. Das nennt man dann auch Klusterentwicklung. Dabei ist wieder entscheidend, den Beitrag von höheren Ordnungen nach oben abzuschätzen und damit auszuschließen, dass ein Beitrag einer höheren Ordnung nicht vernachlässigbar klein ist, oder die Summe im schlechtesten Fall sogar divergiert.
- Man kann auch andere Potentiale als das Hartschalenmodell betrachten. Das Integral

$$\int_{q_0}^{\infty} dq q^2 \beta U_0 \left(\frac{q_0}{q} \right)^n$$

konvergiert allerdings nur für $n \geq 4$, also insbesondere nicht für die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung $\propto q^{-1}$.

- Mit der Zustandssumme (2.18) können wir auch andere makroskopischen Größen ausrechnen. Zum Beispiel ist die mittlere Energie gegeben durch

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z_k) \\ &\approx \frac{3}{2} N k_B T + k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{N^2}{V} \left(\frac{a}{k_B T} - b \right) \right) \\ &= \frac{3}{2} N k_B T - \frac{N^2}{V} a.\end{aligned}$$

wobei wir erneut wie in Bedingung (2.20) verwenden

$$\frac{N^2}{V} \int d^3 \vec{q} f(q) \ll 1. \quad (2.27)$$

sowie $\ln(1+x) \approx x$ für $x \ll 1$.

Jetzt sind wir fertig mit den (quasi) klassischen Berechnungen. Wir werden im nächsten Kapitel eine völlig quantenmechanische Beschreibung aufstellen.

Kapitel 3

Quantengase

Wie im vorherigen Kapitel starten wir mit einem idealen, wechselwirkungsfreien Gas, jetzt aber in einer quantenmechanischen Betrachtung. Wir interessieren uns für die klassischen Limits und auch für die extremen Quantenlimits bei tiefen Temperaturen, in denen es zum Beispiel zum Ausfrieren von Freiheitsgraden wie in Abbildung 2.6 kommt.

3.1 Zustandsdichte

Wir betrachten ein Gas im kubischen Volumen $V = L^3$ mit Kantenlänge L und wählen die periodischen Randbedingungen

$$\Psi(\vec{x}) = \Psi(\vec{x} + L\vec{e}_i), \quad (3.1)$$

wobei \vec{e}_i die Einheitsvektoren der Kanten des Würfels seien. Die Spinfreiheitsgrade werden dabei im Moment noch ignoriert.

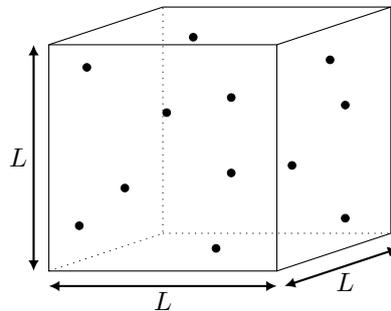


Abbildung 3.1: Ein Quantengas im kubischen Volumen $V = L^3$

Der Hamiltonoperator eines freien Teilchens lautet

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}.$$

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung $\hat{H}\Psi = E\Psi$ wird gelöst durch die Wellenfunktionen

$$\Psi(\vec{x}) = L^{-3/2} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x}),$$

wobei $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3)$ quantisiert ist, damit die Randbedingungen aus Gl. (3.1) erfüllt werden

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L}, \quad n_i \in \mathbb{Z}. \quad (3.2)$$

Dass bedeutet, dass der Impuls der Teilchen im Impulsraum nur bestimmte, diskrete Werte annehmen kann

$$p_i = \hbar k_i = \hbar \frac{2\pi n_i}{L} = \frac{h n_i}{L}, \quad n_i \in \mathbb{Z}.$$

Da die Zustände also nicht beliebig nah beieinander liegen, kann man jedem Zustand im Impulsraum ein sogenanntes Impulsraumvolumen zuordnen

$$\Delta^3 = \frac{h^3}{L^3} = \frac{h^3}{V}.$$

Die Energieniveaus sind ebenfalls diskret und gegeben durch

$$E_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2).$$

Die kanonische Zustandssumme für ein Teilchen ist

$$Z_k^1 = \sum_{\vec{n}} \exp(-\beta E_{\vec{n}}), \quad (3.3)$$

wobei

$$\beta E_{\vec{n}} = \frac{4\pi^2 \hbar^2 \vec{n}^2}{2mL^2} \cdot \frac{1}{k_B T} \propto \left(n \cdot \frac{\lambda}{L} \right)^2$$

mit $n = |\vec{n}|$. λ ist dabei die thermische de-Broglie-Wellenlänge die wir in Gleichung (2.5) definiert haben. Falls $\lambda \ll L$, können wir die Summe in Gleichung (3.3) mit einem Integral approximieren. Wir verwenden außerdem Gleichung (3.2) und transformieren in Kugelkoordinaten, um das Integral anstatt über die Quantenzahlen \vec{n} über den Impuls $k = |\vec{k}|$ zu schreiben

$$\sum_{\vec{n}} \longrightarrow \int d^3 \vec{n} = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int d\Omega \int_0^\infty dk k^2 = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2. \quad (3.4)$$

Tatsächlich ist die Bedingung $\lambda \ll L$ außer im Fall extrem tiefer Temperaturen gut erfüllt. Wir können das Integral über k aus Gl. (3.4) nun auch als Integral über die Energie schreiben. Dafür verwenden wir

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad \text{und} \quad dk = dE \cdot \frac{m}{\hbar^2 k}$$

und erhalten schließlich

$$\int d^3 \vec{n} = \int_0^\infty dE g(E) \quad (3.5)$$

mit der **Zustandsdichte**

$$g(E) = E^{1/2} \frac{L^3}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (3.6)$$

Dabei beschreibt $g(E)dE$ die Anzahl der Zustände mit Energie im Intervall $[E, E + dE]$ für $dE \ll E$. Diese Zustandsdichte gilt es zu beachten, wenn wir in folgenden Kapiteln makroskopische Größen ausrechnen.

Wir können auch eine relativistische Version der Zustandsdichte aufstellen. Dafür verwenden wir die relativistischen Energie-Impuls-Beziehung

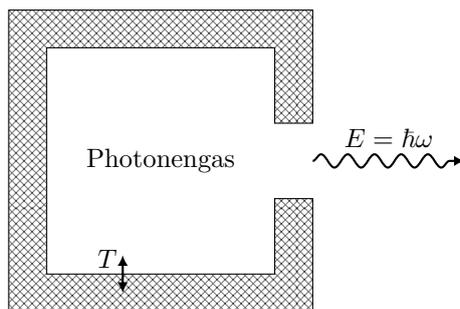
$$E = \sqrt{\hbar^2 k^2 c^2 + m^2 c^4}.$$

Es folgt (ohne Herleitung)

$$g^{\text{rel}}(E) = \frac{L^3 E}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \sqrt{E^2 - m^2 c^4}, \quad (3.7)$$

und dementsprechend für masselose relativistische Teilchen

$$g_0^{\text{rel}}(E) = \frac{L^3 E^2}{2\pi^2 \hbar^3 c^3}. \quad (3.8)$$



3.2 Photonengas

Betrachte das Strahlungsfeld eines mit wechselwirkungsfreien Photonen gefüllten, geschlossenen Hohlraums in einem Wärmebad der Temperatur T . Reale Materialien würden spezifische Spektrallinien absorbieren und emittieren. Uns interessiert aber nur die thermische Strahlung, also nehmen wir an, dass Energieaustausch bei allen Frequenzen stattfindet. Bei $T = 0$ wäre dies ein komplett schwarzes Objekt; daher redet man von **Schwarzkörperstrahlung**.

Photonen sind relativistische, massenlose Teilchen mit $E = \hbar\omega$, wobei $\omega = 2\pi c/\lambda$ mit der Lichtgeschwindigkeit und der Wellenlänge des Lichtes verknüpft ist. Die Zustandsdichte ist bis auf einen Faktor 2 aufgrund der Helizität des Photons (Polarisation links/rechts transversal zur Ausbreitungsrichtung) identisch mit Gleichung (3.8)

$$g^{\text{phot}}(E) = 2g_0^{\text{rel}}(E) = \frac{VE^2}{\pi^2\hbar^3c^3}$$

Weil wir nicht mehr explizit das kubische System in Abbildung 3.1 betrachten, schreiben wir ab jetzt V statt L^3 . Wir können die Zustandsdichte auch in Abhängigkeit von ω schreiben. Dabei ist aber zu beachten, dass die Zustandsdichte die Anzahl der Zustände im Bereich $[E, E + dE]$ angibt. Dann muss man aber insbesondere auch noch $dE = \hbar d\omega$ berücksichtigen und erhält

$$\frac{VE^2}{\pi^2\hbar^3c^3}dE = \frac{V\omega^2}{\pi^2c^3}d\omega = g^{\text{phot}}(\omega)d\omega \quad (3.9)$$

Jetzt taucht eine Schwierigkeit auf, da die Anzahl von Photonen nicht konstant ist. Praktisch kann man sich das einfach überlegen: Wenn wir eine Lampe ausschalten, wird es dunkel. Das bedeutet aber, dass die Photonen irgendwie zerstört oder absorbiert wurden, da wir ja kein Licht mehr sehen. Weiterhin kann durch Interaktion mit Materie beispielsweise auch ein Photon in zwei Photonen mit jeweils halber Energie umgewandelt werden. Diese Prozesse passieren ständig und führen dazu, dass die Photonenzahl nicht konstant ist. Dieses Problem kann gelöst werden, indem wir für jede mögliche Frequenz ω eine kanonische Zustandssumme über alle möglichen Photonenzahlen bilden. Mit $E = \hbar\omega$ ergibt sich dann

$$Z_k^\omega = 1 + \exp(-\beta\hbar\omega) + \exp(-2\beta\hbar\omega) + \dots$$

Diese geometrische Reihe können wir einfach zusammenfassen als

$$Z_k^\omega = \frac{1}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}. \quad (3.10)$$

Alternativ können wir zum gleichen Ergebnis kommen, indem wir das großkanonische Ensemble mit $\mu = 0$ betrachten. Um die vollständige Zustandssumme zu berechnen, müssen wir alle möglichen Frequenzen betrachten. Da das Gas wechselwirkungsfrei ist, sind alle $\ln(Z_k^\omega)$ additiv für verschiedene Frequenzen. Die Summe approximieren wir dabei mit einem Integral über ω . Wie schon oft diskutiert, sind die möglichen Frequenzen eigentlich quantisiert, allerdings so dicht beieinander, dass wir sie als kontinuierlich annehmen können. Wir müssen wie in Gleichung (3.5) beachten, dass die Anzahl der möglichen Zustände zu einer Frequenz jetzt auch von der Frequenz abhängt, und wie diese Abhängigkeit hatten wir genau durch

die Zustandsdichte für Photonen in Gleichung (3.9) berechnet. Es folgt

$$\begin{aligned} \ln(Z_k) &= \int_0^\infty d\omega g^{\text{phot}}(\omega) \ln(Z_k^\omega) \stackrel{(3.9)}{=} \int_0^\infty d\omega \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \ln(Z_k^\omega) \\ &\stackrel{(3.10)}{=} -\frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \end{aligned}$$

Damit können wir wieder direkt die mittlere Energie berechnen

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = E &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln(Z_k) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \frac{\partial}{\partial\beta} \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \\ &= \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^3 \frac{\exp(-\beta\hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \\ &= \int_0^\infty d\omega \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega^3}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \\ &= \int_0^\infty d\omega E(\omega) \end{aligned} \tag{3.11}$$

wobei wir $E(\omega)$ im folgenden Kapitel interpretieren.

Planck-Verteilung

Das Ergebnis in Gleichung (3.11) kann man so interpretieren, dass die Frequenzen in einem Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$ genau $E(\omega)$ zur mittleren Energie des Photonengases beitragen. Wir nennen $E(\omega)$ deshalb die **Planck-Verteilung zur spektralen Energiedichte**

$$E(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega^3}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}. \tag{3.12}$$

Die Planck-Verteilung als Funktion von ω bei fester Temperatur ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

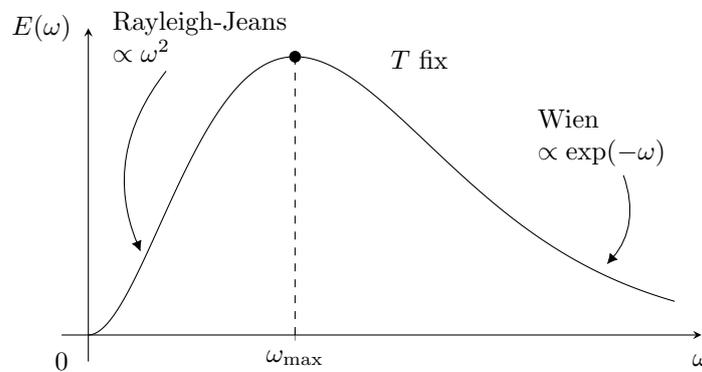


Abbildung 3.2: Die Planck-Verteilung

Das Maximum der Verteilung (3.12) liegt bei $dE(\omega)/d\omega = 0$. Nach einer kurzen Rechnung folgt $3 - x = 3 \exp(-x)$, wobei $x = \beta\hbar\omega_{\text{max}}$. Diese Gleichung hat keine geschlossene analytische Lösung. Numerisch finden wir $x \approx 2,82$. Damit folgt das **Wien'sche Verschiebungsgesetz**

$$\omega_{\text{max}} \approx 2,82 \cdot \frac{k_B T}{\hbar},$$

welches die Farbe eines heißen Körpers der Temperatur T beschreibt, da es angibt, in welcher Frequenz und damit in welcher Farbe das meiste Licht im Photonengas zu finden ist.

Für kleine Frequenzen $\hbar\omega \ll k_B T$ können wir eine die Planck-Verteilung zur spektralen Energiedichte nähern, indem wir verwenden

$$\frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \approx \frac{1}{\beta\hbar\omega}.$$

Damit folgt das **Rayleigh-Jeans-Gesetz**

$$E_{\text{RJ}}(\omega) \approx \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 k_B T,$$

was auch dem klassischen Limes $\hbar \rightarrow 0$ der Planck-Verteilung entspricht, bei dem \hbar durch die Approximation herausfällt. Man kann das Rayleigh-Jeans-Gesetz auch klassisch ohne die Quantisierung der Energie über klassische harmonische Oszillatoren herleiten. Klassisch führt das Rayleigh-Jeans-Gesetz dann zu der sogenannten Ultraviolett-Katastrophe, das bedeutet, dass die Energiedichte für $\omega \rightarrow \infty$ und damit die Gesamtenergie divergiert. Dieses Problem taucht quantenmechanisch in der Planck-Verteilung nicht auf, da für $\hbar\omega \gg k_B T$ der exponentielle Abfall dominiert. Für diesen Grenzfall $\hbar\omega \gg k_B T$ erhalten wir das **Wien'sche Gesetz**

$$E_{\text{W}}(\omega) \approx \frac{V \hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \exp(-\beta \hbar \omega).$$

Stefan-Boltzmann-Gesetz

Man kann das Integral über die Energie in Gleichung (3.11) tatsächlich analytisch lösen und die mittlere Energie berechnen. Dafür verwenden wir die Transformation $x = \beta \hbar \omega$ und erhalten

$$E = \frac{V}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{\exp(x) - 1}. \quad (3.13)$$

Das auftauchende Integral ist analytisch mithilfe der Gammafunktion Γ und der Riemann'schen ζ -Funktion lösbar

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{\exp(x) - 1} &= \int_0^\infty dx \frac{x^3 \exp(-x)}{1 - \exp(-x)} \\ &= \int_0^\infty dx x^3 \exp(-x) \sum_{n=0}^\infty \exp(-nx) \\ &= \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty dx x^3 \exp(-nx) \\ &= \Gamma(4) \sum_{n=1}^\infty n^{-4} \\ &= 3! \cdot \zeta(4) = \frac{\pi^4}{15}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Siehe dazu auch den späteren Exkurs in Kapitel 3.5.2. Setzen wir dieses Ergebnis in Gleichung (3.13) ein, so ergibt sich das **Stefan-Boltzmann-Gesetz**

$$\frac{E}{V} = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4 = \frac{4\sigma}{c} T^4. \quad (3.15)$$

Dabei haben wir die **Stefan-Boltzmann-Konstante**

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} \approx 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{K}^4 \text{s}}$$

definiert. Warum wir den Faktor $\frac{4}{c}$ bei der Definition von σ weggelassen haben, wird klar, wenn wir die Strahlungsleistung pro Einheitsfläche berechnen. Dazu betrachten wir die aus einem kleinen Beobachtungsloch der Fläche A austretende Strahlung, wie in Abbildung 3.3 dargestellt.

Es werden Photonen im Raumwinkel $d\Omega$, in Richtung ϑ relativ zur Flächennormalen abgestrahlt. Die Energieleistung im Bereich $[\omega, \omega + d\omega]$ ist dann gegeben durch

$$\frac{\frac{E(\omega)d\omega}{V} \cdot c \Delta t \cdot A \cos(\vartheta)}{\Delta t} \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{E(\omega)}{V} \cdot c \cdot A \cos(\vartheta) \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} d\omega$$

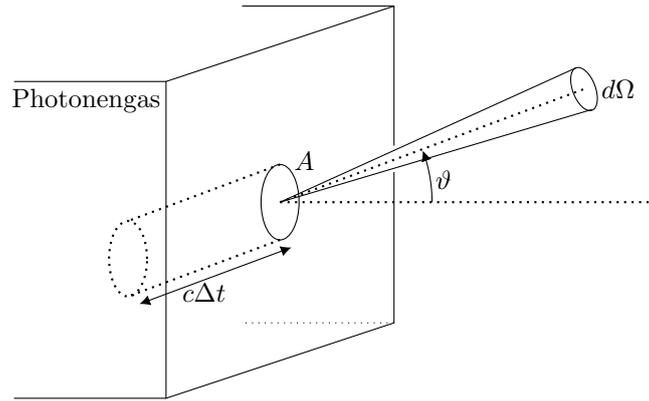


Abbildung 3.3: Strahlung aus einem Beobachtungsloch

$A \cos(\vartheta)$ ist nach dem Lambert'schen Gesetz die "effektive Fläche" des Beobachtungsloches für ein Photon unter dem Winkel ϑ . Die Strahlungsleistung pro Einheitsfläche ist dann

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \frac{c}{4\pi} \frac{E(\omega)}{V} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\vartheta \sin(\vartheta) \cos(\vartheta) \\ &= \frac{c}{4} \frac{E(\omega)}{V}. \end{aligned}$$

Damit ist die totale Strahlungsleistung pro Einheitsfläche

$$I = \int_0^\infty d\omega I(\omega) = \frac{c}{4} \int_0^\infty d\omega \frac{E(\omega)}{V} \stackrel{(3.15)}{=} \sigma T^4. \quad (3.16)$$

Das wird **Schwarzkörper-Strahlungsgesetz** genannt, oder auch einfach wieder Stefan-Boltzmann-Gesetz. Jetzt sehen wir, dass sich der Faktor $\frac{4}{c}$ aus Gleichung (3.15) gekürzt hat. Wir können einige weitere charakteristische Größen berechnen:

- Freie Energie

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln(Z_k) = \frac{V k_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \underbrace{\omega^2}_{=v'(\omega)} \underbrace{\ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega))}_{=u(\omega)} \\ &= v(\omega) u(\omega) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty d\omega v(\omega) u'(\omega) \end{aligned}$$

wobei wir partielle Integration verwenden. Man kann dann zeigen, dass der erste Term verschwindet, also $v(\omega) u(\omega) \xrightarrow{\omega \rightarrow 0, \infty} 0$ gilt und damit

$$F = -\frac{V \hbar}{3\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{\beta^4 \hbar^4} \underbrace{\int_0^\infty dx \frac{x^3}{\exp(x) - 1}}_{=\frac{\pi^4}{15}} = -\frac{V \pi^2}{45 \hbar^3 c^3} k_B^4 T^4$$

wobei wir im letzten Schritt wieder den Wert für das Integral aus (3.14) einsetzen.

- Strahlungsdruck

$$p = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{4\sigma}{3c} T^4 = \frac{E}{3V}$$

- Entropie

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = \frac{16V\sigma}{3c} T^3$$

- Wärmekapazität

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{16V\sigma}{c} T^3$$

Kosmische Hintergrundstrahlung

Die kosmische Hintergrundstrahlung stimmt extrem gut überein mit einer Planck-Verteilung bei $T = 2,725\text{K}$. Die Strahlung ist etwa 300.000 Jahre nach dem Urknall entstanden, als die Temperatur des Universums noch $T \approx 3000\text{K}$ war. Die Expansion des Universums hat zu einer kosmologischen Rotverschiebung um einen Faktor 1000 geführt.

3.3 Phononengas

Jetzt wollen wir Gitterschwingungen von kristallinen Festkörpern betrachten. Wir können die Gitterschwingungen als Quasiteilchen interpretieren, die erzeugt und vernichtet werden können. Damit kann man das System als ein Gas von Quasiteilchen beschreiben. Das einfachste Modell, um einen Festkörper zu modellieren ist eine harmonische Näherung und damit harmonische Oszillatoren zunächst in einer Dimension (1D). Dazu betrachten wir eine lineare Kette von N Teilchen der Masse m , die durch Federn mit der Federkonstante α gekoppelt sind, siehe Abbildung 3.4.

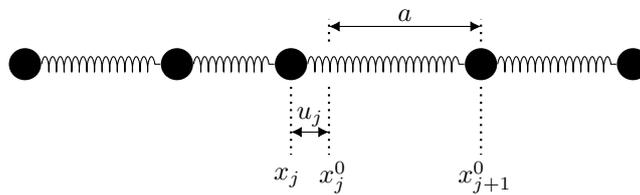


Abbildung 3.4: Ein eindimensionales Gitter

Sei

$$u_j = x_j - x_j^0$$

die Auslenkung des j -ten Teilchens, und

$$a = x_{j+1}^0 - x_j^0$$

die Gitterkonstante. Zusätzlich fordern wir die periodischen Randbedingungen

$$u_j = u_{j+N}.$$

Wir wollen das System zunächst klassisch betrachten und später zu einer quantenmechanischen Theorie erweitern. Die klassische Hamiltonfunktion ist gegeben durch

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{m}{2} \dot{u}_j^2 + \frac{\alpha}{2} (u_j - u_{j+1})^2. \quad (3.17)$$

Da das System translationsinvariant ist, nutzen wir diese Symmetrie aus und transformieren in Fourierkoordinaten. Mit einer kanonischen Transformation wechseln wir also zu den Normalkoordinaten Q_k und P_k mit $k = 2\pi n/Na$ für $n \in \mathbb{Z}$. Die Normalkoordinaten sind definiert als

$$Q_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \exp(-ikaj) u_j \quad (3.18)$$

und

$$P_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \exp(-ikaj) m \dot{u}_j. \quad (3.19)$$

Da u_j und \dot{u}_j reell sind, gilt

$$Q_{-k} = Q_k^* \quad \text{und} \quad P_{-k} = P_k^*.$$

Aus den periodischen Randbedingungen folgt zusätzlich, dass

$$Q_k = Q_{k+\frac{2\pi}{a}} \quad \text{und} \quad P_k = P_{k+\frac{2\pi}{a}}.$$

Es reicht also aus, k auf dem Intervall $k \in (-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ zu betrachten.

Weiterhin können wir die ursprünglichen Koordinaten folgendermaßen wieder aus den Normalkoordinaten erhalten

$$u_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(ika_j) Q_k \quad (3.20)$$

und

$$m\dot{u}_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(ika_j) P_k, \quad (3.21)$$

wobei die Summe über alle möglichen k hier als eine Summe über $n = 1, 2, \dots, N$ mit $k_n = 2\pi n/Na$ aufgefasst werden muss. Insbesondere kann man dann prüfen, dass $u_j = u_{j+N}$ auch in dieser Darstellung gilt. Gleichung (3.20) ist leicht zu überprüfen, indem wir sie in Gleichung (3.18) einsetzen

$$\begin{aligned} Q_k &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \exp(-ika_j) \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'} \exp(ik'a_j) Q_{k'} \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{k'} N \delta_{kk'} Q_{k'} = Q_k. \end{aligned}$$

Die Rechnung für P_k und $m\dot{u}_j$ ist ähnlich. Wir haben die Identität

$$\sum_{j=1}^N \exp(i(k' - k)aj) = N \delta_{kk'} \quad (3.22)$$

mit $k = 2\pi n/Na$ und $k' = 2\pi n'/Na$ mit $n, n' \in \{1, 2, \dots, N\}$ verwendet. Für $k = k'$ ist das direkt klar, da dann jeder der N Summanden 1 ist. Für $k \neq k'$ können wir verwendet, dass für die Partialsummen einer geometrische Reihe $\sum_{j=0}^{N-1} x^j = (1 - x^N)/(1 - x)$ für $|x| \neq 1$ gilt und damit,

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N \exp(i(k' - k)aj) &= \exp(i(k' - k)a) \sum_{j=0}^{N-1} \exp(i(k' - k)aj) \\ &= \exp(i(k' - k)a) \cdot \frac{1 - \exp(i(k' - k)aN)}{1 - \exp(i(k' - k)a)} \\ &= \exp(i(k' - k)a) \cdot \frac{1 - \exp(2\pi i(n' - n))}{1 - \exp(i(k' - k)a)}, \end{aligned}$$

da nun $n' - n \in \mathbb{Z}$ und damit $\exp(2\pi i(n' - n)) = \exp(0)$ gilt, erhalten wir

$$\sum_{j=1}^N \exp(i(k' - k)aj) = \exp(i(k' - k)a) \cdot \frac{1 - \exp(0)}{1 - \exp(i(k' - k)a)} = 0$$

für $k \neq k'$ und somit ist Behauptung (3.22) gezeigt.

Wir möchten im Folgenden herleiten, dass die Hamiltonfunktion (3.17), wenn man sie in Normalkoordinaten schreibt, durch

$$H = \sum_k \left(\frac{1}{2m} P_k P_{-k} + \frac{m\omega_k^2}{2} Q_k Q_{-k} \right), \quad (3.23)$$

gegeben ist mit der **Dispersionsrelation**

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|, \quad (3.24)$$

wobei

$$k = \frac{2\pi}{Na} n, \quad n \in \mathbb{Z}.$$

Um aus der Hamiltonfunktion in den ursprünglichen Koordinaten (3.17) die Hamiltonfunktion in Normalkoordinaten (3.23) herzuleiten, betrachten wir den kinetischen Term und den Potentialterm getrennt.

1. Der erste Summand kommt vom Term der kinetischen Energie, was wir prüfen können, indem wir Gleichung (3.21) verwenden

$$\begin{aligned} \sum_j m \frac{\dot{u}_j^2}{2} &= \frac{1}{2Nm} \sum_k \sum_{k'} \sum_j \exp(i(k+k')aj) P_k P_{k'} \\ &\stackrel{(3.22)}{=} \frac{1}{2m} \sum_k \sum_{k'} \delta_{k',-k} P_k P_{k'} \\ &= \frac{1}{2m} \sum_k P_k P_{-k} \end{aligned}$$

2. Den zweite Term kann man aus dem Potentialterm herleiten, indem man Gl. (3.20) verwendet

$$\begin{aligned} \sum_j \frac{\alpha}{2} (u_j - u_{j-1})^2 &= \frac{\alpha}{2N} \sum_j \left(\sum_k Q_k (\exp(ika_j) - \exp(ika(j-1))) \right)^2 \\ &= \frac{\alpha}{2N} \sum_j \sum_k \sum_{k'} Q_k Q_{k'} \left(\exp(i(k+k')aj) - \exp(i(k+k')aj) \cdot \exp(-ika) \right. \\ &\quad \left. - \exp(i(k+k')aj) \cdot \exp(-ik'a) + \exp(i(k+k')a(j-1)) \right) \\ &= \frac{\alpha}{2} \sum_k \sum_{k'} \delta_{k',-k} Q_k Q_{k'} \left(1 - \exp(-ika) - \exp(-ik'a) + 1 \right) \\ &= \frac{\alpha}{2} \sum_k Q_k Q_{-k} \cdot 2(1 - \cos(ka)) \\ &= \sum_k 2\alpha \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right) Q_k Q_{-k} \\ &= \sum_k \frac{m\omega_k^2}{2} Q_k Q_{-k}, \end{aligned}$$

mit der Dispersionsrelation

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}} \left| \sin \left(\frac{ka}{2} \right) \right|. \quad (3.25)$$

Wir haben hierbei benutzt, dass man die Summe über j im letzten Term um 1 verschieben kann.

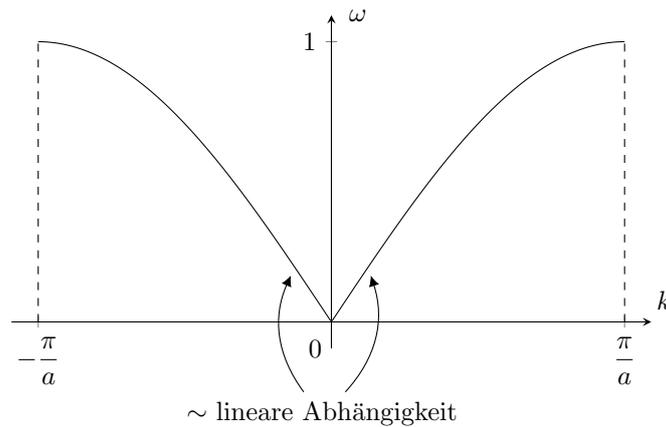


Abbildung 3.5: k gegen $\omega = \omega_k (2\sqrt{\alpha/m})^{-1}$

Quantenmechanische Beschreibung

In quantenmechanischer Beschreibung sind die Variablen u_j und $p_j = m\dot{u}_j$ Operatoren mit

$$[\hat{u}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk}$$

Damit ergibt sich für die Normalkoordinaten

$$\begin{aligned} [\hat{Q}_k, \hat{Q}_{k'}] &= 0 \\ [\hat{P}_k, \hat{P}_{k'}] &= 0 \\ [\hat{Q}_k, \hat{P}_{k'}] &= \frac{1}{N} \sum_j \sum_{j'} \exp(-ikaj) \exp(-ik'aj') [\hat{u}_j, \hat{p}_{j'}] \\ &= \frac{1}{N} \sum_j \exp(-i(k+k')aj) \cdot i\hbar \\ &= i\hbar \delta_{k,-k'} \end{aligned}$$

und $\hat{Q}_k^\dagger = \hat{Q}_{-k}$, $\hat{P}_k^\dagger = \hat{P}_{-k}$. Die Normalkoordinaten lassen sich analog zum einzelnen quantenmechanischen harmonischen Oszillator mithilfe von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren \hat{a}_k^\dagger und \hat{a}_k schreiben, wobei dann gilt

$$\hat{Q}_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k m}} (\hat{a}_k + \hat{a}_{-k}^\dagger)$$

und

$$\hat{P}_k = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k m}{2}} (\hat{a}_k - \hat{a}_{-k}^\dagger).$$

Das ergibt den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \sum_k \hbar\omega_k \left(\hat{n}_k + \frac{1}{2} \right) \quad (3.26)$$

mit dem Besetzungszahloperator $\hat{n}_k = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k$. Diese quantisierten Anregungen der Gitterschwingungsmoden nennt man **Phononen** oder Quasiteilchen von Gitterschwingungen. Die Operatoren \hat{a}_k^\dagger und \hat{a}_k erzeugen bzw. vernichten ein Phonon mit Impuls $p = \hbar k$ und Energie $E_k = \hbar\omega_k$. Man kann weiterhin eine explizite Darstellung der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausarbeiten und zeigen, dass sie die Vertauschungsrelation $[\hat{a}_k, \hat{a}_l^\dagger] = \delta_{kl}$ erfüllen.

Debye-Modell

Die Dispersionsrelation aus Gleichung (3.25) ist kompliziert. Für kleine k ist sie aber fast linear. Deswegen machen wir den linearen, isotropen Ansatz, den wir Debye-Modell nennen

$$\omega_k = kc_s \quad \text{mit} \quad c_s = a\sqrt{\frac{\alpha}{m}}.$$

Dabei ist c_s die Schallgeschwindigkeit im Medium. Die Zustandsdichte ist dann wie beim Photonengas (3.9), mit zwei weiteren Änderungen: Zuerst gibt es im Medium nun insgesamt drei Polarisationsrichtungen, zwei transversale und eine longitudinale. Das Photon hat nur die zwei transversalen. Dies beachten wir durch den Faktor $\frac{3}{2}$. Wir ersetzen zudem logischerweise die Lichtgeschwindigkeit c nun mit der Schallgeschwindigkeit c_s . Damit ist die Zustandsdichte gegeben durch

$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2.$$

Die zweite Änderung ist die Einführung einer maximal möglichen Frequenz ω_D : die **Debye-Frequenz**. Photonen konnten auch im Vakuum existieren. Phononen dagegen benötigen ein Medium, nämlich die lineare Kette von Oszillatoren. Da diese Kette einen endlichen Gitterabstand a besitzt, können in diesem Gitter nur Schwingungen bis zu einer minimalen Wellenlänge λ_D existieren. Wir können auch die Wellenlänge auch in eine Frequenz umrechnen $\lambda_D = \frac{2\pi c_s}{\omega_D}$. In drei Dimensionen ist die Gitterkonstante $a = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$, also ist die Debye-Frequenz proportional zu $c_s \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}$. Das Integral von 0 bis ω_D über die Zustandsdichte

$$\int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 c_s^3}$$

soll der Anzahl von Phononenmoden entsprechen. Wir nehmen als weitere Annahme im Debye-Modell an, dass die Zustandsdichte auf $3N$, die Anzahl von Freiheitsgraden im dreidimensionalen Kristall, normiert sei. Damit folgt für die **Debye-Frequenz**

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} c_s.$$

Die dazugehörige Debye-Temperatur, bei der die Debye-Frequenz angeregt wird, ist

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}.$$

Die kanonische Zustandssumme für eine feste Frequenz ω berechnet sich analog zum Photonengas in Gleichung (3.10), da wir auch hier (Quasi-)Teilchen mit Energie $\hbar\omega$ betrachten. Insbesondere lassen wir die Grundzustandsenergie $\hbar\omega/2$ des Hamiltonoperators (3.26), die keinen Einfluss auf die Physik des Systems hat und bei allen relevanten Berechnungen herausfallen würde. Es gilt also

$$\begin{aligned} Z_k^\omega &= 1 + \exp(-\beta\hbar\omega) + \exp(-2\beta\hbar\omega) + \dots \\ &= \frac{1}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}. \end{aligned}$$

Wieder müssen wir dann über alle möglichen Frequenzen summieren, wobei wir die Summe über alle möglichen Frequenzen mit einem Integral über ω approximieren

$$\ln(Z_k^{\text{phonon}}) = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) \cdot \ln(Z_k^\omega) = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 \cdot \ln(Z_k^\omega).$$

Damit ist die mittlere Energie

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln(Z_k^{\text{phonon}}) \\ &= \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \cdot \frac{\partial}{\partial\beta} \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \\ &= \frac{3V\hbar}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \\ &= \frac{3V}{2\pi^2 (\hbar c_s)^3} \cdot (k_B T)^4 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{\exp(x) - 1}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

wobei $x = \beta\hbar\omega = \hbar\omega/k_B T$. Dieses Integral hat im allgemeinen keine analytische Form (vergleiche mit dem Integral in (3.14), wo die obere Grenze ∞ ist). Deshalb betrachten wir die Energie im Tief- und Hochtemperaturgrenzfall.

- Für $T \ll T_D$ geht die obere Integralgrenze in (3.27) gegen unendlich und können wir nach Gleichung (3.14) und das Integral geht gegen $\pi^4/15$. Damit folgt für niedrige Temperaturen

$$E = \frac{\pi^2 V k_B^4}{10 \hbar^3 c_s^3} \cdot T^4$$

mit einer Skalierung der Energie mit T^4 wie beim Photonengas (3.15) und damit

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{2\pi^2 V k_B^4}{5 \hbar^3 c_s^3} \cdot T^3 = N k_B \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3,$$

also skaliert C_V mit T^3 für kleine Temperaturen $T \ll T_D$.

- Für $T \gg T_D$ wird die obere Integralgrenze in (3.27) sehr klein, also $x \ll 1$. Wir können das Integral

$$\int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{\exp(x) - 1}$$

mit der Taylorentwicklung $\exp(x) \approx 1 + x$ für $x \ll 1$ vereinfachen zu

$$\int_0^{T_D/T} dx x^2 = \frac{1}{3} \left(\frac{T_D}{T} \right)^3.$$

Damit ist die Energie im Hochtemperaturgrenzfall proportional zur Temperatur

$$E = \frac{V k_B^4 T_D^3}{2\pi^2 \hbar^3 c_s^3} \cdot T$$

und die Wärmekapazität damit konstant

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{V k_B^4 T_D^3}{2\pi^2 \hbar^3 c_s^3} = 3Nk_B.$$

Dieses Resultat, dass die Wärmekapazität eines Phononengases im Hochtemperaturgrenzfall $T \gg T_D$ gegen den Wert $3Nk_B$ konvergiert, ist als **Dulong-Petit-Gesetz** bekannt.

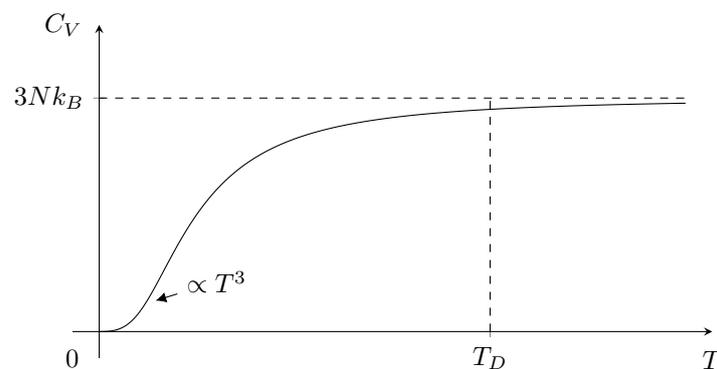


Abbildung 3.6: Wärmekapazität eines Phononengases

In Abbildung 3.6 ist der Verlauf der Wärmekapazität eines Phononengases skizziert. Bei tiefen Temperaturen ist C_V proportional zu T^3 , und für hohe Temperaturen geht C_V gegen den Dulong-Petit-Grenzwert $3Nk_B$. Im Allgemeinen liefert dies gute experimentelle Übereinstimmung. Bei sehr hohen Temperaturen kommt es allerdings zu Abweichungen, weil wir dann streng genommen C_p statt C_V betrachten. Dazu folgt in Kapitel 4 mehr.

Man erhält ähnliche Resultate, wenn man über eine numerische Simulation die exakte Dispersionsrelation aus Gleichung (3.24) ohne Linearisierung verwendet.

Weiterhin kann man sich in der Festkörperphysik echte 3D-Modelle mit verschiedenen Gitterstrukturen, die beispielsweise aus verschiedenen Sorten von Teilchen aufgebaut sind, anschauen. Man erhält dann verschiedene Phononen mit verschiedenen Dispersionsrelationen, wobei man die Phononen je nach Verhalten der Dispersionsrelation optisch oder akustisch nennt. Wir haben hier nur ein Modell betrachtet, in dem alle Atome gleich sind, und deshalb akustische Phononen erhalten.

3.4 Diatomiges Quantengas

Die klassische Betrachtung von diatomigen Gasen im Kapitel 2.4 hat eine konstante Wärmekapazität $C_V = \frac{7}{2} Nk_B$ für alle Temperaturen geliefert, was aber bei kleinen Temperaturen nicht mit experimentellen Daten übereinstimmt. Die quantenmechanische Herleitung wird auch das Ausfrieren von Freiheitsgraden bei niedrigen Temperaturen beschreiben, welches in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Im Folgenden wird ein Überblick der Herleitung gegeben. In Aufgabe 2 vom Übungsblatt 5 wird diese im Detail diskutiert. Das Diatomige Molekül hat, genau wie in der klassischen Betrachtung, drei Bewegungsmöglichkeiten: Translation, Vibrationen und Rotationen. Die Translation haben wir durch das ideale Quantengas schon diskutiert, also folgt eine kurze Herleitung der Wärmekapazitäten der anderen Freiheitsgraden.

Vibrationen

Zuerst betrachten wir die Vibrationen. Die quantisierte Vibrationsenergie ist gegeben durch

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2).$$

Damit ist die Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z_k^{\text{vib}} &= \sum_n \exp(-\beta\hbar\omega(n + 1/2)) = \exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \sum_n \exp(-\beta\hbar\omega n) \\ &= \frac{\exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} = \left(2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right)^{-1}. \end{aligned}$$

Im Hochtemperaturgrenzfall $T \gg T_{\text{vib}}$, mit $T_{\text{vib}} = \hbar\omega/k_B$ gilt

$$Z_k^{\text{vib}} \approx (\beta\hbar\omega)^{-1} = \frac{k_B T}{\hbar\omega},$$

Dann ist die Energie gegeben durch

$$E_{\text{vib}} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln(Z_k^{\text{vib}}) = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

und die Wärmekapazität durch

$$C_V^{\text{vib}} = \frac{\partial E}{\partial T} = k_B,$$

was dem klassischen Limit entspricht. Im Tieftemperaturgrenzfall $T \ll T_{\text{vib}}$ ergibt sich

$$Z_k^{\text{vib}} \approx \exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right).$$

Damit ist die Nullpunktsenergie

$$E_{\text{vib}} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln(Z_k^{\text{vib}}) \approx \frac{\hbar\omega}{2}.$$

Da die Energie keine Temperaturabhängigkeit hat, ist die Wärmekapazität 0. Der Vibrationsfreiheitsgrad friert also in dem Sinne aus, dass er für kleine Temperaturen $T \ll T_{\text{vib}}$ keinen Beitrag zur Wärmekapazität liefert.

Man kann die Wärmekapazität hier auch geschlossen analytisch berechnen zu

$$C_V^{\text{vib}} = \frac{k_B(\beta\hbar\omega/2)^2}{\sinh^2(\beta\hbar\omega/2)}, \quad (3.28)$$

deren Temperaturabhängigkeit in Abbildung 3.7 gezeigt wird.

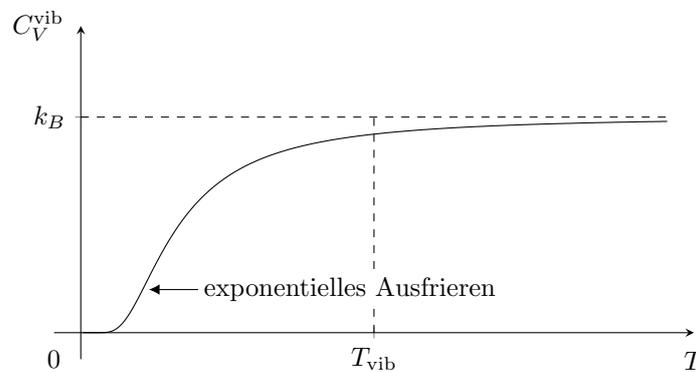


Abbildung 3.7: Die Wärmekapazität des Vibrationsfreiheitsgrades

Rotationen

Eine ähnliche Rechnung können wir auch für den Rotationsfreiheitsgrad machen. Die quantisierte Rotationsenergie ist

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad \text{mit } j \in \mathbb{N}_0,$$

wobei I das Trägheitsmoment des Moleküls bezeichnet. Jedes Energieniveau ist $(2j+1)$ -fach entartet. Damit ergibt sich die kanonische Zustandssumme

$$Z_k^{\text{rot}} = \sum_j (2j+1) \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 j(j+1)}{2I}\right)$$

Im Hochtemperaturgrenzfall $T \gg T_{\text{rot}}$ mit $T_{\text{rot}} = \hbar^2/2k_B I$ können wir die Zustandssumme mit einem Integral, das analytisch lösbar ist, nähern

$$Z_k^{\text{rot}} \approx \int_0^\infty dx (2x+1) \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 x(x+1)}{2I}\right) = \frac{2I}{\beta \hbar^2}.$$

Dann ist die Energie genau wie beim Vibrationsfreiheitsgrad

$$E_{\text{rot}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_k^{\text{rot}}) = \frac{1}{\beta} = k_B T,$$

und damit die Wärmekapazität im Hochtemperaturgrenzfall identisch zur klassischen Beschreibung

$$C_V^{\text{rot}} = \frac{\partial E}{\partial T} = k_B.$$

Im Tieftemperaturgrenzfall $T \ll T_{\text{rot}}$ werden alle Terme außer $j=0$ unterdrückt. Damit ist die Zustandssumme $Z_k^{\text{rot}} \approx 1$, und die Energie und Wärmekapazität 0. Der Rotationsfreiheitsgrad wird also bei tiefen Temperaturen ausgefroren.

Wir können uns nun auch noch fragen, wie man die Wärmekapazität des Rotationsfreiheitsgrades für endliche Temperaturen, also zwischen Tief- und Hochtemperaturlimit, beschreiben kann. Insbesondere muss man hier beachten, dass die Approximation der Summe durch ein Integral nicht ganz exakt ist. Wie in Aufgabe 2 von Übungsblatt 5 kann man diese Näherung mithilfe der Euler-MacLaurin'schen Formel

$$\sum_{n=a}^{b-1} f(n) \approx \int_a^b dx f(x) - \frac{f(b) - f(a)}{2} + \frac{f'(b) - f'(a)}{12} - \frac{f'''(b) - f'''(a)}{720} + \dots \quad (3.29)$$

rigoroser machen. Es folgt dann eine Anomalie in der Wärmekapazität, welche kurz höher wird als k_B , bevor sie zum klassischen Limit geht, siehe Abbildung 3.8.

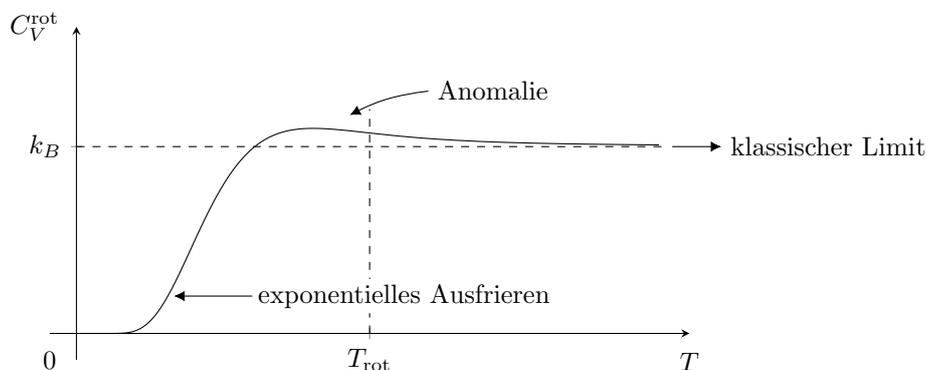


Abbildung 3.8: Die Wärmekapazität des Rotationsfreiheitsgrades

Gesamtwärmekapazität

Die gesamte Wärmekapazität ergibt sich einfach durch die Summe

$$C_V = C_V^{\text{trans}} + C_V^{\text{vib}} + C_V^{\text{rot}}. \quad (3.30)$$

Typischerweise gilt für die Temperaturen $T_{\text{rot}} \ll T_{\text{vib}}$ realer Gase, bei denen die Quanteneffekte jeweils eine Rolle spielen. Deswegen wird bei niedrigen Temperaturen der Beitrag des Vibrationsfreiheitsgrades zuerst ausgefroren. Somit haben wir nun auch wie angekündigt das Verhalten der Wärmekapazität für niedrige Temperaturen in Abbildung 2.6 erklärt.

Mathematischer Exkurs: Polylogarithmus

Um die mathematischen Grundlagen für die folgenden beiden Kapitel einzufügen, folgt hier ein mathematischer Exkurs.

Wie schon im Kapitel 3.2 für das Photonengas verwendet, werden im nächsten Kapitel Integrale der folgenden Form von zentraler Bedeutung sein

$$\int_0^\infty dx \frac{x^n}{z^{-1} \exp(x) - 1}. \quad (3.31)$$

Um diese zu berechnen, definieren wir den **Polylogarithmus**

$$\text{Li}_n(z) := \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n}. \quad (3.32)$$

Man kann zeigen, dass für $n = 1$ (hier ohne Beweis) gilt

$$\text{Li}_1(z) = -\ln(1 - z).$$

Für den Spezialfall $z = 1$ ergibt sich die **Riemann'sche ζ -Funktion**

$$\zeta(n) = \text{Li}_n(1) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n}. \quad (3.33)$$

Außerdem definieren wir die **Gammafunktion**

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty dt t^{x-1} \exp(-t).$$

Man kann zeigen (hier ohne Beweis), dass $\Gamma(x) = (x-1)!$ für ganzzahlige $x \in \mathbb{N}$ gilt.

Um nun das Integral (3.31) zu berechnen, verwenden wir den Grenzwert der geometrischen Reihe $\sum_{k=0}^{\infty} q^k = 1/(1-q)$ für $|q| < 1$. Lassen wir die Summe von $j = 1$ starten, erhalten wir

$$\sum_{k=1}^{\infty} q^k = \frac{1}{1-q} - 1 = \frac{1}{1/q - 1} \quad (3.34)$$

Mit $q = z \exp(-x)$ können wir jetzt das Integral (3.31) berechnen

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx \frac{x^n}{z^{-1} \exp(x) - 1} &\stackrel{(3.34)}{=} \int_0^\infty dx x^n \sum_{k=1}^{\infty} (z \exp(-x))^k \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} z^k \int_0^\infty dx x^n \exp(-kx) \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^{n+1}} \int_0^\infty dy y^n \exp(-y) \\ &= \text{Li}_{n+1}(z) \Gamma(n+1). \end{aligned} \quad (3.35)$$

Dabei haben wir die Substitution $y = kx$ verwendet, sowie nach Integral und Summe vertauscht, da (ohne Beweis) die geometrische Reihe gleichmäßig auf dem Intervall $q \in [0, a]$ für alle $a < 1$ konvergiert. Insbesondere folgt daraus dann, dass man für $x \in [0, \infty)$ hier Integral und Summe vertauschen kann, da $z \in (0, 1)$ und $\exp(-x) \leq 1$ und damit $q \in [0, 1)$.

Damit gilt für $z = 1$

$$\int_0^\infty dx \frac{x^n}{\exp(x) - 1} = \zeta(n+1)\Gamma(n+1), \quad (3.36)$$

was wir in Gleichung (3.14) schon verwendet haben. Dort haben wir für $z = 1$, $n = 3$ verwendet

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{\exp(x) - 1} = \text{Li}_4(1)\Gamma(4) = \zeta(4) \cdot 3! = \frac{\pi^4}{15}$$

wobei wir den Wert $\zeta(4) = \sum_{k=1}^\infty k^{-4} = \pi^4/90$ einsetzen.

3.5 Bosonengas

Jetzt betrachten wir ein ideales Quantengas im Volumen $V = L^3$. Das mittlere Volumen pro Teilchen V/N soll nun auch von der Größenordnung λ_T^3 werden können. Dabei ist λ_T die thermische de-Broglie-Wellenlänge, welche wir in Gleichung (2.5) definiert haben. Wir starten mit einer rein quantenmechanischen Behandlung und betrachten dann die Hoch- und Tieftemperaturgrenzfälle.

Im allgemeinen sind quantenmechanische Teilchen ununterscheidbar, das heißt wir sind nicht daran interessiert, die Wellenfunktion von jedem Teilchen einzeln bestimmen, sondern nur wir notieren nur, wie viele Teilchen sich in welchem Zustand befinden. Dafür brauchen wir die **Besetzungszahlen** n_r , die angeben, wie viele Teilchen im Zustand $|r\rangle$ mit zugehöriger Energie E_r sind. Die Zustände $|r\rangle$ sind dabei die Zustände eines einzelnen Teilchens, wobei mehrere Teilchen prinzipiell unabhängig voneinander den selben Zustand einnehmen können. Wir werden sehen, für welche Teilchen mehrere Teilchen denselben Zustand besetzen können.

Die Teilchen haben den Ortsfreiheitsgrad und den Spinfreiheitsgrad. Nach dem **Spin-Statistik-Theorem** gilt dann

- Teilchen mit einem ganzzahligen Spin $s = 0, 1, 2, \dots$ sind **Bosonen**. Die zugehörige Wellenfunktion ist symmetrisch unter Vertauschung von Teilchen:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1).$$

- Teilchen mit einem halbzahligen Spin $s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ sind **Fermionen**. Die zugehörige Wellenfunktion ist antisymmetrisch unter Vertauschung von Teilchen:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1).$$

Zum Beispiel: Die fundamentalen Teilchen Elektronen, Neutronen und Protonen haben alle Spin $1/2$ und sind damit Fermionen. Wir wissen natürlich, dass auch Nukleonen aus Quarks und Gluonen aufgebaut sind, aber wie die Quarks und Gluonen den Spin so aufteilen, dass es zu einem Protonenspin $1/2$ führt, ist eines der großen ungelösten Probleme der Teilchenphysik: die sogenannte “proton spin crisis”.

Um zu verstehen, wie sich aus Elektronen, Neutronen und Protonen zusammengesetzte Teilchen verhalten, muss man sich die Zusammensetzung genau anschauen. Das ${}^3\text{He}$ besteht aus zwei Elektronen, zwei Protonen und einem Neutron, also insgesamt fünf Fermionen. Koppelt man 5 halbzahlige Spins wie in der Quantenmechanikvorlesung zusammen, so stellt man fest, dass der Gesamtspin dabei nur halbzahlig werden kann und ${}^3\text{He}$ demnach auch ein Fermion ist. ${}^4\text{He}$ dagegen hat ein Neutron mehr und besteht damit aus sechs Fermionen. Das führt zu einem ganzzahligen Gesamtspin und macht ${}^4\text{He}$ zu einem Boson. Das Verhalten von Bosonen und Fermionen ist bei tiefen Temperaturen verschieden, es ist also wichtig zu wissen, wie ein Teilchen aufgebaut ist, um es im Quantenlimit zu beschreiben.

3.5.1 Bose-Einstein-Verteilung

Zunächst betrachten wir Bosonen. Um ein System von N nicht-interagierenden Bosonen zu beschreiben, können wir im kanonischen Ensemble arbeiten. Die kanonische Zustandssumme ist dann

$$Z_k = \sum_{\{n_r\}} \exp\left(-\beta \sum_r n_r E_r\right),$$

wobei über alle Konfigurationen $\{n_r\}$ mit der Nebenbedingung

$$\sum_r n_r = N$$

summiert wird. Es ist sehr schwierig, diese Summe tatsächlich auszuwerten. Wir können aber den Trick verwenden, dass im thermodynamischen Limes das kanonische und großkanonische Ensemble äquivalent sind, siehe Abschnitt 1.4. Deswegen werden wir im großkanonischen Ensemble arbeiten, obwohl wir ein System betrachten, in dem kein Teilchenaustausch vorhanden ist. Wir stellen zuerst die großkanonische Zustandssumme für einen festen Zustand $|r\rangle$ auf, den alle Teilchen unabhängig voneinander einnehmen können

$$Z_{gk}^r = \sum_{n_r} \exp(-\beta n_r (E_r - \mu)) = \frac{1}{1 - \exp(-\beta(E_r - \mu))}.$$

Bemerke, dass diese geometrische Reihe nur konvergiert, falls $E_r - \mu > 0$ für alle r . Nach Konvention setzen wir die Nullpunktenergie $E_0 = 0$. Eine notwendige Bedingung für die großkanonische Zustandssumme ist dann

$$\mu < 0. \quad (3.37)$$

Im folgenden Kapitel wird es eine zentrale Rolle spielen, dass das chemische Potential μ nicht unbedingt konstant ist, sondern von der Temperatur anhängen kann, wenn wir andere Größen konstant halten. Es wird aber immer negativ bleiben.

Weil die Bosonen nicht interagieren, ist die gesamte Zustandssumme das Produkt der Zustandssummen für die einzelnen Zustände

$$Z_{gk} = \prod_r \frac{1}{1 - \exp(-\beta(E_r - \mu))}.$$

Damit können wir die mittlere Teilchenanzahl berechnen. Im thermodynamischen Limes gilt $\langle N \rangle = N$, da die relative Schwankungen gegen Null gehen.

$$N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(Z_{gk}) = \sum_r \frac{1}{\exp(\beta(E_r - \mu)) - 1} = \sum_r \langle n_r \rangle.$$

Dabei bezeichnet

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{\exp(\beta(E_r - \mu)) - 1} \quad (3.38)$$

die durchschnittliche Besetzungszahl des Zustands $|r\rangle$. Wir nennen diese Verteilung der Teilchen **Bose-Einstein-Verteilung**. Photonen und Phononen sind auch Bosonen. Setzen wir $\mu = 0$ (wie damals schon formal behauptet), so erhalten wir wieder die Zustandssumme (3.10) des Photonengases. Diese Sichtweise ist aber strikt genommen nicht ganz korrekt, denn die Teilchenzahl ist beim Photonen- und Phononengas nicht erhalten.

Wir definieren eine weitere Größe, die eine wichtige Rolle in den nächsten Kapiteln spielen wird, die **Fugazität**

$$z = \exp(\beta\mu) \in (0, 1). \quad (3.39)$$

Im thermodynamischen Limes lautet die **Zustandsdichte des idealen Bosonengases**

$$g(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot E^{1/2}.$$

Dabei nehmen wir zunächst an, dass das Boson den Spin $s = 0$ besitzt. Sonst müssten wir zusätzlich die Spin-Entartung mit dem multiplikativen Faktor $(2s + 1)$ berücksichtigen. Die **Teilchenzahl des Bosonengases** ist

$$N = \int dE g(E) \langle n \rangle = \int dE \frac{g(E)}{\exp(\beta(E - \mu)) - 1} = \int dE \frac{g(E)}{z^{-1} \exp(\beta E) - 1}. \quad (3.40)$$

Wir werden in Kapitel 3.5.3 sehen, dass diese Gleichung nur für hohe Temperaturen gilt, aber für kleine Temperaturen nicht ganz exakt ist. Erstmal reicht uns diese Formel jedoch. Dabei ist wichtig zu beachten, dass über diese Gleichung nun N , T und μ miteinander verknüpft sind. Bisher hatten wir häufig die Temperatur T und das chemische Potential μ vorgegeben und konnten dann die mittlere Teilchenzahl berechnen. Wir möchten jetzt im Allgemeinen aber N konstant halten, sodass dann aber μ eine Funktion der Temperatur wird und nicht mehr unbedingt konstant ist

$$\mu(T, N).$$

Die **mittlere Energie des Bosonengases** ist gegeben, indem wir die Energie in den Integranden hinzufügen

$$\langle E \rangle = \int dE E g(E) \langle n \rangle = \int dE \frac{E g(E)}{z^{-1} \exp(\beta E) - 1}. \quad (3.41)$$

Zustandsgleichung eines Bosonengases

In der klassischen Betrachtung hatten wir die Zustandsgleichung $pV = Nk_B T$ erhalten. Jetzt wollen wir herleiten, was im quantenmechanischen Fall passiert. Dafür verwenden wir die Eigenschaften des großkanonischen Potentials

$$\Phi = -\frac{1}{\beta} \ln(Z_{gk}) \quad (3.42)$$

$$d\Phi = -S \cdot dT - p \cdot dV - N \cdot d\mu \quad (3.43)$$

$$\Phi(T, \lambda V, \mu) = \lambda \Phi(T, V, \mu) \quad (3.44)$$

Da Φ nur extensiv ist in V , folgt mit Gleichung (3.43)

$$\Phi(T, V, \mu) = -V \cdot p(T, \mu) \quad (3.45)$$

wie wir schon in Gleichung (1.70) gesehen hatten. Aus Gleichung (3.42) folgt jetzt

$$\begin{aligned} pV &= \frac{1}{\beta} \ln(Z_{gk}) \\ &= -\frac{1}{\beta} \int dE g(E) \ln(1 - z \exp(-\beta E)) \\ &= -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int dE E^{1/2} \ln(1 - z \exp(-\beta E)) \end{aligned}$$

Mit partieller Integration erhalten wir dann

$$\begin{aligned} pV &= \frac{2}{3} \cdot \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int dE \frac{E^{3/2}}{z^{-1} \exp(\beta E) - 1} \\ &= \frac{2}{3} \int dE \frac{E \cdot g(E)}{z^{-1} \exp(\beta E) - 1} \\ &= \frac{2}{3} E. \end{aligned}$$

Der Randterm

$$\frac{2}{3} \ln(1 - z \exp(-\beta E)) \cdot E^{3/2} \Big|_{E=0}^{\infty}$$

verschwindet, da mit der Näherung $\ln(1+x) \approx x$ für $x \ll 1$ folgt, dass

$$\lim_{E \rightarrow \infty} \frac{2}{3} \ln(1 - z \exp(-\beta E)) \cdot E^{3/2} = \lim_{E \rightarrow \infty} \frac{2}{3} (-z \exp(-\beta E)) \cdot E^{3/2} = 0.$$

Da $z \in (0, 1)$ gilt zusätzlich, dass

$$\left. \frac{2}{3} \ln(1 - z \exp(-\beta E)) \cdot E^{3/2} \right|_{E=0} = 0.$$

Insgesamt folgt also mit quantenmechanischer Betrachtung die **Zustandsgleichung**

$$pV = \frac{2}{3} E.$$

Im klassischen Fall hatten wir $pV = Nk_B T$ und $E = \frac{3}{2} k_B T$, also das gleiche Resultat: $pV = \frac{2}{3} E$. Der Unterschied beim Bosonengas ist, dass der Zusammenhang zwischen Energie und Temperatur ein anderer ist. Dafür müssen wir beim Bosonengas wie in Gleichung (3.41) das Integral

$$\int dE \frac{E^{3/2}}{z^{-1} \exp(\beta E) - 1}$$

bestimmen.

3.5.2 Hochtemperaturentwicklung

Wir können jetzt erkennen, warum wir vorher in Gleichung (3.35) Integrale der Form

$$\int_0^\infty dx \frac{x^n}{z^{-1} \exp(x) - 1}$$

eingeführt haben. Zuerst lässt sich die Teilchendichte

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int dE \frac{E^{1/2}}{z^{-1} \exp(\beta E) - 1}$$

mit der Substitution $x = \beta E$ schreiben als

$$\frac{N}{V} = \frac{(k_B T)^{3/2}}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int dx \frac{x^{1/2}}{z^{-1} \exp(x) - 1}$$

also

$$\frac{N}{V} \lambda_T^3 = \underbrace{\frac{2}{\sqrt{\pi}}}_{=(\Gamma(\frac{3}{2}))^{-1}} \int dx \frac{x^{1/2}}{z^{-1} \exp(x) - 1} = \text{Li}_{3/2}(z), \quad \text{mit } \lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}. \quad (3.46)$$

Diese Gleichung definiert z für eine gegebene Teilchendichte N/V und Temperatur T (bemerke, dass in z neben der Temperatur auch das chemische Potential auftaucht, welches nun auch von der Temperatur abhängen kann). Das Integral, in dem z auftaucht, welches wir Polylogarithmus genannt haben, ist aber analytisch nicht lösbar und damit auch nicht invertierbar.

Wir wollen deshalb zunächst den Grenzfall $z \ll 1$ betrachten (wie wir gleich sehen werden, entspricht das dem Hochtemperaturgrenzfall) und eine Approximation für das Integral für kleine z finden. Wir entwickeln mithilfe der geometrischen Reihe für $z \ll 1$

$$\frac{1}{z^{-1} \exp(x) - 1} = \frac{z \exp(-x)}{1 - z \exp(-x)} = z \exp(-x) \cdot (1 + z \exp(-x) + \mathcal{O}(z^2)). \quad (3.47)$$

Setzen wir diese Entwicklung in das Integral ein, so erhalten wir

$$\int dx \frac{x^{1/2}}{z^{-1} \exp(x) - 1} = z \int dx x^{1/2} \exp(-x) + z^2 \int dx x^{1/2} \exp(-2x) + \mathcal{O}(z^3),$$

was sich mit der Substitution $x = u^2$ zurückführen lässt auf Gauß-Integrale, die wir mit Gleichung (2.10) auswerten können. Mit $dx = 2u du$ erhalten wir also

$$\begin{aligned} \int dx \frac{x^{1/2}}{z^{-1} \exp(x) - 1} &= 2z \int \underbrace{du u^2 \exp(-u^2)}_{=\frac{\sqrt{\pi}}{4}} + 2z^2 \int \underbrace{du u^2 \exp(-2u^2)}_{=\frac{\sqrt{\pi}}{8\sqrt{2}}} + \mathcal{O}(z^3) \\ &= z \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} + z^2 \frac{\sqrt{\pi}}{2^{5/2}} + \mathcal{O}(z^3). \end{aligned}$$

Es folgt also insgesamt, dass wir Gleichung (3.46) im Limit $z \ll 1$ nähern können zu

$$\frac{N}{V} \lambda_T^3 = z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \mathcal{O}(z^3). \quad (3.48)$$

Wir möchten herausfinden, was die Näherung $z \ll 1$ physikalisch bedeutet. Wir bemerken dafür zuerst, dass aufgrund von Gl. (3.48) auch $\lambda_T^3 N/V \ll 1$ gelten muss. Das ist genau der Fall für hohe Temperaturen, wenn man sich Gl. (3.46) anschaut, also handelt es sich hier um den Hochtemperaturgrenzfall.

Allerdings ist es eigentlich überraschend, dass $z = \exp(\beta\mu) \ll 1$ für hohe Temperaturen gilt. Naiv würden wir erwarten, dass $z = \exp(\mu\beta) \rightarrow 1$ für $T \rightarrow \infty$, also $\beta \rightarrow 0$. Wenn wir im Hochtemperaturgrenzfall aber N fixieren, sehen wir anhand von Gl. (3.40), dass sich auch noch μ mit der Temperatur ändern muss. Und zwar geht $\mu \rightarrow -\infty$ schneller als $T \rightarrow \infty$ und führt somit dazu, dass $z \rightarrow 0$ geht. Das kann sich auch nochmal daran plausibel machen, dass für eine feste Teilchendichte N/V nach Gleichung (3.48) auch z/λ_T^3 in erster Ordnung konstant sein muss und somit $z \propto \lambda_T^3 \propto T^{-3/2}$ gilt.

Wir möchten Gleichung (3.48) nach z auflösen. Da $\frac{N}{V} \lambda_T^3 \ll 1$ und $z \ll 1$ gilt, können wir eine iterative Strategie wählen. Wir betrachten dafür Gl. (3.48) zunächst in erster Ordnung in z . Die Lösung ist dann

$$z^{(1)} = \lambda_T^3 \frac{N}{V}.$$

Da z klein ist, und damit auch $z^2 \ll z$, führt das Hinzufügen oder Verändern der zweiten Ordnung in Gl. (3.48) nur zu einer kleinen Veränderung der Lösung. Die zweite Ordnung wird somit schon gut durch die grobe Approximation $z^{(1)}$ angenähert. Wir setzen deshalb $z^{(1)}$ in die zweite Ordnung ein und lösen wieder nach z auf

$$z^{(2)} = \lambda_T^3 \frac{N}{V} - \frac{1}{2^{3/2}} \left(\lambda_T^3 \frac{N}{V} \right)^2. \quad (3.49)$$

Dies können wir nun verwenden, um die mittlere Energie

$$E = \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \frac{E^{3/2}}{z^{-1} \exp(\beta E) - 1} \quad (3.50)$$

auf gleiche Art und Weise wie die Teilchenzahl auszurechnen. Mit der Substitution $x = \beta E$ schreiben wir dafür zuerst Gl. (3.50) als

$$E = \frac{3Vk_B T}{2\lambda_T^3} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int dx \frac{x^{3/2}}{z^{-1} \exp(x) - 1} = \frac{3Vk_B T}{2\lambda_T^3} \text{Li}_{5/2}(z) \quad (3.51)$$

wobei wir benutzt haben, dass $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$ gilt und wir erneut Gl. (3.35) aus dem mathematischen Exkurs verwenden.

Wir möchten nun auch die Formel für E (3.51) im Grenzwert $z \ll 1$ nähern. Dazu kann man einen ähnlichen Ansatz wie für die Teilchenzahl machen und den Integranden mit Gl. (3.47) entwickeln. Dann erhält man

$$E = V \cdot \frac{3z}{2\lambda_T^3 \beta} \left(1 + \frac{z}{2^{5/2}} + \mathcal{O}(z^2) \right) \quad (3.52)$$

Jetzt können wir Gleichung (3.49) für z in Gl. (3.52) einsetzen und erhalten in erster Ordnung in $\lambda_T^3 N/V$ die Entwicklung

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2} \cdot \frac{N}{\beta} \left(1 - \frac{1}{2^{3/2}} \lambda_T^3 \frac{N}{V} + \dots \right) \cdot \left(1 + \frac{1}{2^{5/2}} \lambda_T^3 \frac{N}{V} + \dots \right) \\ &= \frac{3}{2} N k_B T \left(1 - 2^{-5/2} \lambda_T^3 \frac{N}{V} + \mathcal{O} \left(\left(\lambda_T^3 \frac{N}{V} \right)^2 \right) \right). \end{aligned}$$

Damit ist die Zustandsgleichung für wechselwirkungsfreie Bosonen im Hochtemperaturgrenzfall

$$pV = \frac{2}{3} E = N k_B T \left(1 - 2^{-5/2} \lambda_T^3 \frac{N}{V} + \dots \right).$$

In erster Ordnung entspricht sie der idealen Gasgleichung. Wenn wir die Gleichung umstellen in den Form

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V} - \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2}} \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots,$$

erkennen wir, dass der Korrekturterm genau der Virialkoeffizient $B_2(T)$ aus Gleichung (2.15) ist. Es ist zu bemerken, dass wir diese Zustandsgleichung im Gegensatz zum Kapitel 2.5 völlig ohne Interaktionen zwischen den Teilchen hergeleitet haben. Sie folgt stattdessen einfach aus der Quantenstatistik der Bosonen und dadurch, dass wir symmetrische Wellenfunktionen fordern. Das nennt man auch Austauschkorrekturen. Wir sehen dass der Druck des Bosonengases durch die Korrektur kleiner wird. Der Korrekturterm ist von der Größenordnung $\lambda_T^3 \propto \hbar^3$.

Zuletzt sei hier noch angemerkt, dass die Bose-Einstein-Verteilung im Hochtemperaturgrenzfall $z \ll 1$ in erster Ordnung zu einer Boltzmann-Verteilung wird (siehe Gl. (3.47))

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{\exp(\beta(E - \mu)) - 1} = \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta E) - 1} \xrightarrow{z \ll 1} z \exp(-\beta E) = \exp(-\beta(E - \mu)).$$

Das ist auch plausibel, da wir in erster Ordnung eben gerade die Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases erhalten haben.

3.5.3 Tieftemperaturgrenzfall: Bose-Einstein-Kondensat

Bei $T = 0$ erwarten wir intuitiv, dass sich alle Teilchen im Grundzustand befinden

$$n_{r=0}(T = 0) = N.$$

Bei hohen Temperaturen verteilen sich die Bosonen über alle Energieniveaus. Die Frage ist dann, was bei endlichen Temperaturen passiert. Wir werden feststellen, dass es im dreidimensionalen Bosonengas einen Phasenübergang bei einer endlichen, kritischen Temperatur T_C gibt, sodass der Grundzustand für $T \geq T_C$ kaum besetzt ist, aber sich für $T < T_C$ eine makroskopische Anzahl von Teilchen im Grundzustand befindet, also

$$n_{r=0}(T < T_C) \propto N,$$

was man als **Bose-Einstein-Kondensat** bezeichnet.

Dieses Phänomen möchten wir genauer untersuchen. Dazu verwenden wir Gleichung (3.46), die wir nach $n = N/V$ umstellen

$$n = \frac{N}{V} = \lambda_T^{-3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int dx \frac{x^{1/2}}{z^{-1} \exp(x) - 1} = \lambda_T^{-3} \text{Li}_{3/2}(z), \quad (3.53)$$

Vorher haben wir den Hochtemperaturgrenzfall $z \ll 1$ mit $\lambda_T^{-3} \propto T^{3/2} \gg 1$ betrachtet und konnten dann $\text{Li}_n(z)$ für kleine z entwickeln. Wir haben festgestellt, dass wir im Hochtemperaturgrenzfall trotz des Verhaltens $\lambda_T^{-3} \rightarrow \infty$ für $T \rightarrow \infty$ immer ein z klein genug finden konnten, sodass die Dichte konstant blieb.

Jetzt schauen wir uns den Tieftemperaturgrenzfall an, das heißt λ_T^{-3} sei klein. Wir nehmen schon einmal vorweg, dass das dann genau der Fall $z \rightarrow 1$ ist. Wir fixieren wieder die Dichte n , die dann im Tieftemperaturgrenzfall gegeben ist durch

$$n = \lim_{\substack{z \rightarrow 1 \\ T \rightarrow 0}} \lambda_T^{-3} \text{Li}_{3/2}(z).$$

Wir stellen hierbei fest, dass nun aber $\lambda_T^{-3} \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$ gilt. Damit müsste $\text{Li}_{3/2}(z)$ für $z \rightarrow 1$ gegen unendlich gehen, um eine konstante Dichte erhalten zu können. Wir wissen aber aus der Definition der Riemann'schen Zetafunktion (3.33)

$$\lim_{z \rightarrow 1} \text{Li}_{3/2}(z) = \text{Li}_{3/2}(1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,616, \quad (3.54)$$

also dass der Polylogarithmus $\text{Li}_{3/2}$ für $z \rightarrow 1$ gegen einen endlichen Wert konvergiert. So wie wir bisher also den Tieftemperaturgrenzwert betrachtet haben, geht in der Rechnung etwas schief, da für zu niedrige Temperaturen die Dichte nicht mehr konstant gehalten werden kann, also quasi Teilchen im Nichts verschwinden müssten. Wohin verschwinden diese Teilchen? Es wird sich herausstellen, dass sie den Grundzustand besetzen, den wir bisher aber noch nicht genügend in der Formel für die Dichte berücksichtigt haben.

Zuerst möchten wir genau die Temperatur ausrechnen, unterhalb derer der Polylogarithmus nicht mehr weiter steigen kann, indem man z näher an 1 wählt, um insgesamt die Dichte konstant zu halten. Unterhalb von dieser endlichen, kritischen Temperatur T_C versagt dann wie erklärt die bisherige Beschreibung des Bosonengases. Wir können die Temperatur implizit ausrechnen, indem wir $z \rightarrow 1$ laufen lassen und dabei die Temperatur fixieren

$$n = \lim_{z \rightarrow 1} \lambda_{T_C}^{-3} \text{Li}_{3/2}(z) = \lambda_{T_C}^{-3} \text{Li}_{3/2}(1) \stackrel{(3.54)}{=} \lambda_{T_C}^{-3} \cdot \zeta\left(\frac{3}{2}\right). \quad (3.55)$$

Umgestellt nach T_C erhalten wir

$$T_C(n) = \frac{\hbar^2}{mk_B} \cdot \underbrace{2\pi \zeta\left(\frac{3}{2}\right)^{-2/3}}_{\approx 3,310} n^{2/3}.$$

λ_{T_C} ist also von der Größenordnung $n^{-1/3}$, das heißt die thermische de-Broglie-Wellenlänge ist bei T_C von der Größenordnung der typischen Teilchenabstände und die Wellenfunktionen der Teilchen überlappen sich.

Wenn wir das System weiter unter T_C kühlen, sollte die Teilchenanzahl N wie diskutiert nach Gleichung (3.53) gegen 0 gehen, da man z nicht mehr weiter anpassen kann. Man könnte spontan auf die Idee kommen, dass die Teilchenfluktuationen im großkanonischen Ensemble dazu führen, dass es weniger Teilchen im System gibt. Die Teilchenfluktuationen $\Delta N/N \propto N^{-1/2}$ sind allerdings im thermodynamischen Limit verschwindend klein und können dieses Verhalten nicht erklären.

Wir haben also irgendwo etwas falsch gerechnet. Das Problem liegt bei dem Ansatz für die Zustandsdichte, wo wir die Zustandssumme durch ein Integral ersetzt haben

$$\sum_{\vec{k}} \approx \frac{V(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \int dE E^{1/2} = \int dE g(E).$$

In dieser Näherung tragen die Zustände mit $E = 0$ nicht zur Zustandsdichte bei. Für nicht zu tiefe Temperaturen funktioniert diese Näherung gut, weshalb wir im Hochtemperaturgrenzfall keine Probleme hatten. Wenn sich aber eine makroskopische Anzahl von Teilchen im Grundzustand befindet, können wir die Teilchen im Grundzustand nicht mehr vernachlässigen.

Wir wollen nun also einen Weg finden, den Grundzustand entsprechend zu berücksichtigen. Mit der Bose-Einstein-Verteilung (3.38) können wir berechnen, wie viele Teilchen sich im Grundzustand befinden

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{z^{-1} - 1} = \frac{z}{1 - z}.$$

Insbesondere hatten wir die Bose-Einstein-Verteilung hergeleitet, ohne die oben diskutierte Integralnäherung zu verwenden. Mit der Korrektur durch die Besetzungszahl des Grundzustandes können wir Gleichung (3.53) durch folgenden Ansatz für die **Teilchenzahl des Bosonengases** erweitern

$$N = \frac{V}{\lambda_T^3} \text{Li}_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z}.$$

Die **Teilchendichte** ist dann gegeben durch

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \cdot \frac{z}{1-z} + \frac{\text{Li}_{3/2}(z)}{\lambda_T^3} = n_C + n'. \quad (3.56)$$

Hier bezeichnet n' die Dichte des nicht-kondensierten Teilchenanteils und n_C dementsprechend die Dichte des kondensierten Teilchenanteils. Das C steht für "condensate".

Damit ist das Problem, n konstant halten zu können, wenn z nah an 1 kommt, gelöst, da der hinzugefügte Summand für $z \rightarrow 1$ divergiert. Für $z \approx 1 - N^{-1}$ ist der Term genau in der Größenordnung von N , also von makroskopischer Bedeutung. Im thermodynamischen Limes ist z für $T < T_C$ immer so nah an 1, dass wir effektiv $z = 1$ in den Polylogarithmus einsetzen können, da dieser konvergiert und damit schon nah genug an seinem Grenzwert ist. Die Teilchenzahl der Teilchen, die nicht im Grundzustand sind, sinkt unterhalb der kritischen Temperatur dann zwar ab, aber durch ganz kleine Anpassungen in z kann die Teilchenzahl dann durch den divergierenden Summanden, der die Teilchen im Grundzustand beschreibt, stabilisiert werden.

Für große T kann der Anteil der kondensierten Teilchen n_C in Gl. (3.56) vernachlässigt werden. Für $T \leq T_C$ hingegen ist z so nah an 1, $z \approx 1$, dass gilt

$$\frac{z}{1-z} = \mathcal{O}(N)$$

und die Besetzungszahl des Grundzustandes dafür sorgt, dass die Teilchenzahl erhalten ist.

Wir möchten uns noch einmal λ_T genauer anschauen. Nach Gl. (3.55) gilt $\text{Li}_{3/2}(1) = \zeta(3/2) = n\lambda_{T_C}^3$, sowie $\lambda_T \propto T^{-1/2}$ und somit $\lambda_{T_C}/\lambda_T = (T/T_C)^{1/2}$. Beide Gleichungen kombiniert ergeben die allgemeine Relation

$$\lambda_T^3 = \frac{\zeta(3/2)}{n} \left(\frac{T_C}{T} \right)^{3/2}. \quad (3.57)$$

Es ergibt sich damit nach Gl. (3.56) für die Dichte der nicht-kondensierten Teilchen

$$n' = \begin{cases} n & T > T_C \\ \frac{\text{Li}_{3/2}(1)}{\lambda_T^3} = \frac{\zeta(3/2)}{\lambda_T^3} = n \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} & T \leq T_C \end{cases}, \quad (3.58)$$

Der **Kondensanteil** ist gegeben durch

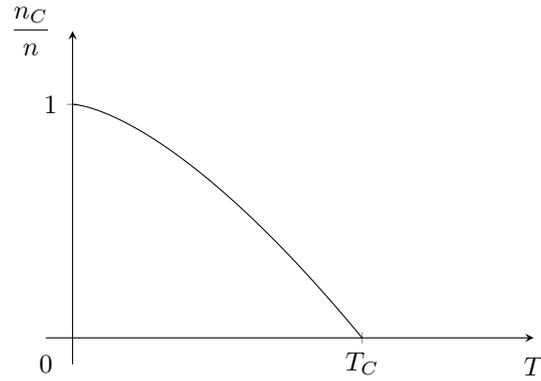
$$\frac{n_C}{n} = \frac{n - n'}{n} = \begin{cases} 0 & T > T_C \\ 1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} & T \leq T_C \end{cases}.$$

Der Kondensanteil ist in Abbildung 3.9 als Funktion der Temperatur dargestellt. Es ist bemerkenswert, dass ein Phasenübergang bei einer endlichen Temperatur T_C existiert, obwohl wir ein System von wechselwirkungsfreien Bosonen betrachten. Unterhalb von T_C tritt eine Koexistenz von Kondensat und nicht-kondensiertem Bosonengas auf.

Wir wollen jetzt die Energie des Bose-Einstein-Kondensats berechnen. Nach Gl. (3.51) ist die mittlere Energie gegeben durch

$$E = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int dE \frac{E^{3/2}}{z^{-1} \exp(\beta E) - 1} = \dots = \frac{3Vk_B T}{2\lambda_T^3} \text{Li}_{5/2}(z) \quad (3.59)$$

In Fall der Energie ist es gerechtfertigt, die Teilchen im Grundzustand zu vernachlässigen, denn wir haben die Nullpunktsenergie $E_0 = 0$ gefordert und der Grundzustand trägt damit nicht zur **Gesamtenergie** bei.


 Abbildung 3.9: n_C/n als Funktion von T

Für $T \leq T_C$ setzen wir wieder $z = 1$ in den (ebenfalls konvergierenden) Polylogarithmus $\text{Li}_{5/2}$ ein und erhalten aus Gl. (3.51) direkt

$$E \stackrel{(3.36)}{=} \frac{V k_B T}{\lambda_T^3} \cdot \frac{3}{2} \cdot \zeta\left(\frac{5}{2}\right)$$

Wir setzen Gl. (3.57) ein und erhalten

$$E = \underbrace{\frac{3}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}}_{\approx 0,770} N k_B T \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2}. \quad (3.60)$$

Damit ergibt sich der Druck zu

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{E}{V} \approx \frac{2}{3} \cdot 0,770 \cdot n k_B T \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} \approx 0,085 \cdot m^{3/2} \hbar^{-3} (k_B T)^{5/2}.$$

Der Druck ist also für $T < T_C$ unabhängig von der Dichte, und verschwindet bei $T = 0$.

Zusammenfassung

Setzt man Gl. (3.57) in Gl. (3.59) und Gl. (3.53) ein, so lässt sich die Energie pro Teilchen des Bosonengases mit Temperatur T kompakt mit folgender Gleichung berechnen

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_B T \frac{\text{Li}_{5/2}(z)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} \quad (3.61)$$

wobei z für $T > T_C$ indirekt durch folgende Gleichung gegeben ist

$$\frac{\text{Li}_{3/2}(z)}{\zeta(3/2)} = \left(\frac{T_C}{T}\right)^{3/2}. \quad (3.62)$$

und $z = 1$ für $T \leq T_C$. Der Exponent in Gleichung (3.62) ist mit $3/2$ charakteristisch für ein Kastenpotential und kann für andere Potentiale, in dem das Kondensat gefangen ist, auch einen anderen Wert annehmen.

3.5.4 Wärmekapazität

Im klassischen Limes $T \gg T_C$ erwarten wir, dass die die Wärmekapazität nach dem Dulong-Petit-Gesetz gegen den folgenden Wert geht

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B.$$

Mit Gleichung (3.60) ergibt sich die Wärmekapazität im Quantenlimit $T \leq T_C$ zu

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N,V} = \underbrace{\frac{5}{2} \cdot \frac{3 \zeta(5/2)}{2 \zeta(3/2)}}_{\approx 1,925} N k_B \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2}. \quad (3.63)$$

Es gilt also

$$\lim_{T \rightarrow T_C^-} C_V(T) = 1,925 \cdot N k_B > \frac{3}{2} N k_B,$$

was bedeutet, dass die Wärmekapazität bei der kritischen Temperatur höher als der Höchsttemperaturgrenzwert ist, wobei $T \rightarrow T_C^-$ bedeutet, dass wir den Grenzwert von unten gegen T_C betrachten.

Die Frage ist deshalb, was zwischen der kritischen Temperatur und hohen Temperaturen passiert. Dazu betrachten wir das Verhalten von C_V für $T > T_C$. Mithilfe von Gleichung (3.61), der Produktregel und der Kettenregel können wir direkt schreiben

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \frac{\text{Li}_{5/2}(z)}{\zeta(3/2)} \underbrace{\frac{\partial}{\partial T} \left(T \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \right)}_{= \frac{5}{2} \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2}} + \frac{3}{2} \frac{N k_B T}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \underbrace{\frac{\partial \text{Li}_{5/2}(z)}{\partial z}}_{= z^{-1} \text{Li}_{3/2}(z)} \left. \frac{\partial z}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (3.64)$$

Der erste Term geht im Limes $z \rightarrow 1$ und $T \rightarrow T_C^+$ gegen $C_V(T_C^-)$, wie vorher im Quantenlimit. Im zweiten Term steht ein Faktor

$$\left. \frac{\partial z}{\partial T} \right|_{V,N},$$

der sehr lästig ist, weil nicht nur β , sondern auch μ eine Funktion von T ist. Wir können die Ableitung nur über einen Umweg berechnen. Wir schreiben dazu:

$$\left. \frac{\partial z}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{\partial z}{\partial f} \cdot \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{V,N} \quad \text{mit } f(z) = \text{Li}_{3/2}(z).$$

Aus Gleichung (3.53) folgt für $T < T_C$, dass

$$\text{Li}_{3/2}(z) = n \lambda_T^3.$$

Somit ist

$$\left. \frac{\partial \text{Li}_{3/2}}{\partial T} \right|_{V,N} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} n \lambda_T^3 = -\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} \text{Li}_{3/2}(z),$$

und

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \text{Li}_{3/2}} \right)^{-1} = \frac{\partial}{\partial z} \text{Li}_{3/2}(z) = z^{-1} \text{Li}_{1/2}(z)$$

Dieses Ergebnis erhält man, wenn man die Definition des Polylogarithmus verwendet (3.32)

$$\frac{\partial}{\partial z} \text{Li}_n(z) = \frac{\partial}{\partial z} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\partial}{\partial z} \frac{z^k}{k^n} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k z^{k-1}}{k^n} = z^{-1} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^{n-1}} = z^{-1} \text{Li}_{n-1}(z) \quad (3.65)$$

Wir erhalten also

$$\left. \frac{\partial z}{\partial T} \right|_{V,N} = -\frac{3}{2T} \cdot z \cdot \frac{\text{Li}_{3/2}(z)}{\text{Li}_{1/2}(z)} < 0 \quad \text{für } T > T_C$$

Für den Limit $T \rightarrow T_C$ müssen wir das Verhalten von $\text{Li}_{1/2}(z)$ für $z \rightarrow 1$ genauer analysieren.

Der Polylogarithmus $\text{Li}_{1/2}(z)$ divergiert für $z \rightarrow 1$, also $\text{Li}_{1/2} \xrightarrow{z \rightarrow 1} \infty$. Das heißt

$$\left. \frac{\partial z}{\partial T} \right|_{V,N} \xrightarrow{z \rightarrow 1} 0.$$

Damit gilt

$$\lim_{T \rightarrow T_C^+} C_V(T) = \lim_{T \rightarrow T_C^-} C_V(T).$$

Bei $T = T_C$ ist die Wärmekapazität also stetig. Man kann allerdings überprüfen, dass bei der kritischen Temperatur das Vorzeichen der Steigung der Wärmekapazität wechselt. Damit hat die erste Ableitung in $T = T_C$ eine Unstetigkeit. Die Unstetigkeit entsteht erst im thermodynamischen Limes. Die qualitative Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

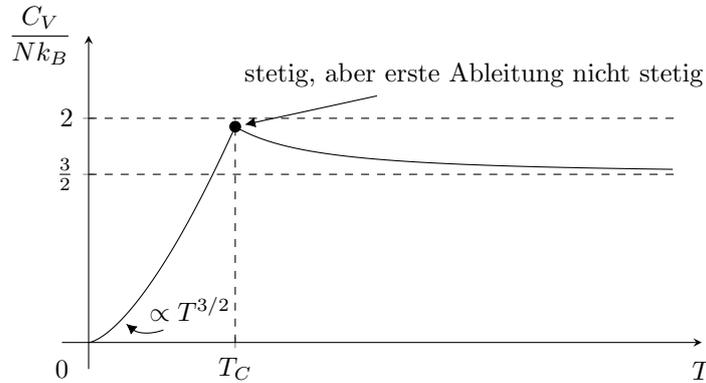


Abbildung 3.10: C_V als Funktion von T

In Aufgabe 1 vom Übungsblatt 8 wird gezeigt, dass Bose-Einstein-Kondensate in 1 oder 2 Dimensionen nicht auftreten können. Das liegt im Grunde daran, dass das in Gleichung (3.53) auftretende Integral für andere Zustandsdichten im 1- oder 2-dimensionalen Raum nicht konvergiert für $z \rightarrow 1$.

Bose-Einstein-Kondensate wurden schließlich im Jahr 1995 experimentell nachgewiesen, etwa 70 Jahre nach ihrer ersten Vorhersage. Die Übergangstemperatur um das Kondensat zu erzeugen ist ungefähr $T \sim 10^{-7} \text{K}$. Die ursprünglichen Entdecker des Bose-Einstein-Kondensats, Eric Cornell, Carl Wieman und Wolfgang Ketterle erhielten den Nobelpreis für Physik im Jahr 2001.

3.6 Fermionengas

Fermionen sind ununterscheidbare Quantenteilchen mit halbzahligen Spin und einer antisymmetrischen Wellenfunktion unter Vertauschung zweier Teilchen

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1).$$

Daraus folgt das **Pauli-Ausschlussprinzip**: keine zwei Fermionen können im gleichen Zustand sein. Bei niedrigen Energien dominiert das Pauli-Prinzip die Physik. Dadurch ist das Verhalten von Fermionen bei tiefen Temperaturen fundamental anders als bei Bosonen.

3.6.1 Fermi-Dirac-Verteilung

Die großkanonische Zustandssumme für Fermionen in einem Zustand $|r\rangle$ ist

$$Z_{gk}^r = \sum_{n_r=0,1} \exp(-\beta n_r (E_r - \mu)) = 1 + \exp(-\beta (E_r - \mu)),$$

wobei die Besetzungszahl jetzt nur noch $n_r = 0$ oder $n_r = 1$ sein kann, da der Zustand nicht mehrfach besetzt werden darf. Die großkanonische Zustandssumme für alle Zustände ist also

$$Z_{gk} = \prod_r (1 + \exp(-\beta (E_r - \mu))). \tag{3.66}$$

Daraus ergibt sich die mittlere Teilchenanzahl zu

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(Z_{gk}) \\ &= \sum_r \frac{1}{\exp(\beta(E_r - \mu)) + 1} \\ &= \sum_r n_r, \end{aligned}$$

wobei die durchschnittliche Besetzungszahl vom Zustand $|r\rangle$ gegeben ist durch

$$\langle n_r \rangle = n_r = \frac{1}{\exp(\beta(E_r - \mu)) + 1}.$$

Dies ist die **Fermi-Dirac-Verteilung**. Sie unterscheidet sich von der Bose-Einstein-Verteilung nur durch das Vorzeichen im Nenner. Dadurch gibt es keine Konvergenzprobleme bei der Fermi-Dirac-Verteilung. Entsprechend kann das chemische Potential μ für Fermionen ein positives oder negatives Vorzeichen haben.

Ein ideales **Fermionengas** im thermodynamischen Limes hat die **Zustandsdichte**

$$g(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot E^{1/2} \cdot g_s, \quad (3.67)$$

wobei

$$g_s = 2s + 1$$

den Spin-Entartungsfaktor bezeichnet. Damit können wir, völlig analog zum Fall der Bosonen, folgende Größen berechnen

- die Teilchenzahl

$$N = \int dE \frac{g(E)}{z^{-1} \exp(\beta E) + 1}$$

- die Energie

$$E = \int dE \frac{E \cdot g(E)}{z^{-1} \exp(\beta E) + 1}$$

- den Druck

$$\begin{aligned} pV &= \frac{1}{\beta} \ln(Z_{gk}) = \frac{1}{\beta} \int dE g(E) \ln(1 + z \exp(-\beta E)) \\ &= \frac{2}{3} E \end{aligned}$$

Bemerke, dass man für Fermionen Integrale von folgender Form vorfindet

$$-\text{Li}_n(-z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1} \exp(x) + 1} \quad (3.68)$$

diesmal mit einem „+“ im Nenner.

Auch die Hochtemperaturentwicklung folgt die gleichen Schritte wie im Fall von Bosonen. Im Limit $z \ll 1$ folgt die Zustandsgleichung

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V} + \left(\frac{N}{V} \right)^2 \cdot \frac{\lambda_T^3}{4\sqrt{2}g_s} + \mathcal{O} \left(\left(\frac{N}{V} \right)^3 \right).$$

Dabei kann man den Faktor

$$\frac{\lambda_T^3}{4\sqrt{2}g_s}$$

als Virialkoeffizient $B_2(T)$, wie in Gleichung (2.15), verstehen. Im Unterschied zum Bosonengas ist der Druck nun erhöht, was man intuitiv aus den Austauschkorrekturen von dem Pauliprinzip verstehen kann.

3.6.2 Grundzustand

Für $T \rightarrow 0$ resultiert die Verteilung

$$\frac{1}{\exp(\beta(E - \mu)) + 1} \rightarrow \begin{cases} 1 & E \leq \mu \\ 0 & E > \mu \end{cases}.$$

Das heißt, die Fermionen füllen die niedrigen Energieniveaus auf, bis zur **Fermi-Energie**

$$E_F = \mu(T = 0). \quad (3.69)$$

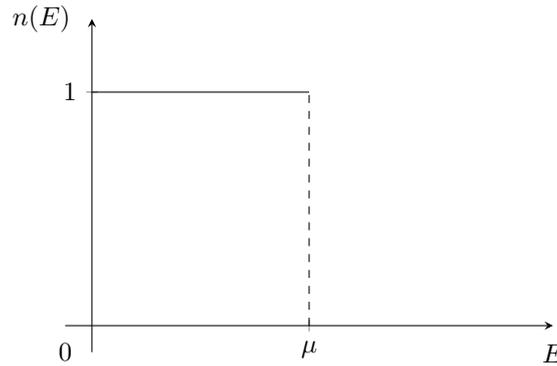


Abbildung 3.11: Die Fermi-Dirac-Verteilung bei $T = 0$

Die Energie, beziehungsweise die Impulse, wachsen also monoton an, bis zum Fermi-Impuls

$$p_F = \hbar k_F = (2mE_F)^{1/2}.$$

Die gefüllten Energieniveaus haben einen Wellenvektor $|\vec{k}| \leq k_F$ innerhalb der Fermi-Kugel. Wir berechnen die Teilchenzahl für Temperatur $T = 0$

$$\begin{aligned} N(T = 0) &= \int_0^\infty dE g(E) \Theta(E_F - E) \\ &= \int_0^{E_F} dE g(E) \\ &= \frac{g_s V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}. \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich die Fermi-Energie zu

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g_s} \cdot \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (3.70)$$

Die Energie wird dann

$$E(T = 0) = \int_0^{E_F} dE E \cdot g(E) = \frac{3}{5} E_F N$$

und der Druck wird zu

$$p(T = 0) = \frac{2}{5} \cdot \frac{N}{V} E_F.$$

Das Fermionengas hat also, im Gegensatz zum Bosonengas, auch bei $T = 0$ einen nicht-verschwindenden Druck: der Entartungsdruck. Die **Fermi-Temperatur**

$$T_F = \frac{E_F}{k_B}$$

definiert die Temperaturskala. Bei $T \gg T_F$ reden wir vom Hochtemperaturgrenzfall, und $T < T_F$ sind "niedrige Temperaturen". "Niedrig" ist hier sehr relativ: für Elektronen in einem Metall ist $T_F \sim 10^4\text{K}$, und für Elektronen in einem weißen Zwerg ist sogar $T_F > 10^7\text{K}$. Erstaunlicherweise spielt es keine entscheidende Rolle, dass wir die starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung der Elektronen im Metall nicht berücksichtigt haben. Aus der Fermi-Flüssigkeits-Theorie von Lew Landau wird deutlich, warum wir — trotz unserer Vernachlässigung der Teilcheninteraktionen — Elektronen in normalen Metallen effektiv als wechselwirkungsfreies Fermionengas beschreiben können.

3.6.3 Sommerfeld-Entwicklung

Wir betrachten jetzt das Verhalten des Fermionengases bei tiefen Temperaturen

$$T \ll T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{\mu(T=0)}{k_B}.$$

Das heißt

$$\mu\beta = \ln(z) \gg 1.$$

Qualitativ erwarten wir eine Aufweichung der Fermi-Kante bei $E \approx \mu$. Dieses Verhalten

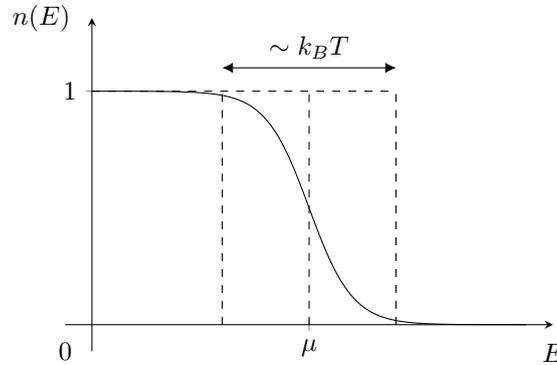


Abbildung 3.12: Die Fermi-Kante bei $0 < T \ll T_F$.

wollen wir quantitativ beschreiben. Dazu möchten wir die Größen

$$\frac{N}{V} = \frac{g_s}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \frac{E^{1/2}}{z^{-1} \exp(\beta E) + 1} = \frac{g_s}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z) \quad (3.71)$$

und

$$\frac{E}{V} = \frac{g_s}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \frac{E^{3/2}}{z^{-1} \exp(\beta E) + 1} = \frac{3}{2} \frac{g_s}{\lambda_T^3} k_B T f_{5/2}(z)$$

entwickeln. Dabei haben wir Integrale der Form

$$f_n(z) = -\text{Li}_n(-z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1} \exp(x) + 1}. \quad (3.72)$$

abgekürzt. Für die auf Arnold Sommerfeld zurückgehende Sommerfeld-Entwicklung müssen wir zunächst einige vorbereitende Umformungen machen, wobei $\ln(z) = \beta\mu$ gilt

$$\begin{aligned} f_n(z)\Gamma(n) &= \int_0^{\beta\mu} dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1} \exp(x) + 1} + \int_{\beta\mu}^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1} \exp(x) + 1} \\ &= \int_0^{\beta\mu} dx x^{n-1} \left(1 - \frac{1}{1 + z \exp(-x)} \right) + \int_{\beta\mu}^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1} \exp(x) + 1} \\ &= \frac{(\ln(z))^n}{n} - \int_0^{\beta\mu} dx \frac{x^{n-1}}{1 + z \exp(-x)} + \int_{\beta\mu}^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1} \exp(x) + 1} \end{aligned}$$

Mit der Substitution

$$\eta_1 = \beta\mu - x, \quad \eta_2 = x - \beta\mu$$

können wir das schreiben als

$$\begin{aligned} f_n(z)\Gamma(n) &= \frac{(\ln(z))^n}{n} - \int_0^{\beta\mu} d\eta_1 \frac{(\beta\mu - \eta_1)^{n-1}}{1 + \exp(\eta_1)} + \int_0^\infty d\eta_2 \frac{(\beta\mu + \eta_2)^{n-1}}{1 + \exp(\eta_2)} \\ &\approx \frac{(\ln(z))^n}{n} - \int_0^\infty d\eta_1 \frac{(\beta\mu - \eta_1)^{n-1}}{1 + \exp(\eta_1)} + \int_0^\infty d\eta_2 \frac{(\beta\mu + \eta_2)^{n-1}}{1 + \exp(\eta_2)} \\ &= \frac{(\ln(z))^n}{n} + \int_0^\infty d\eta \frac{(\beta\mu + \eta)^{n-1} - (\beta\mu - \eta)^{n-1}}{1 + \exp(\eta)}, \end{aligned} \quad (3.73)$$

Dadurch, dass wir die obere Integralgrenze des $d\eta_1$ -Integrals zu ∞ verschieben, wird ein Fehler der Größenordnung $\exp(-\beta\mu) = z^{-1}$ introduziert. Im Limes $\ln(z) \gg 1$ ist der Fehler also exponentiell klein. Um das $d\eta$ -Integral zu lösen, machen wir eine Taylor-Entwicklung des Zählers in erster Ordnung in $\eta/\beta\mu \ll 1$

$$\begin{aligned} (\beta\mu + \eta)^{n-1} - (\beta\mu - \eta)^{n-1} &= (\beta\mu)^{n-1} \left(\left(1 + \frac{\eta}{\beta\mu}\right)^{n-1} - \left(1 - \frac{\eta}{\beta\mu}\right)^{n-1} \right) \\ &= (\beta\mu)^{n-1} \left(1 + (n-1)\frac{\eta}{\beta\mu} - 1 + (n-1)\frac{\eta}{\beta\mu} + \dots \right) \\ &= 2(n-1)(\beta\mu)^{n-2}\eta + \dots \end{aligned}$$

Setzen wir diese Entwicklung in Gleichung (3.73) ein, so erhalten wir für $z \gg 1$

$$f_n(z)\Gamma(n) \approx \frac{(\ln(z))^n}{n} + 2(n-1)(\ln(z))^{n-2} \int_0^\infty d\eta \frac{\eta}{\exp(\eta) + 1} \quad (3.74)$$

Das Integral können wir lösen, indem wir die alternierende geometrische Reihe

$$\sum_{k=0}^{\infty} (\exp(-\eta))^k (-1)^k = \frac{1}{1 + \exp(-\eta)}$$

verwenden. Wir schreiben mithilfe der Substitution $u = k\eta$

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\eta \frac{\eta}{\exp(\eta) + 1} &= \int_0^\infty d\eta \eta \exp(-\eta) \frac{1}{1 + \exp(-\eta)} \\ &= \int_0^\infty d\eta \eta \sum_{k=1}^{\infty} \exp(-k\eta) (-1)^{k+1} \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k^2} \underbrace{\int_0^\infty du u \exp(-u)}_{=1}. \end{aligned}$$

Wir können die resultierende Summe umschreiben zu

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k^2} &= 1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \dots \\ &= \left(1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{4^2} + \dots\right) - 2 \left(\frac{1}{2^2} + \frac{1}{4^2} + \dots\right) \\ &= \left(1 - \frac{2}{2^2}\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{4^2} + \dots\right) \\ &= \frac{1}{2} \zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}. \end{aligned}$$

Eingesetzt in Gleichung (3.74) erhalten wir dann schließlich

$$f_n(z) \approx \underbrace{\frac{1}{n\Gamma(n)}}_{=(\Gamma(n+1))^{-1}} (\ln(z))^n \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{n(n-1)}{(\ln(z))^2} + \dots\right). \quad (3.75)$$

Das ergibt die folgenden Entwicklungen für Teilchenzahl und Energie

$$\frac{N}{V} = \frac{g_s}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z) \approx \frac{g_s}{6\pi^2 \hbar^3} (2m\mu)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \cdot \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right)$$

$$\frac{E}{V} = \frac{3}{2} \frac{g_s}{\lambda_T^3} k_B T f_{5/2}(z) \approx \frac{g_s}{10\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \mu^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \cdot \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right).$$

Wir erhalten zusätzlich einen Ausdruck für $\mu(T)$, indem wir N fixieren und $n = N/V$ nach μ auflösen

$$\mu(T) = E_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right).$$

In der Tat ist

$$E_F = \mu(T = 0),$$

was mit der Definition der Fermi-Energie aus Gleichung (3.69) übereinstimmt. Im klassischen Limes $T \gg T_F$ wird das chemische Potential wieder negativ. Um nun die Wärmekapazität zu berechnen, können wir nicht einfach E/V nach T ableiten, weil μ auch eine Temperaturabhängigkeit hat. Deswegen berechnen wir zuerst

$$\frac{E}{N} = \frac{E/V}{N/V} = \frac{3E_F}{5} \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right).$$

Die Entwicklungen von $\mu(T)$ und E/N heißen **Sommerfeld-Entwicklung**. Sie sind gültig im Regime $0 < T \ll T_F$. Die Wärmekapazität ergibt sich jetzt zu

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} = N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} + \mathcal{O}(T^3). \quad (3.76)$$

Das heißt, C_V steigt für niedrige Temperaturen linear an, und geht im klassischen Limes gegen den Dulong-Petit-Grenzwert $C_V = \frac{3}{2} N k_B$.

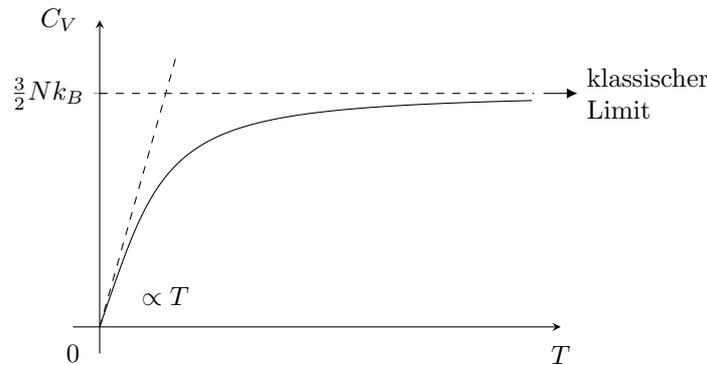


Abbildung 3.13: C_V in der Sommerfeld-Entwicklung

Der Druck ist gegeben als

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \approx \frac{2}{5} \frac{N}{V} E_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right).$$

Im Vergleich zum idealen klassischen Gas ist der Druck nun also erhöht.

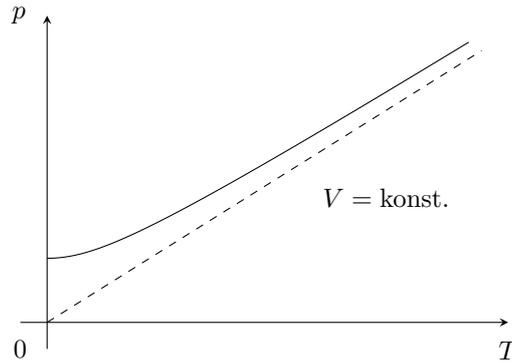
Die Entropie ist

$$S = \frac{1}{T} (E + pV - \mu N) = k_B N \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} + \mathcal{O}(T^3),$$

was dann auch wieder

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

ergibt.


 Abbildung 3.14: p in der Sommerfeld-Entwicklung

3.6.4 Anwendung: Weiße Zwerge

Wie Metalle kann man bestimmte Sterne in der Fermi-Flüssigkeitstheorie gut durch das Modell eines freien Elektronengases beschreiben. Wir betrachten hier N Elektronen in einem sphärischen Volumen $V = \frac{4}{3}\pi R^3$. Die Elektronen können sich näherungsweise frei um die Atomrümpfe bewegen, die jeweils aus γ Protonen und Neutronen pro Elektron bestehen. Die Materie des Sterns wechselwirkt gravitativ und hält den Stern in seiner sphärischen Form zusammen. Sobald in einem Stern keine Kernfusion mehr stattfindet, geht die Temperatur $T \rightarrow 0$. Warum kollabiert der Stern dann nicht unter der Gravitationskraft einfach zu einer Punktmasse? In bestimmten Sternen, die wir weiße Zwerge nennen, wird die Antwort durch das Pauliprinzip der Elektronen gegeben. Der Stern muss sich für seine Stabilität gegen die Gravitation auf den Entartungsdruck der Elektronen

$$p = \frac{2}{5} \frac{N}{V} E_F.$$

verlassen. Die Fermi-Energie ist nach Gleichung (3.70) gegeben durch

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

Unter der Annahme, dass die Dichte des Sterns überall gleich groß ist und der Stern einen Radius R hat, ergibt sich die Gravitationsenergie zu

$$E_{\text{grav}} = -\frac{3}{5} \frac{G_N M^2}{R},$$

wobei G_N die Gravitationskonstante ist. Wenn wir $E_{\text{kin}} + E_{\text{grav}}$ minimieren, folgt dass

$$R \propto M^{-1/3}.$$

Das heißt, je mehr Masse der Stern hat, desto kleiner wird sein Radius. Für sehr kleine Radien $R \rightarrow 0$ wird die Fermi-Energie sehr groß. Wir brauchen also eine relativistische Behandlung. Dafür greifen wir zurück auf die relativistische Zustandsdichte aus Gleichung (3.7), die wir mit dem Spin-Entartungsfaktor $g_s = 2$ multiplizieren müssen. Damit ist die Zustandsdichte gegeben durch

$$g(E) = \frac{VE}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \sqrt{E^2 - m^2 c^4}.$$

Im ultrarelativistischen Grenzfall $E \gg m_e$ können wir die Zustandsdichte entwickeln, indem wir $\sqrt{1-x} = 1 - \frac{x}{2} + \mathcal{O}(x^2)$ für $x \ll 1$ verwenden

$$g(E) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \left(E^2 - \frac{m^2 c^4}{2} + \dots \right)$$

Damit ergibt sich die kinetische Energie zu

$$E_{\text{kin}} = \int_0^{E_F} dE E g(E) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \left(\frac{1}{4} E_F^4 - \frac{m^2 c^4}{4} E_F^2 + \dots \right)$$

und die Teilchenanzahl zu

$$N = \int_0^{E_F} dE g(E) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \left(\frac{1}{3} E_F^3 - \frac{m^2 c^4}{2} E_F + \dots \right). \quad (3.77)$$

Die Gesamtenergie des Systems ist dann gegeben durch

$$E_{\text{kin}} + E_{\text{grav}} \approx \left(\frac{3\hbar c}{4} \left(\frac{9\pi}{4} \left(\frac{M}{\gamma m_p} \right)^4 \right)^{1/3} - \frac{3}{5} G_N M^2 \right) \frac{1}{R} + \mathcal{O}(R). \quad (3.78)$$

Dabei nähern wir die Gesamtmasse des Sterns durch

$$M = \gamma N m_p,$$

wobei m_p die Protonenmasse ist und γ der Faktor, der für die tatsächliche chemische Zusammensetzung des Sterns beschreibt, wie viele Protonen und Neutronen im Verhältnis zu einem Elektron gehören. Wir können überprüfen, dass Gleichung (3.78) stimmt, indem wir die Teilchenanzahl aus Gleichung (3.77) einsetzen für $\frac{M}{\gamma m_p} = N$. Dann folgt

$$\left(\frac{M}{\gamma m_p} \right)^{4/3} = N^{4/3} \approx \frac{V^{4/3}}{(\pi^2 \hbar^3 c^3)^{4/3}} \left(\frac{1}{3} E_F^3 \right)^{4/3}.$$

Damit ist dann

$$\begin{aligned} \frac{3\hbar c}{4} \left(\left(\frac{M}{\gamma m_p} \right)^4 \frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{R} &\approx \frac{3\hbar c}{4} \cdot \frac{V^{4/3}}{(\pi^2 \hbar^3 c^3)^{4/3}} \cdot \left(\frac{1}{3} E_F^3 \right)^{4/3} \cdot \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \cdot \frac{1}{R} \\ &= \underbrace{\frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \cdot \frac{1}{4} E_F^4}_{=E_{\text{kin}}} \cdot \frac{\hbar c}{(\hbar^3 c^3)^{1/3}} \cdot 3 \left(\frac{1}{3} \right)^{4/3} 9^{1/3} \cdot \frac{\pi^{1/3}}{\pi^{2/3}} \cdot \left(\frac{1}{4} \right)^{1/3} \cdot V^{1/3} \cdot \frac{1}{R} \\ &= E_{\text{kin}} \cdot \left(\frac{V}{\frac{4}{3}\pi R^3} \right)^{1/3} \\ &= E_{\text{kin}}. \end{aligned}$$

Ist die Gesamtenergie in Gleichung (3.78) positiv, so geht die Gesamtenergie zu einem stabilen Minimum, bei dem der $\frac{1}{R}$ -Term den linearen Term ausgleicht. Es entsteht ein weißer Zwerg. Falls aber der $\frac{1}{R}$ -Term negativ ist, so kommt es zu einem Kollaps. Das passiert, wenn die Masse größer ist als die **Chandrasekhar-Grenze**

$$M \gtrsim \left(\frac{\hbar c}{G_N} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{(\gamma m_p)^2} =: M_C.$$

Je nach Masse kann der Stern zu einem Neutronenstern oder zu einem schwarzen Loch kollabieren. Die Protonen und Elektronen werden durch Kernfusion zu Neutronen, dessen Entartungsdruck dann wieder für die Stabilität gegen die Gravitation sorgt. Auch hier kann man analog eine maximale Masse von Neutronensternen abschätzen, oberhalb derer der Neutronenstern dann endgültig zu einem schwarzen Loch kollabiert, die sogenannte Oppenheimer-Volkoff-Grenze.

Abschließend möchten wir anmerken, dass der Faktor $\frac{\hbar c}{G_N}$ eine interessante Zusammensetzung von Konstanten aus der Gravitation, Relativitätstheorie und Quantenmechanik ist. Bei Teilchenenergien entsprechend dieser sogenannten **Planck-Masse**

$$m_{\text{Pl}} = \left(\frac{\hbar c}{G_N} \right)^{1/2}$$

bräuchten wir die Quantengravitation, die bisher nur in Ansätzen existiert.

Kapitel 4

Thermodynamik

4.1 Einleitung

Bisher haben wir uns auf die statistische Physik konzentriert. Mit einem statistischen Zugang konnten wir durch die mikroskopische Dynamik von Vielteilchensystemen makroskopische Phänomene erklären. In diesem Kapitel werden wir uns die klassische Thermodynamik anschauen. Die klassische Thermodynamik erklärt das Verhältnis zwischen makroskopischen Größen mithilfe eines axiomatischen Zugangs. Die **grundlegenden Axiome** werden dabei **Hauptsätze** genannt. Aufgrund des axiomatischen Zugangs wird die klassische Thermodynamik häufig auch als **phänomenologische Thermodynamik** bezeichnet.

In Kapitel 1 haben wir den ersten und zweiten Hauptsatz schon als Konsequenz der statistischen Physik beschrieben. Historisch wurden aber die Hauptsätze und die (phänomenologische) Thermodynamik entwickelt, bevor man Atome und statistische Physik genauer verstanden hatte. In diesem Kapitel werden wir deshalb einen Schritt zurücktreten und unser mikroskopisches Wissen nicht benutzen. Dadurch wird die Theorie allerdings auch allgemeiner anwendbar: Da wir die Ergebnisse, die wir aus der Thermodynamik ableiten, nicht unbedingt auf mikroskopischen Annahmen über die Natur des Systems aufbauen, ist die Theorie auch nicht auf ein bestimmtes System beschränkt. Somit ist die Thermodynamik auf fast jedes physikalische System anwendbar: von der Quantenmechanik und Gravitation, bis zur Chemie und Biologie.

Ausgehend von ähnlichen Überlegungen wie in Kapitel 1 – ohne die mikroskopischen Argumente – diskutieren wir im Folgenden die Begriffe Energie, Arbeit, Wärme, Entropie usw. von einem rein phänomenologischen Standpunkt aus. Immer wieder werden wir auch Parallelen bei Herleitungen der phänomenologischen Thermodynamik zu der statistischen Physik kommentieren. Zum Beispiel wird der thermodynamische Begriff der Entropie genau äquivalent sein zur Boltzmann-Entropie aus der statistischen Herleitung.

4.2 Nullter Hauptsatz

Wir führen zunächst einige Begriffe ein:

- Ein komplett abgeschirmtes System befindet sich innerhalb von **adiabatischen Wänden**, die keine Wechselwirkungen mit der äußeren Umgebung erlauben, und wird als **isoliert** bezeichnet.
- Wände, die Energieaustausch, aber keinen Teilchenaustausch zulassen, werden als **dia-thermisch** bezeichnet. Systeme, die so verbunden sind, sind im **thermischen Kontakt**.
- Ein genug lange isoliertes System strebt zu einem makroskopisch statischen Zustand, der als **Gleichgewicht** bezeichnet wird.

Da mikroskopische Informationen nicht mehr vorhanden sind, arbeiten wir nur mit rein makroskopischen Variablen. Für ein einfaches Gas sind das der **Druck** und das **Volumen**. Kennen wir den Druck und das Volumen, dann folgen alle anderen Größen direkt daraus. Für allgemeine Systeme können dies aber auch andere Variablen sein, wie zum Beispiel das elektrische Feld und die Polarisierung für Dielektrika, oder das magnetische Feld und die Magnetisierung für Magnete. Im Folgenden arbeiten wir nur mit dem Druck p und Volumen V . Falls nötig, kann man das dann verallgemeinern. Um eine Definition der thermodynamischen Temperatur aufzustellen, brauchen wir den nullten Hauptsatz.

Nullter Hauptsatz: Zwei Systeme A und B , die im Gleichgewicht mit einem System C sind, sind auch im Gleichgewicht miteinander.

Diese Eigenschaft ist transitiv und führt zu der Definition der folgenden Äquivalenzrelation

$$\left. \begin{array}{l} A \sim C \\ B \sim C \end{array} \right\} \Rightarrow A \sim B,$$

wobei wir zwei Systeme $A \sim B$ äquivalent nennen, falls sie im Gleichgewicht miteinander sind.

Wir können damit schon eine **thermodynamische Temperatur** definieren. Seien dazu das System A mit (p_1, V_1) und das System C mit (p_3, V_3) im thermischen Kontakt. Im Gleichgewicht gelte folgende verallgemeinerte Bedingung

$$F_{AC}(p_1, V_1; p_3, V_3) = 0.$$

Wenn wir beispielsweise p_1, V_1 und p_3 kennen, so wird V_3 eindeutig festgelegt. Wir schreiben das mit einer weiteren Funktion

$$V_3 = f_{AC}(p_1, V_1; p_3).$$

Analog gelte für die Systeme B und C

$$F_{BC}(p_2, V_2; p_3, V_3) = 0 \quad \Rightarrow \quad V_3 = f_{BC}(p_2, V_2; p_3).$$

Es gilt also folgende Gleichheit

$$f_{AC}(p_1, V_1; p_3) = f_{BC}(p_2, V_2; p_3). \quad (4.1)$$

Aufgrund der im Nullten Hauptsatz definierten Transitivität folgt aus Gl. (4.1) folgendes verallgemeinertes Gleichgewicht

$$F_{AB}(p_1, V_1; p_2, V_2) = 0. \quad (4.2)$$

Da nun aber Gleichung (4.2) aus (4.1) folgt und in (4.2) keine p_3 -Abhängigkeit besitzt, muss die p_3 -Abhängigkeit in (4.1) auf beiden Seiten gleich sein, sodass man sie eliminieren kann. Wenn wir diese p_3 -Abhängigkeit auf beiden Seiten in Gleichung (4.2) loswerden, erhalten wir eine Gleichung von der Form

$$\Theta_A(p_1, V_1) = \Theta_B(p_2, V_2).$$

Die Funktion

$$\Theta(p, V) = T$$

wird als **Temperatur** bezeichnet und wir erhalten das intuitive Ergebnis, dass die Temperatur von zwei Systeme im Gleichgewicht gleich ist. A priori könnte man stattdessen auch mit $T = \sqrt{\Theta(p, V)}$ oder dergleichen arbeiten, aber der zweite Hauptsatz wird die kanonische Wahl $T = \Theta(p, V)$ festlegen. Man kann die Temperatur auch einfach in einem bestimmten Referenzsystem definieren. Phänomenologisch könnten wir dafür einfach aus experimentellen Daten die ideale Gasgleichung

$$T = \frac{pV}{Nk_B}$$

verwenden. Damit ist dann wegen der Transitivität die Wahl der Temperatur auch für alle anderen Systeme festgelegt.

4.3 Erster Hauptsatz

Der erste Hauptsatz handelt von der Energieerhaltung und den verschiedenen Formen von Energie. Wir können ihn formulieren als

Erster Hauptsatz: Die benötigte Arbeit, um ein isoliertes System vom Zustand A in den Zustand B zu bringen, ist unabhängig davon, wie die Arbeit verrichtet wird.

Dies ergibt die Zustandsfunktion $E(p, V)$: die **Energie**. Der erste Hauptsatz sagt uns, dass $\Delta E = W$ die verrichtete Arbeit ist, egal wie die Arbeit verrichtet wurde. Für nicht-isolierte Systeme gilt dann

$$\Delta E = Q + W,$$

wobei Q die Energieänderung quantifiziert, welche nicht durch Arbeit passiert. Diese Größe heißt **Wärme**. Die Wärme ist zum Beispiel relevant, wenn wir zwei Systeme mit $T_1 \neq T_2$ im thermischen Kontakt betrachten.

Bemerke: Wir können nicht $E = Q + W$ schreiben, da weder Q noch W Zustandsfunktionen sind. Das System wird also charakterisiert von der Energie, und nicht von der Arbeit oder Wärme.

Eine praktische Konsequenz des ersten Hauptsatzes ist die Unmöglichkeit eines Perpetuum mobiles erster Art, da für ein thermisch isoliertes System $\Delta E = W$ gilt. Damit der Anfangszustand und Endzustand vom Kreisprozess gleich sind, muss $\Delta E = 0$ sein. Die verrichtete Arbeit ist dann auch $W = 0$.

4.3.1 Quasi-statischer Prozess

Ein langsamer Energieaustausch, bei dem das System effektiv immer im Gleichgewicht ist und damit durch die Variablen p und V beschrieben werden kann, wird als **quasi-statischer Prozess** bezeichnet.

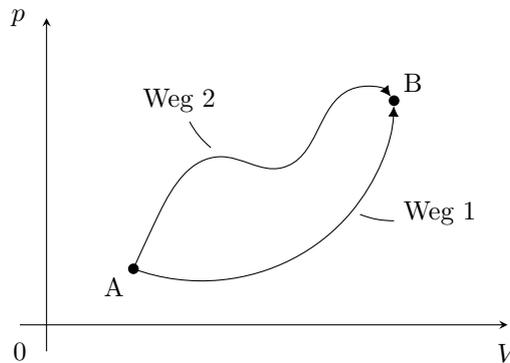


Abbildung 4.1: Zwei quasi-statische Prozesse von A zu B

Wir können dann infinitesimal für $E(p, V)$ schreiben

$$dE = \frac{\partial E}{\partial p} dp + \frac{\partial E}{\partial V} dV.$$

Weil Q und W im Gegensatz dazu keine Zustandsgrößen sind, schreiben wir auch

$$dE = \delta Q + \delta W. \quad (4.3)$$

Wir möchten noch einmal kurz erläutern, warum wir hier das Symbol δW einführen und was genau das bedeutet. Aus der Diskussion nach Abbildung 1.4 haben wir gelernt, dass

$$\delta W = -p \cdot dV$$

eine Form von Arbeit ist. Es gibt nun aber keine Funktion $W(p, V)$, so dass $dW = -p \cdot dV$. Der Versuch $W(p, V) = -pV$ ergibt zum Beispiel

$$dW = -p \cdot dV - V \cdot dp,$$

was im allgemeinen nicht gleich $-p \cdot dV$ ist. Damit wird auch klar, dass W keine Zustandsgröße ist, und δW deshalb nicht als totales Differential geschrieben werden kann. Das impliziert dann auch, dass die infinitesimale Arbeit δW vom gewählten Weg abhängt. Für eine Zustandsgröße wie die Energie, ist die Energie unabhängig vom Weg, egal welchen quasi-statischen Prozess vom Zustand A zum Zustand B wir nehmen,

$$\int dE = E(p_2, V_2) - E(p_1, V_1).$$

Im Gegensatz dazu hängt die Arbeit

$$\int \delta W = - \int p dV$$

tatsächlich vom Weg ab. Dies führt uns auf den zweiten Hauptsatz.

4.4 Zweiter Hauptsatz

Ein Spezialfall von quasi-statischen Prozessen sind **reversible Prozesse**. Ein Prozess heißt reversibel, wenn er auch rückwärts laufen kann. Intuitiv heißt das dass der Prozess ohne Reibung und Verluste verläuft.

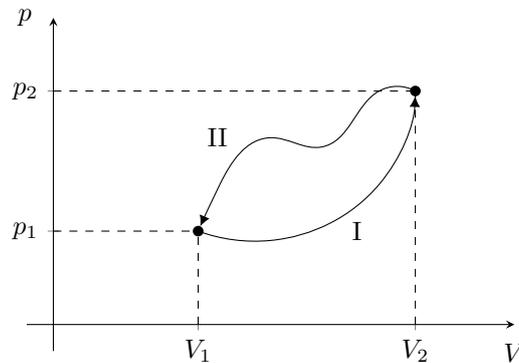


Abbildung 4.2: Ein reversibler Prozess

In Abbildung 4.2 ist solch ein reversibler Prozess dargestellt. Gehen wir von (p_1, V_1) zu (p_2, V_2) über Weg I, und zurück zu (p_1, V_1) über Weg II (oder umgekehrt), so ist

$$\oint dE = 0,$$

aber

$$\oint p dV \neq 0.$$

Dabei bezeichnet \oint ein Wegintegral über eine geschlossene Kurve. Nach dem ersten Hauptsatz ist

$$\oint \delta Q = \oint p dV = - \oint \delta W.$$

Je nach Richtung verrichtet das System also Arbeit und absorbiert Wärme aus der Umgebung – oder Arbeit wird am System verrichtet und Wärme emittiert.

Es gibt zwei übliche Formulierungen des zweiten Hauptsatzes:

Zweiter Hauptsatz nach Kelvin: Es ist kein Prozess möglich, bei dem nur Wärme von einem heißen Reservoir in Arbeit umgewandelt wird.

Zweiter Hauptsatz nach Clausius: Es ist kein Prozess möglich, bei dem nur Wärme von einem kälteren zu einem wärmeren Reservoir transportiert wird.

Das “nur” in beiden Versionen des Hauptsatzes ist wichtig. Prozesse, bei denen Wärme von einem kälteren zu einem wärmeren Reservoir transportiert wird, sind in der Tat möglich

– genau das macht ein Kühlschrank. Der Unterschied liegt darin, dass der Kühlschrank nicht *nur* Wärme transportiert: er verbraucht “Arbeit” in der Form von Elektrizität.

Die Hauptsätze von Kelvin und Clausius sind äquivalent. Um das zu veranschaulichen, beweisen wir eine Richtung der Äquivalenz durch Widerspruch. Nehmen wir an, dass der zweite Hauptsatz von Kelvin nicht gilt, so können wir eine Maschine konstruieren, die die Wärme eines heißen Reservoirs vollständig in Arbeit umwandelt. Diese Arbeit können wir dann verwenden, um mit einem Kühlschrank Wärme von einem kälteren Reservoir zum heißen Reservoir zu transportieren. Die Kombination der zwei Maschinen widerspricht jetzt den zweiten Hauptsatz nach Clausius. Diese Argumentation ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

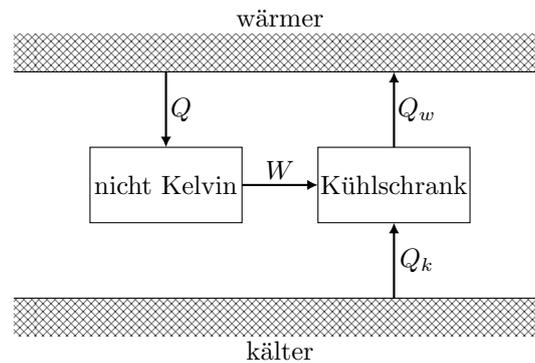


Abbildung 4.3: “nicht Kelvin” \Rightarrow “nicht Clausius”

Manchmal wird der zweite Hauptsatz auch über die sogenannte thermodynamische Entropie definiert. Unser Ziel ist, im Rest von Kapitel 4.4 zu zeigen, dass unsere Formulierung des zweiten Hauptsatzes es tatsächlich erlaubt, eine solche thermodynamische Entropiefunktion zu definieren. Diese wird mit der Boltzmann-Entropie übereinstimmen, sobald mikroskopische Information bereit steht.

4.4.1 Carnot-Prozess

Für reversible Prozesse haben wir gefunden, dass $\oint \delta Q = -\oint \delta W$. Das steht nicht im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz nach Kelvin, weil reversible Prozesse nicht nur Wärme von einem heißen Reservoir extrahieren, sondern auch notwendigerweise anderweitig Wärme abgeben müssen.

Wir definieren dafür thermodynamische Prozesse, bei denen eine bestimmte Größe konstant gehalten wird. Wir nennen einen Prozess

- isobar, wenn $p = \textit{konstant}$,
- isotherm, wenn $T = \textit{konstant}$,
- adiabatisch, wenn $\delta Q = 0$ und
- isochor, wenn $V = \textit{konstant}$.

Ein spezieller, reversibler Prozess ist der **Carnot-Prozess**, welcher aus den folgenden 4 Schritten besteht:

- [A \rightarrow B]: isotherme Expansion. Das System leistet Arbeit durch Expansion bei konstanter Temperatur und nimmt dadurch die Wärme Q_w aus der Umgebung auf.
- [B \rightarrow C]: adiabatische Expansion. Das System wird jetzt isoliert aber das Gas expandiert weiter. Dabei nehmen Druck und Temperatur ab.
- [C \rightarrow D]: isotherme Kompression. Das System wird bei konstanter Temperatur komprimiert. Die Umgebung erhält dadurch die Abwärme Q_k .
- [D \rightarrow A]: adiabatische Kompression. Das System wird wieder isoliert, und wir komprimieren das Gas weiter. Dabei steigen notwendigerweise Druck und Temperatur an.

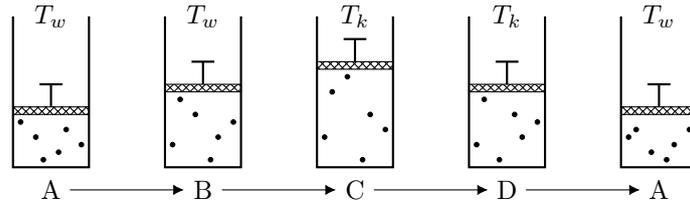


Abbildung 4.4: Der Carnot-Zyklus

Das dazugehörige p - V -Diagramm ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

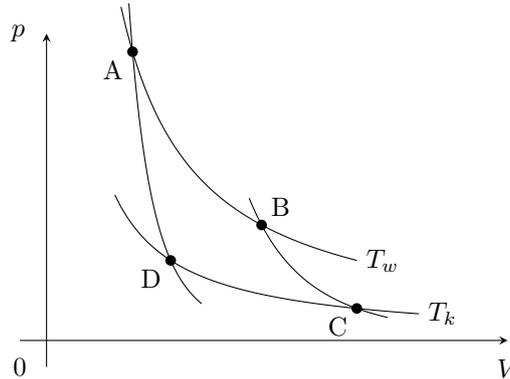


Abbildung 4.5: p - V -Diagramm des Carnot-Prozesses

Die totale absorbierte Wärme ist $Q_w - Q_k$ und nach dem ersten Hauptsatz gilt also

$$W = Q_w - Q_k.$$

Damit können wir den **Wirkungsgrad** (des Carnot-Prozesses) definieren:

$$\eta = \frac{W}{Q_w} = \frac{Q_w - Q_k}{Q_w} = 1 - \frac{Q_k}{Q_w} \tag{4.4}$$

Nach dem zweiten Hauptsatz von Kelvin ist ein Wirkungsgrad $\eta = 1$ nicht möglich, aber was ist der maximale Wirkungsgrad? Der Satz von Carnot gibt uns die Antwort.

Satz von Carnot: Von allen Maschinen, die zwischen Wärmereservoirs arbeiten, sind die reversiblen am effizientesten. Zusätzlich haben alle reversiblen Maschinen den gleichen Wirkungsgrad, welcher nur von der Temperatur der Reservoirs abhängt: $\eta = \eta(T_w, T_k)$.

Um den Satz von Carnot zu beweisen, betrachten wir eine zweite, nicht-reversible Maschine NC. Angenommen, NC absorbiert Q'_w aus dem heißen Reservoir und gibt Q'_k in das kalte Reservoir ab. Dann können wir mit der Arbeit von NC einen Carnot-Prozess rückwärts betreiben.

Netto extrahiert das gesamte System der zwei Maschinen die Wärme $Q'_w - Q_w$ vom wärmeren Reservoir. Nach der Energieerhaltung muss das außerdem gleich der Wärme sein, die in das kältere Reservoir übergeht

$$Q'_k - Q_k = Q'_w - Q_w. \tag{4.5}$$

Mit dem zweiten Hauptsatz nach Clausius folgt zusätzlich, dass

$$Q'_w - Q_w \geq 0, \text{ also } Q'_w \geq Q_w, \tag{4.6}$$

denn sonst würde das System nur Wärme von dem kälteren zum wärmeren Reservoir transportieren. Der Wirkungsgrad von NC ergibt sich jetzt zu

$$\eta_{NC} = \frac{Q'_w - Q'_k}{Q'_w} \stackrel{(4.5)}{=} \frac{Q_w - Q_k}{Q'_w} \stackrel{(4.6)}{\leq} \frac{Q_w - Q_k}{Q_w} = \eta_C.$$

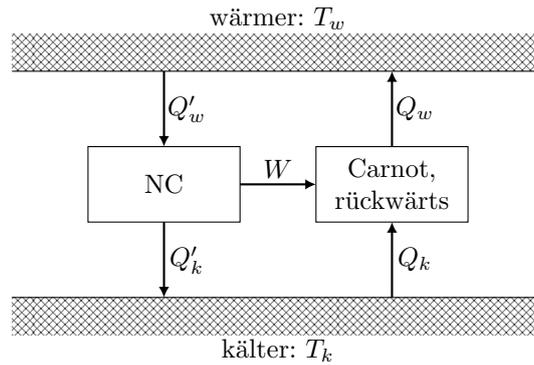


Abbildung 4.6: NC betreibt eine Carnot-Maschine rückwärts

Wir erhalten also das gewünschte Resultat

$$\eta_C \geq \eta_{NC}. \tag{4.7}$$

Nehmen wir nun an, dass NC auch reversibel ist, dann können wir mit der gleichen Argumentation zeigen, dass

$$\eta_{NC} \geq \eta_C. \tag{4.8}$$

Gleichungen (4.7) und (4.8) zusammen ergeben jetzt, dass

$$\eta_{NC} = \eta_C$$

für alle reversiblen Maschinen zwischen T_w und T_k . Da die Temperaturen der beiden Reservoirs die einzigen Variablen sind, muss der Wirkungsgrad eine Funktion von T_w und T_k sein.

4.4.2 Temperatur

Im Kapitel 4.2 haben wir die Temperatur definiert als

$$T = \Theta(p, V).$$

Dabei war es nicht klar, warum das und nicht zum Beispiel $\sqrt{\Theta(p, V)}$ die richtige Definition sei. Mit der idealen Gasgleichung, die aus experimentellen Daten bestimmt werden kann, folgte

$$T = \frac{pV}{Nk_B}.$$

Jetzt können wir alternativ auch eine Temperatur durch den Carnot-Prozess definieren. Dazu betrachten wir zwei Carnot-Maschinen, von denen eine zwischen $T_1 > T_2$ arbeitet, und die andere zwischen $T_2 > T_3$. Die erste Maschine extrahiert die Wärme Q_1 und gibt die Wärme Q_2 ab. Dabei gilt

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow Q_2 = Q_1(1 - \eta(T_1, T_2)). \tag{4.9}$$

Die zweite Maschine extrahiert die Wärme Q_2 und gibt die Wärme Q_3 ab. Der Wirkungsgrad dieser Maschine ist

$$\eta = 1 - \frac{Q_3}{Q_2}.$$

Damit kann die Wärme Q_3 ausgedrückt werden als

$$Q_3 = Q_2(1 - \eta(T_2, T_3)) \stackrel{(4.9)}{=} Q_1(1 - \eta(T_1, T_2))(1 - \eta(T_2, T_3)). \tag{4.10}$$

Wenn wir die beiden Maschinen als ein System betrachten, folgt aus Gleichung (4.10) auch

$$Q_3 = Q_1(1 - \eta(T_1, T_3)).$$

wobei

$$1 - \eta(T_1, T_3) = (1 - \eta(T_1, T_2))(1 - \eta(T_2, T_3)) \quad (4.11)$$

gelten muss. Die linke Seite der Gleichung hat keine T_2 -Abhängigkeit. Das heißt, in der rechten Seite muss sich die T_2 -Abhängigkeit herauskürzen. Da sich die T_2 -Abhängigkeit herauskürzen muss, können wir annehmen, dass η die folgende Form annimmt

$$1 - \eta(T_1, T_2) = \frac{f(T_2)}{g(T_1)}.$$

Damit schreiben wir die rechte Seite von Gleichung (4.11) um zu

$$(1 - \eta(T_1, T_2))(1 - \eta(T_2, T_3)) = \frac{f(T_2)}{g(T_1)} \cdot \frac{f(T_3)}{g(T_2)}$$

Damit sich die T_2 -Abhängigkeit herauskürzt, müssen die Funktionen f und g gleich sein. Es folgt

$$1 - \eta(T_1, T_3) = \frac{f(T_3)}{f(T_1)}.$$

Wir wählen die einfache Funktion $f(T) = T$. Die Temperatur wird dann über den **Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses** definiert

$$\eta(T_1, T_3) = 1 - \frac{T_3}{T_1}. \quad (4.12)$$

Jetzt haben wir zwei unterschiedliche Definitionen der Temperatur. Einerseits die Definition über den nullten Hauptsatz und der idealen Gasgleichung

$$T = \frac{pV}{Nk_B} \quad \text{aus} \quad T = \Theta(p, V),$$

und andererseits die Definition über den Carnot-Prozess. Wir werden nun zeigen, dass diese beiden Definitionen äquivalent sind, indem wir den Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses für das ideale Gas explizit berechnen.

Das ideale Gas hat die innere Energie

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T,$$

was phänomenologisch aus experimentellen Werten von $C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V$ zu bestimmen ist, um mikroskopische Informationen nicht zu gebrauchen.

In dem Schritt [A→B] des Carnot-Prozesses expandiert das System isotherm. Das heißt $dT = 0$, und damit auch $dE = 0$. Nach dem ersten Hauptsatz gilt dann $\delta Q = -\delta W$. Damit folgt

$$Q_w = \int_A^B \delta Q = - \int_A^B \delta W = \int_A^B p dV = \int_A^B \frac{Nk_B T_w}{V} dV = Nk_B T_w \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right). \quad (4.13)$$

Analog folgt für den Schritt [C→D]

$$Q_k = -Nk_B T_k \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right). \quad (4.14)$$

Die Expansion [B→C] verläuft adiabatisch, das heißt $\delta Q = 0$. Nach dem ersten Hauptsatz gilt dann

$$dE = -p \cdot dV = -\frac{Nk_B T}{V} dV.$$

Wir können die Energieänderung auch schreiben als $dE = C_V dT$. Das heißt,

$$C_V dT = -\frac{Nk_B T}{V} dV.$$

Unter Verwendung der Wärmekapazität $C_V = \frac{3}{2} Nk_B$ ergibt sich damit

$$\frac{dT}{T} = -\frac{Nk_B}{C_V} \frac{dV}{V} = -\frac{2}{3} \frac{dV}{V}$$

Integrieren wir beide Seiten der Gleichung, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \ln(T) \Big|_B^C &= -\frac{2}{3} \ln(V) \Big|_B^C \\ \Rightarrow \ln\left(\frac{T_k}{T_w}\right) &= \ln\left(\frac{V_B^{2/3}}{v_c^{2/3}}\right) \\ \Rightarrow T_w V_B^{2/3} &= T_k v_c^{2/3}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Für den Schritt [D→A] folgt analog

$$T_k V_D^{2/3} = T_w V_A^{2/3}. \quad (4.16)$$

Wir teilen Gleichung (4.16) durch Gleichung (4.15) und erhalten

$$\frac{V_A^{2/3}}{V_B^{2/3}} = \frac{V_D^{2/3}}{v_c^{2/3}} \Rightarrow \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{v_c}. \quad (4.17)$$

Nun können wir mit Gleichungen (4.13) und (4.14) den Wirkungsgrad berechnen

$$\eta = 1 - \frac{Q_k}{Q_w} = 1 - \frac{Nk_B T_k \ln\left(\frac{v_c}{V_D}\right)}{Nk_B T_w \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} \stackrel{(4.17)}{=} 1 - \frac{T_k}{T_w}.$$

Die zwei Definitionen der Temperatur stimmen also überein für das ideale Gas. Wegen der Transitivität sind die Definitionen auch für alle anderen Systeme äquivalent.

4.4.3 Entropie

Der zweite Hauptsatz erlaubt nun auch, die Zustandsfunktion der thermodynamischen Entropie zu definieren. Dazu verwenden wir eine neue Notation, indem Q die vom System absorbierte Wärme bezeichnet.

Wir möchten zunächst den Carnot-Prozess weiter untersuchen. Dabei möchten die Abschnitte des Prozesses nun nicht mehr mit warm und kalt, sondern mit 1, 2 beschreiben. Das Vorzeichen von Q_2 beschreibt nun, dass hier Wärme aufgenommen wird. Unsere vorherige Notation wird dann zu

$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_w, & Q_2 &= -Q_k \\ T_1 &= T_w, & T_2 &= T_k. \end{aligned}$$

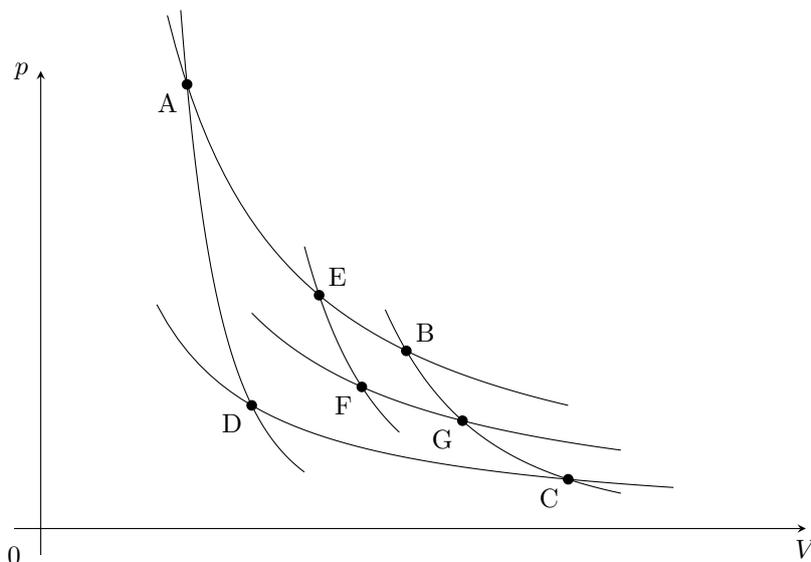
Aus dem Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses (4.4) können wir schreiben

$$1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_k}{Q_w} = \eta(T_w, T_k) = 1 - \frac{T_k}{T_w} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (4.18)$$

wobei wir Gl. (4.12) verwendet haben.

Wir können Gleichung (4.18) umschreiben und dann gilt für alle Carnot-Prozesse

$$\sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} = 0.$$

Abbildung 4.7: p - V -Diagramm des Carnot-Prozesses

Betrachten wir nun den Carnot-Prozess, der in Abbildung 4.7 dargestellt ist, aus dem wir eine Ecke des ursprünglichen Zyklus abgeschnitten haben. Aus dem ursprünglichen Carnot-Prozess [ABCD] wissen wir, dass

$$\frac{Q_{AB}}{T_{AB}} + \frac{Q_{CD}}{T_{CD}} = 0. \quad (4.19)$$

Der Zyklus [EBGF] ist auch ein Carnot-Prozess, sodass wir zusätzlich

$$\frac{Q_{GF}}{T_{FG}} + \frac{Q_{EB}}{T_{AB}} = 0 \quad (4.20)$$

haben. Jetzt betrachten wir den Weg [AEFGCD]. Es ist klar, dass

$$Q_{AB} = Q_{AE} + Q_{EB}. \quad (4.21)$$

Wir wissen auch, dass die auf dem Segment [FG] absorbierte Wärme gleich der auf dem Segment [GF] abgegebenen Wärme ist:

$$Q_{FG} = -Q_{GF}. \quad (4.22)$$

Gleichungen (4.19) bis (4.22) ergeben zusammen

$$\frac{Q_{AE}}{T_{AB}} + \frac{Q_{FG}}{T_{FG}} + \frac{Q_{CD}}{T_{CD}} = 0.$$

Die Wahl der Punkte E, F, und G war aber beliebig. Wir können also jeden reversiblen Prozess als aus (infinitesimal) kleinen isothermen und adiabatischen Segmenten aufgebaut betrachten, indem wir weitere, kleinere und kleinere Ecken abschneiden. Dann gilt für jeden reversiblen Prozess

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Das heißt,

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

wird für reversible Prozesse unabhängig vom Weg.

Für das Beispiel aus Abbildung 4.8 ergibt sich dann

$$\int_I \frac{\delta Q}{T} = \int_{II} \frac{\delta Q}{T}.$$

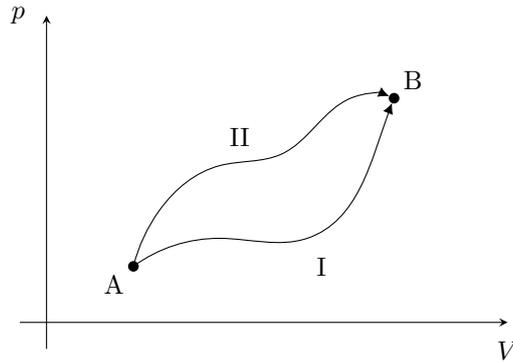


Abbildung 4.8: Zwei reversible Wege von A zu B

Für einen beliebigen, aber festgelegten Referenzpunkt O ist die **thermodynamische Entropie** definiert als

$$S(A) = \int_O^A \frac{\delta Q}{T}. \tag{4.23}$$

Das gibt uns eine neue Zustandsgröße $S(p, V)$. In Abbildung 4.9 wird der Carnot-Prozess in der T - S -Ebene dargestellt.

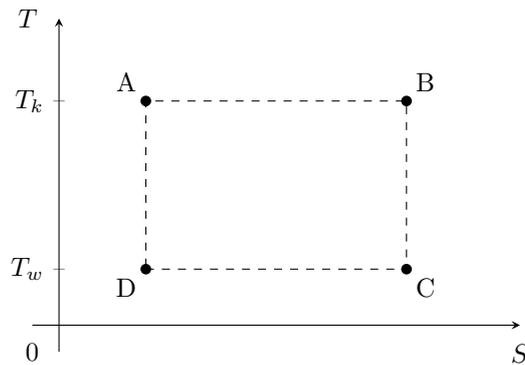


Abbildung 4.9: Der Carnot-Prozess in der T - S -Ebene

Aus der Definition der thermodynamischen Entropie folgt, dass

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Mithilfe des ersten Hauptsatzes folgt dann

$$dE = \delta Q + \delta W = T \cdot dS - p \cdot dV. \tag{4.24}$$

Diese Formulierung des ersten Hauptsatzes haben wir schon mit einer rein mikroskopischen Betrachtung gefunden – vergleiche Gleichung (1.26). Die thermodynamische Entropie ist also die gleiche Größe wie die Boltzmann-Entropie, obwohl wir die Mikrozustände in der thermodynamischen Definition gar nicht berücksichtigt haben.

4.4.4 Exkurs: Statistische Bedeutung der Wärme und Arbeit

In diesem Exkurs wollen wir den Zusammenhang zwischen der Thermodynamik und der statistischen Beschreibung genauer untersuchen. Dazu betrachten wir ein System im kanonischen Ensemble mit Dichtematrix ρ und Hamiltonfunktion H . Die Energie des Systems ist gegeben durch

$$E = \text{tr}[\rho H].$$

Hierbei ist die Spur linear und zyklisch, es gilt also $\text{tr}[A + \lambda B] = \text{tr}[A] + \lambda \text{tr}[B]$ und $\text{tr}[AB] = \text{tr}[BA]$. Eine infinitesimale Energieänderung entspricht dann

$$dE = \text{tr}[d\rho \cdot H + \rho \cdot dH]. \quad (4.25)$$

Die Boltzmann-Entropie für ein System, welches durch die Dichtematrix ρ beschrieben wird, ist definiert als

$$S = -k_B \text{tr}[\rho \ln(\rho)].$$

Für eine infinitesimale Änderung der Dichtematrix $d\rho$ folgt dann mithilfe der Produktregel eine Änderung der Entropie um

$$\begin{aligned} dS &= -k_B \text{tr} \left[\ln(\rho) d\rho + \rho \frac{d\rho}{\rho} \right] \\ &= -k_B \text{tr} [\ln(\rho) d\rho] - k_B \text{tr} [d\rho] \\ &= -k_B \text{tr} [\ln(\rho) d\rho]. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Die Schreibweise der infinitesimalen Änderung von Operatoren ist etwas subtil und wir haben für eine mathematisch rigorose Herleitung nicht die nötigen Mittel in dieser Vorlesung definiert. Wählt man jedoch eine Eigenbasis von ρ und wertet die (basisunabhängige) Spur in dieser Diagonalbasis aus, so folgt obere Identität. Wir haben dann $\text{tr}[d\rho] = 0$ benutzt. Das folgt aus

$$1 = \text{tr}[\rho] = \text{tr}[\rho + d\rho] = \text{tr}[\rho] + \text{tr}[d\rho].$$

Im kanonischen Ensemble ist die Dichtematrix gegeben als

$$\rho_k = \frac{\exp(-\beta H)}{\text{tr}[\exp(-\beta H)]} = \frac{\exp(-\beta H)}{Z_k}.$$

Setzen wir die Dichtematrix in Gleichung (4.26) ein, so erhalten wir

$$dS = -k_B \text{tr} [\ln(\rho_k) d\rho_k] \quad (4.27)$$

$$= -k_B \text{tr} \left[\ln \left(\frac{\exp(-\beta H)}{Z} \right) d\rho_k \right] \quad (4.28)$$

$$= -k_B \text{tr} \left[-\frac{1}{k_B T} H \cdot d\rho \right] + k_B \text{tr} [\ln(Z_k) d\rho] \quad (4.29)$$

$$= \frac{1}{T} \text{tr} [H \cdot d\rho] + k_B \ln(Z_k) \text{tr} [d\rho] \quad (4.30)$$

$$= \frac{1}{T} \text{tr} [H \cdot d\rho] \quad (4.31)$$

Wir betrachten nun Hamiltonoperatoren, die von einem bestimmten Parameter abhängen und schreiben $H = H(a)$ mit einer Arbeitskoordinate a (beispielsweise Volumen).

Sei a der in H variierte Parameter, zum Beispiel das Volumen. Dann ist

$$dH = \frac{\partial H}{\partial a} da.$$

Mit Gleichung (4.25) können wir jetzt schreiben:

$$\begin{aligned} dE &= \text{tr} [H \cdot d\rho] + \text{tr} [\rho \cdot dH] \\ &= T \cdot dS + \text{tr} \left[\rho \frac{\partial H}{\partial a} \right] da \\ &= \delta Q + \delta W. \end{aligned}$$

Der Wärmetransfer δQ entspricht also einer Änderung der Dichtematrix. Im Energieeigenbasis ist das noch offensichtlicher

$$E = \sum_n p_n E_n \quad \Rightarrow \quad dE = \underbrace{\sum_n dp_n E_n}_{=\delta Q} + \underbrace{\sum_n p_n dE_n}_{=\delta W}$$

Eine Energieänderung in Form von Wärme führt somit zu einer Umverteilung in den Ensemblewahrscheinlichkeiten der Zustände $\{|n\rangle\}$. Ein Zufluss von Wärme entspricht also einer Erhöhung der Besetzungswahrscheinlichkeiten von höheren Energieniveaus. Eine Energieänderung in Form von Arbeit ändert hingegen die Energieeigenwerte. Aus der Von-Neumann-Gleichung für geschlossene Quantensysteme

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho]$$

folgt, dass die Entropie dabei konstant bleibt. Lösen wir nämlich die Von-Neumann-Gleichung nach $d\rho$ auf und setzen wir dies in Gleichung (4.26) ein, so folgt

$$\begin{aligned} dS &= -k_B \operatorname{tr} [\ln(\rho) d\rho] \\ &= \frac{ik_B}{\hbar} \operatorname{tr} [\ln(\rho) [H, \rho]] dt \\ &= \frac{ik_B}{\hbar} \operatorname{tr} \left[H \underbrace{[\rho, \ln(\rho)]}_{=0} \right] dt \\ &= 0. \end{aligned}$$

Dabei haben wir verwendet, dass die Spur linear und zyklisch ist und wir somit schreiben können

$$\operatorname{tr} [A[B, C]] = \operatorname{tr} [ABC] - \operatorname{tr} [ACB] = \operatorname{tr} [BCA] - \operatorname{tr} [BAC] = \operatorname{tr} [B[C, A]].$$

Weil die Entropie konstant bleibt, wird auch keine Wärme übertragen, da $\delta Q = T \cdot dS = 0$.

Wir betrachten zum Beispiel ein an ein Wärmebad gekoppeltes System. Erhöhen wir die Temperatur, so ändert sich ρ , aber die Hamiltonfunktion bleibt konstant. Die innere Energie nimmt also in Form von Wärme zu.

Ändern wir hingegen völlig makroskopisch kontrollierte Größen wie das Volumen, so wird Arbeit an das System verrichtet, wodurch sich die Hamiltonfunktion ändert. Dieser Prozess führt nicht zu einem Energieaustausch in Form von Wärme und damit auch nicht zu einer Entropieänderung.

4.4.5 Irreversibilität

Jetzt wollen wir uns anschauen, was für irreversible Prozesse zwischen den Temperaturreservoirs $T_w > T_k$ passiert. Nach dem Satz von Carnot sind irreversible Prozesse weniger effizient als reversible Prozesse. Wir verwenden die gleiche Notation wie in dem Beweis des Satzes von Carnot: der Carnot-Prozess extrahiert die Wärme Q_w und gibt Q_k ab; der irreversible Prozess extrahiert Q'_w und gibt Q'_k ab. Wir nehmen an, dass beide Maschinen die gleiche Arbeit verrichten, das heißt

$$W = Q_w - Q_k = Q'_w - Q'_k.$$

Dann können wir schreiben

$$\begin{aligned} \frac{Q'_w}{T_w} - \frac{Q'_k}{T_k} &= \frac{Q_w}{T_w} - \frac{Q_k}{T_k} + (Q'_w - Q_w) \left(\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_k} \right) \\ &= (Q'_w - Q_w) \left(\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_k} \right), \end{aligned}$$

wobei wir im ersten Schritt die obige Gleichung für W einsetzen und im zweiten Schritt verwenden, dass für Carnot-Prozesse $\frac{Q_w}{T_w} - \frac{Q_k}{T_k} = 0$ ist. Es gilt $T_w \geq T_k$, und nach dem Satz von Carnot ist $Q'_w \geq Q_w$. Damit folgt dann

$$\frac{Q'_w}{T_w} - \frac{Q'_k}{T_k} \leq 0.$$

Dieses Resultat gilt für jede Maschine zwischen T_w und T_k . Somit folgt der Satz von Clausius.

Satz von Clausius: Für einen beliebigen Kreisprozess gilt

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Gleichheit gilt genau dann, wenn der Prozess reversibel ist.

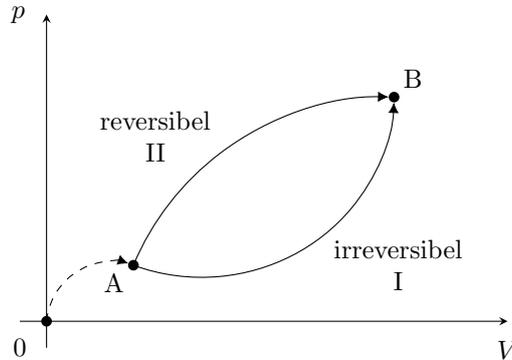


Abbildung 4.10: Ein reversibler und irreversibler Weg von A zu B

Den Satz von Clausius können wir anschaulicher formulieren, indem wir die zwei möglichen Wege von A zu B in Abbildung 4.10 betrachten. Weg I sei irreversibel und Weg II sei reversibel. Nach dem Satz von Clausius gilt dann

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{\text{I}} \frac{\delta Q}{T} - \int_{\text{II}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Weil Weg II reversibel ist, können wir schreiben: mit Gl. (4.23)

$$\int_{\text{I}} \frac{\delta Q}{T} \leq \int_{\text{II}} \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_O^B \frac{\delta Q}{T} - \int_O^A \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A).$$

Falls wir zusätzlich annehmen dass das System entlang Weg I isoliert sei, so gilt $\int_{\text{I}} \frac{\delta Q}{T} = 0$. Damit folgt dann

$$S(A) \leq S(B).$$

Das heißt, in abgeschlossenen Systemen nimmt die Entropie nicht ab. Gleichheit gilt genau dann, wenn der Prozess reversibel ist. Diese Konsequenz des zweiten Hauptsatzes erzeugt die ausgezeichnete Zeitrichtung, die wir typischerweise in der makroskopischen Welt beobachten. Die Aussage wurde von Clausius zusammengefasst in einem Merksatz: “Die Energie des Universums ist konstant; seine Entropie strebt einem Maximum zu”. Dabei soll bemerkt werden, dass es lokale Abweichungen gibt, zum Beispiel das Leben auf der Erde.

4.5 Dritter Hauptsatz

Bisher hatte die Entropie immer eine Eichfreiheit, die durch die Wahl des Referenzpunktes O festgelegt wurde. Mit dem Nernst’schen Postulat legen wir den Nullpunkt als Referenzpunkt fest

Nernst’sches Postulat: Die Entropieänderung in isothermen Prozessen verschwindet für $T \rightarrow 0$. Das heißt

$$\Delta S = 0 \text{ für } T \rightarrow 0.$$

Eine Abschwächung des Nernst’schen Postulats ist der dritte Hauptsatz der Thermodynamik.

Dritter Hauptsatz: Bei $T \rightarrow 0$ nimmt die Entropie einen konstanten, von anderen Systemparametern unabhängigen Wert an, der auf Null gesetzt wird. Genauer gesagt: die Entropiedichte $\frac{S(T)}{N}$ soll für $T \rightarrow 0$ und $N \rightarrow \infty$ verschwinden. Das heißt

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{S(T)}{N} = 0,$$

wohingegen $S(T > 0) > 0$. Die Entropie wächst also höchstens sublinear mit N .

Aus dem dritten Hauptsatz folgt direkt, dass $C_V \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$, da

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{C_V}{T}.$$

Damit ist dann

$$S(B) - S(A) = \int_A^B dT \frac{C_V}{T}.$$

Damit die Entropie bei $T = 0$ zu einem endlichen Wert konvergiert, muss C_V skalieren wie T^n mit $n \geq 1$. Für das Fermionengas (3.76) und für das Bosonengas (3.63) ist das auch der Fall. Mit effektiv klassischen Rechnungen haben wir aber für das ideale Gas $C_V = \frac{3}{2} N k_B \neq 0$ gefunden, und für das Phononengas $C_V = 3 N k_B \neq 0$. Aus dem dritten Hauptsatz folgt also, dass wir eine quantenmechanische Beschreibung brauchen.

In der statistischen Beschreibung hängt $S(T = 0)$ von der Entartung des Grundzustands g_0 ab. Die kanonische Dichtematrix ist

$$\begin{aligned} \rho_k &= \frac{\exp(-\beta H)}{\text{tr}[\exp(-\beta H)]} = \frac{\sum_n \exp(-\beta(E_n - E_0)) |n\rangle\langle n|}{\sum_n \exp(-\beta(E_n - E_0))} \\ &= \frac{\sum_{E_n=E_0} |n\rangle\langle n| + \sum_{E_n>E_0} \exp(-\beta(E_n - E_0)) |n\rangle\langle n|}{g_0 + \sum_{E_n>E_0} \exp(-\beta(E_n - E_0))}. \end{aligned}$$

Im Limit $T \rightarrow 0$ geht β gegen unendlich. Damit folgt dann

$$\rho_k \xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{1}{g_0} \sum_{E_n=E_0} |n\rangle\langle n|.$$

Die Entropie ist dann gegeben durch

$$S(T = 0) = -k_B \text{tr}[\rho_k \ln(\rho_k)] = k_B \ln(g_0).$$

Um den dritten Hauptsatz zu erfüllen, brauchen wir $g_0 = \text{poly}(N)$, was in der Praxis tatsächlich typischerweise auftritt, da kleine Störungen die Entartungen aufheben. Wenigstens in Theorie finden wir aber auch Systeme, die das nicht erfüllen, zum Beispiel das fragile Spin-Eis, welches bei $T \rightarrow 0$ eine Restentropie aufweist.

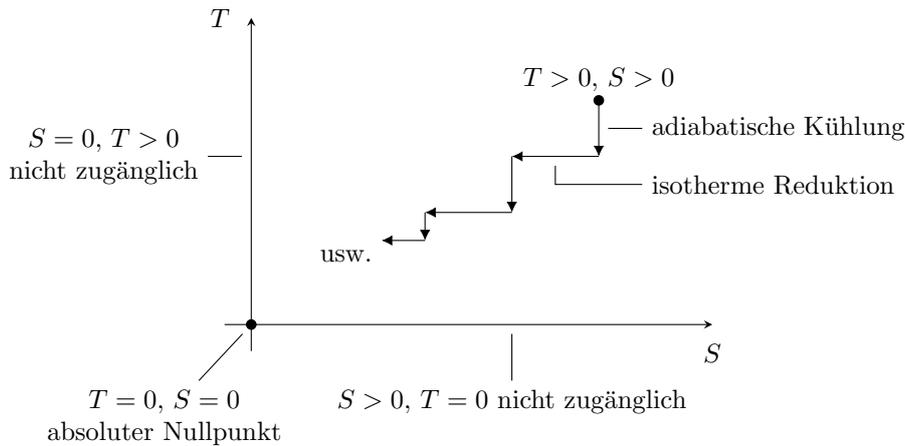


Abbildung 4.11: Die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts

Aus dem dritten Hauptsatz folgt auch die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts. Sobald T klein genug ist, gibt es kein Wärmebad mehr, um die Temperatur durch Wärmeabgabe weiter zu senken. Dann müssen wir das System adiabatisch, quasi-statisch kühlen ($dS = 0$)

und danach isotherm die Entropie verringern (isotherme Entropiereduktion $dT = 0$). Mit adiabatischen und isothermen Prozessen können wir beliebig nah an den absoluten Nullpunkt kommen. Da die Entropie bei $T = 0$ den von anderen Parametern unabhängigen Wert 0 hat, sind die beiden Achsen aber nicht zugänglich. Dadurch ist der absolute Nullpunkt weder direkt auf Adiabaten, noch direkt auf Isothermen erreichbar. Der Prozess der adiabatischen Kühlung ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Man hat bisher damit eine Kühlung bis in den niedrigen Pikokelvin-Bereich beobachtet. 2021 wurde ein BEC mit einer Temperatur von $T \approx 3,8 \cdot 10^{-11} \text{K}$ erzeugt¹.

4.6 Thermodynamische Potentiale

Bis jetzt haben wir einige thermodynamische Variablen definiert. Der Zustand des Systems wird durch den Druck p und das Volumen V festgelegt. Daraus können wir dann die Temperatur T , Energie E und Entropie S definieren. Die Energie E ist das erste Beispiel für ein sogenanntes **thermodynamisches Potential**.

Die Frage ist jetzt, welche Variablen für welche Systeme am natürlichsten sind. Für die Energie haben wir gefunden, dass die natürliche Wahl $E = E(S, V)$ ist, während andere Größen konstant gehalten werden. In diesen Variablen hat der erste Hauptsatz die Form

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

Für die Entropie ist $S = S(E, V)$ eine natürliche Form. Nach dem zweiten Hauptsatz wird dann die Entropie maximal bei fester Energie.

4.6.1 Freie Energie

Nun wollen wir uns anschauen, welche Größe natürlich ist für feste Temperatur (und festes Volumen). In Kapitel 1.3.3 haben wir mit mikroskopischer Betrachtung die **freie Energie** oder **Helmholtz freie Energie** gefunden. Analog definieren wir thermodynamisch

$$F = E - TS.$$

Um diese Definition zu motivieren, betrachten wir nochmal das System aus Abbildung 1.5. Mit der gleichen Überlegung wie damals nähern wir

$$\begin{aligned} S_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}) &= S_R(E_{\text{tot}} - E) + S(E) \\ &\approx S_R(E_{\text{tot}}) - \left. \frac{\partial S_R}{\partial E_{\text{tot}}} \right|_V E + S(E) \\ &= S_R(E_{\text{tot}}) - \frac{F}{T}. \end{aligned}$$

Weil S_{tot} nie abnimmt, kann F nie zunehmen. So wird ein System, in dem T und V fixiert sind und das zwei möglichen Gleichgewichtszustände besitzt, den Zustand minimaler freier Energie annehmen. Eine infinitesimale Änderung von F ergibt

$$dF = dE - T \cdot dS - S \cdot dT = -p \cdot dV - S \cdot dT. \quad (4.32)$$

Die freie Energie ist also eine Funktion von T und V , mit

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p.$$

Jetzt können wir auch verstehen, warum die Größe F "freie Energie" heißt, indem wir ein System entlang einer reversiblen Isotherme von Zustand A zum Zustand B betrachten. Die vom Systeme geleistete Arbeit ist dann

$$F(B) - F(A) = - \int_A^B p \, dV = -W.$$

Die freie Energie ist also ein Maß dafür, wie viel Energie bei endlicher Temperatur frei ist, um Arbeit zu verrichten.

¹C. Deppner, et al. "Collective-mode enhanced matter-wave optics", *Phys. Rev. Lett.* **127** (10) (2021)

Einschub: Legendre-Transformation

Die **Legendre-Transformierte** $g = \mathcal{L}(f)$ einer konvexen reellen Funktion $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ ist definiert als

$$g(u) = \min_x [f(x) - xu].$$

Für Funktionen mit einer weiteren Variable ist die Definition analog: $f(x, y)$ wird in $g = \mathcal{L}_{x \rightarrow u}(f)$ transformiert, wobei

$$g(u, y) = \min_x [f(x, y) - xu].$$

Falls $f(x, y)$ differenzierbar ist in x , können wir die Legendre-Transformierte mithilfe der neuen Variable $u = \frac{\partial f}{\partial x}$ bestimmen. Dann gilt

$$g(u, y) = f(x(u), y) - ux(u).$$

Die Variable $u(x)$ kann dabei bestimmt werden durch

$$\frac{\partial}{\partial x} [f(x, y) - xu] \stackrel{!}{=} 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial x} = u(x),$$

was nach $x(u)$ aufgelöst werden kann.

Die freie Energie entspricht einer Legendre-Transformation von der Energie $E(S, V)$ in Variable S nach Variable T

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{S \rightarrow T}(E(S, V)) &= E - \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V \cdot S \\ &= E(S(E, V), V) - T \cdot S(E, V) = F(T, V) \end{aligned}$$

In Aufgabe 4 von Übungsblatt 10 wird eine geometrische Interpretation der Legendre-Transformation besprochen.

4.6.2 Gibbs-Energie

Jetzt betrachten wir Systeme mit festem Druck, anstatt festem Volumen. Dabei soll nach wie vor auch die Temperatur fixiert sein. Dazu betrachten wir wieder ein System S in einem Wärmebad R .

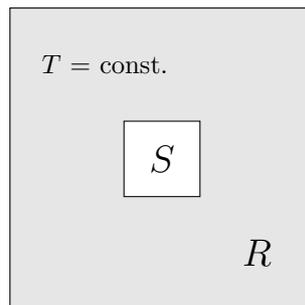


Abbildung 4.12: Ein System in einem Wärmebad

Das Volumen des Systems sei variabel, aber das Gesamtvolumen V_{tot} und die Temperatur T seien konstant. Wir berechnen die Entropie des gesamten Systems

$$\begin{aligned} S_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, V_{\text{tot}}) &= S_R(E_{\text{tot}} - E, V_{\text{tot}} - V) + S(E, V) \\ &\approx S_R(E_{\text{tot}}, V_{\text{tot}}) - \left. \frac{\partial S_R}{\partial E_{\text{tot}}} \right|_V E - \left. \frac{\partial S_R}{\partial V_{\text{tot}}} \right|_E V + S(E, V) \\ &= S_R(V_{\text{tot}}) - \frac{1}{T}(E + pV - TS) \\ &= S_R(V_{\text{tot}}) - \frac{1}{T}(F + pV). \end{aligned}$$

Nun können wir die **Gibbs-Energie** G , auch freie Enthalpie oder Gibbs freie Energie genannt, definieren

$$G = F + pV = E + pV - TS. \tag{4.33}$$

Eine kleine Variation von G ergibt mit Gleichung (4.32)

$$dG = dF + d(pV) = -S \cdot dT + V \cdot dp.$$

Die Gibbs-Energie ist also eine Funktion von T und p , mit

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V.$$

Werden der Druck p und die Temperatur T fixiert, so wird die Gibbs-Energie G minimal. Die Gibbs-Energie entspricht einer Legendre-Transformation von $F(T, V)$ in Variable V nach Variable p

$$\mathcal{L}_{V \rightarrow p}(F(T, V)) = G(T, p).$$

In der Chemie finden Reaktionen oft bei konstantem Druck statt. Deshalb nennen Chemiker häufig nicht F , sondern G "freie Energie".

4.6.3 Enthalpie

Wir können noch eine Kombination von Variablen betrachten: Systeme mit fester Energie und festem Druck. Eine Legendre-Transformation der Energie in der Variable V nach der Variable $-p$ ergibt die **Enthalpie** $H(S, p)$.

$$\mathcal{L}_{V \rightarrow -p}(E(S, V)) = E(S, V(E, S)) - (-p) \cdot V(E, S) = E + pV.$$

Das heißt, H wird minimal bei Systemen mit fester Energie und festem Druck. Es gilt

$$dH = dE + V \cdot dp + p \cdot dV$$

$$\stackrel{(4.24)}{=} T \cdot dS + V \cdot dp.$$

Damit folgen dann die Beziehungen

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p = T \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S = V.$$

Für uns sind E, F, G, H die wichtigsten thermodynamischen Potentiale. Deren Abhängigkeiten kann man sich auch mit dem **Guggenheim-Quadrat** merken. Die thermodynamischen Po-

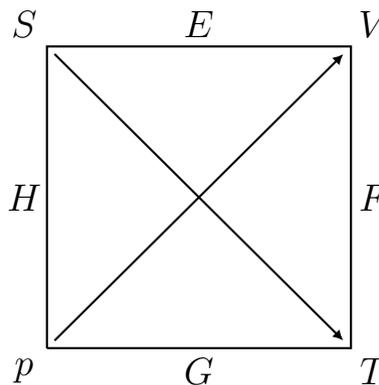


Abbildung 4.13: Das Guggenheim-Quadrat

tentiale an den Kantenmitten werden mit den Zustandsgrößen an den Ecken des Quadrats verbunden. Die partiellen Ableitungen des Potentials nach einer Variable stehen gegenüber der Variablen. Dabei ergibt sich ein Minus-Zeichen, wenn man gegen die Pfeilrichtung läuft. So ist

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V = T.$$

4.6.4 Großkanonisches Potential

Bis jetzt haben wir die N -Abhängigkeit der thermodynamischen Potentiale ignoriert, das heißt, wir haben die Anzahl von Teilchen konstant gehalten. Falls N variiert wird, so hängen E , F , G und H implizit von N ab. Für die Variation dN ergibt sich dann ein zusätzlicher Term $\mu \cdot dN$, mit dem chemischen Potential μ . Variationen der thermodynamischen Potentiale ergeben sich dann zu

$$dE = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dN \tag{4.34}$$

$$\begin{aligned} dF &= -S \cdot dT - p \cdot dV + \mu \cdot dN \\ dG &= -S \cdot dT + V \cdot dp + \mu \cdot dN \\ dH &= T \cdot dS + V \cdot dp + \mu \cdot dN. \end{aligned} \tag{4.35}$$

Die Gibbs-Energie hat eine einfache N -Abhängigkeit. Aus Gleichung (4.33) können wir folgern, dass G eine extensive Größe ist. Da N die einzige extensive Variable von G ist, muss

$$G(p, T, \lambda N) = \lambda G(p, T, N) \quad \Rightarrow \quad G \propto N$$

gelten. Mit Gleichung (4.35) folgt dann, dass

$$G(p, T, N) = N \cdot \mu(p, T). \tag{4.36}$$

Nun fragen wir uns, welche Größe natürlich bei fester Temperatur und festem chemischen Potential ist, da bisher immer N implizit konstant gehalten wurde. Dazu berechnen wir die Legendre-Transformierte von $F(T, V, N)$ in Variable N nach Variable μ :

$$\mathcal{L}_{N \rightarrow \mu}(F(T, V, N)) = F(T, V, N(F, V, T)) - \mu N(F, V, T) = F - \mu N.$$

Damit erhalten wir das **großkanonische Potential**

$$\Phi = E - TS - \mu N.$$

Eine Variation des großkanonischen Potentials ergibt

$$\begin{aligned} d\Phi &= dE - S \cdot dT - T \cdot dS - N \cdot d\mu - \mu \cdot dN \\ &\stackrel{(4.34)}{=} -S \cdot dT - p \cdot dV - N \cdot d\mu. \end{aligned}$$

Damit folgen die Beziehungen

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{V, \mu} = -S, \quad \left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu} = -p, \quad \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T, V} = -N.$$

Es ist möglich, weitere Größen mit anderen Variablen zu bestimmen, aber E , F , G , H und Φ sind die gebräuchlichsten.

Zusammenfassung der thermodynamischen Potentiale:

Thermodynamisches Potential	kanonische Variablen	Extremalbedingung
S	E, V, N	maximal
E	S, V, N	minimal
$F = E - TS$	T, V, N	minimal
$G = F + pV$	T, p, N	minimal
$H = E + pV$	S, p, N	minimal
$\Phi = F - \mu N$	T, V, μ	minimal

Für konkrete Systeme kann man natürlich auch via der statistischen Physik mikroskopisch rechnen. Bemerke aber, dass wir alle obigen Funktionen rein thermodynamisch hergeleitet haben.

4.6.5 Maxwell-Relationen

Wir betrachten noch einmal die Energie $E(S, V, N)$ mit

$$\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} = T, \quad \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} = -p, \quad \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{V,S} = \mu.$$

Nach dem Satz von Schwarz gilt für hinreichend stetig differenzierbare Funktionen folgender Zusammenhang für die zweite partielle Ableitung

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right|_N = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right|_N.$$

Führen wir jeweils die erste Ableitung aus, so erhalten wir

$$-\left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S,N}.$$

Dieses Resultat ist mathematisch einfach, aber physikalisch nicht-trivial. Allgemein heißen solche Identitäten **Maxwell-Relationen**. Für die freie Energie, Gibbs-Energie und Enthalpie erhalten wir entsprechend

$$\begin{aligned} F(T, V, N) : \quad & \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N} \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{T,N} = - \left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{T,V} \\ G(T, p, N) : \quad & \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T,N} = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,N} \\ H(S, p, N) : \quad & \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{S,N} = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_{p,N}, \quad \text{etc.} \end{aligned}$$

Es gibt einige Merkgeln für die Maxwell-Relationen. Wir teilen die Variablen in zwei Gruppen ein:

Gruppe I: S, p, N : die Variablen von H , und

Gruppe II: T, V, μ : die konjugierten Variablen von Gruppe I.

In den Maxwell-Relationen stehen konjugierte Variablen immer diagonal zueinander. Die Variable, nach der auf der anderen Seite abgeleitet wird, wird konstant gehalten. So erhält man zum Beispiel

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V.$$

Zusätzlich soll irgendeine Variable des nicht benutzten konjugierten Paares auf beiden Seiten konstant gehalten werden. Es tritt ein relatives Minus-Zeichen auf, wenn zwei Variablen aus unterschiedlichen Gruppen im Zähler stehen. Diese Merkgeln können anhand der obigen Beispiele betrachtet werden.

In Aufgabe 3 von Übungsblatt 3 wurde bewiesen, dass

$$\left. \frac{\partial X}{\partial Y} \right|_{Z,f} \cdot \left. \frac{\partial Y}{\partial Z} \right|_{X,f} \cdot \left. \frac{\partial Z}{\partial X} \right|_{Y,f} = -1 \quad \text{für } f(X, Y, Z) \text{ konstant.} \quad (4.37)$$

Damit folgen Identitäten wie

$$\left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} \cdot \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{N,V},$$

was konsistent ist mit

$$\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} \quad \text{und} \quad \mu = -T \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} \quad \text{etc.}$$

4.6.6 Antwortgrößen

Die Antwort eines thermodynamischen Systems auf Änderung der äußeren Bedingungen wird durch **Antwortgrößen** bestimmt. Sie beschreiben die Änderung von extensiven Größen des Systems, wenn gegebene intensive Parameter variiert werden. Die Antwortgrößen sind alle intensiv und damit Materialeigenschaften. Beispiele für experimentell zugängliche Materialeigenschaften sind die **Wärmekapazitäten**

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,N} \quad \text{und} \quad C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p,N} = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p,N}.$$

Mithilfe der Maxwell-Relation

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N}$$

folgt, dass

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_{T,N} = T \left. \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \right|_N = T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_{V,N}.$$

Analog folgt auch

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial V} \right|_{T,N} = -T \left. \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right|_{p,N}.$$

Andere Antwortgrößen sind

$$\begin{aligned} \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T,N} && \text{isotherme Kompressibilität,} \\ \kappa_S &= -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{S,N} && \text{adiabatische Kompressibilität,} \\ \alpha &= \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,N} && \text{Ausdehnungskoeffizient,} \\ \beta &= \frac{1}{p} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N} && \text{Spannungskoeffizient.} \end{aligned}$$

Zwischen diesen Größen gibt es Abhängigkeiten; zum Beispiel gilt

$$\beta = \frac{\alpha}{p\kappa_T}.$$

In den Übungen wird gezeigt, dass

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,N} \cdot \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N} \\ &= \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \geq 0 \end{aligned}$$

und

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}, \quad \text{da} \quad \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{S,N} = \frac{C_p}{C_V} \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T,N}.$$

Wir betrachten als Beispiel das ideale Gas mit

$$pV = Nk_B T \quad \text{und} \quad E = \frac{3}{2} Nk_B T.$$

Damit können wir die Wärmekapazitäten bestimmen

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{3}{2} Nk_B$$

und

$$\begin{aligned} C_p &= \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p,N} \\ &= \left. \frac{\partial}{\partial T} (E + pV) \right|_{p,N} \\ &= \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} N k_B T + N k_B T \right) \right|_{p,N} \\ &= \frac{5}{2} N k_B. \end{aligned}$$

Das heißt,

$$C_p - C_V = N k_B > 0.$$

Dieses Resultat können wir intuitiv verstehen. Halten wir V konstant, so wird die gesamte Wärme für eine Temperaturerhöhung verwendet. Bei festem Druck geht ein Teil der Wärme durch die Expansion des Systems verloren. Jetzt können wir auch die Adiabatangleichung herleiten

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{S,N} = \frac{C_p}{C_V} \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T,N} = -\frac{5}{3} \frac{p}{V}.$$

Integration ergibt

$$\ln(p) = -\frac{5}{3} \ln(V) \quad \Rightarrow \quad pV^{5/3} = \text{konst.}$$

Mithilfe der Antwortgrößen können wir eine Entropieänderung als Messgröße ausdrücken

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa_T} dV \quad (4.38)$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \alpha V \cdot dp. \quad (4.39)$$

4.7 Mehrstoffsysteme

Im Folgenden betrachten wir thermodynamische Systeme, die aus mehreren verschiedenen Stoffen bestehen, sogenannte **Mischungen**. Zunächst lassen wir noch keine chemischen Reaktionen zwischen den Stoffen zu.

4.7.1 Mischungen

Neben der Energie E und dem Volumen V werden Mischungen von r Stoffen durch den Teilchenzahlvektor $\vec{N} = (N_1, \dots, N_r)$ und den dazugehörigen Vektor von chemischen Potentials $\vec{\mu} = (\mu_1, \dots, \mu_r)$ beschrieben. Die Entropie ist dann gegeben durch $S(E, V, \vec{N})$ und erfüllt

$$dS = \frac{1}{T} \left(dE + p \cdot dV - \underbrace{\sum_{i=1}^r \mu_i dN_i}_{=\vec{\mu} \cdot d\vec{N}} \right).$$

Um die Entropie zu berechnen, betrachten wir den reversiblen Prozess der adiabatischen Entmischung von zwei Stoffen.

Die Behälter haben halbdurchlässige Wänden, die durch eine gestrichelte Linie dargestellt sind. Im Allgemeinen muss für das Auseinanderziehen der Behälter – das Entmischen – die Arbeit δW aufgewendet werden. Die totale Entropie in Abbildung 4.14b ist gegeben durch

$$S(E, V, N_1, N_2) = S_1(E_1, V, N_1) + S_2(E_2, V, N_2), \quad (4.40)$$

wobei

$$E = E_1 + E_2 + \delta W \quad (4.41)$$

und

$$T_1(E_1, V, N_1) = T_2(E_2, V, N_2) = \tilde{T}. \quad (4.42)$$

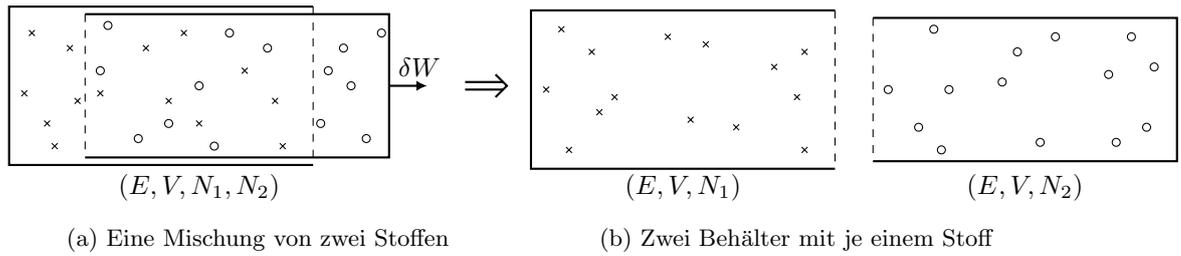


Abbildung 4.14: Reversibles Entmischen

Im Spezialfall einer **idealen Mischung** gilt $\delta W = 0$. Mikroskopisch heißt das, dass die Teilchen nicht miteinander wechselwirken. Dann gilt

$$S(E, V, \vec{N}) = \sum_{i=1}^r S_i(E_i, V, N_i), \quad E = \sum_{i=1}^r E_i, \quad T_i = \tilde{T} \quad \forall i = 1, \dots, r.$$

Die Thermodynamik wird also vollständig beschrieben durch die der einzelnen Komponenten. Die ideale adiabatische Entmischung verläuft isotherm, das heißt für die Temperatur gilt

$$T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, \vec{N}} = \sum_{i=1}^r \left. \frac{E_i}{S_i} \right|_{V, N_i} \cdot \left. \frac{\partial S_i}{\partial S} \right|_{V, \vec{N}} \stackrel{(4.42)}{=} \tilde{T} \sum_{i=1}^r \left. \frac{\partial S_i}{\partial S} \right|_{V, \vec{N}} = \tilde{T}.$$

Da die Temperatur T konstant ist, ist das natürliche thermodynamische Potential die freie Energie

$$F(T, V, \vec{N}) = E - TS \stackrel{(4.40), (4.41)}{=} \sum_{i=1}^r F_i(T, V, N_i). \quad (4.43)$$

Damit folgt die Additivität der Partialdrücke

$$p(T, V, \vec{N}) = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, \vec{N}} = - \sum_{i=1}^r \left. \frac{\partial F_i}{\partial V} \right|_{T, N_i} = \sum_{i=1}^r p_i(T, V, N_i)$$

und die Tatsache, dass das chemische Potential gleich ist wie bei dem reinen Stoff

$$\mu_i(T, V, \vec{N}) = \left. \frac{\partial F}{\partial N_i} \right|_{T, V, N_j \neq N_i} = \left. \frac{\partial F_i}{\partial N_i} \right|_{T, V} = \mu_i^0(T, V).$$

Als Beispiel betrachten wir eine Mischung idealer Gasen, für die gilt:

$$p_i V = N_i k_B T \quad \text{mit} \quad i = 1, \dots, r. \quad (4.44)$$

Die Additivität der Partialdrücke, auch bekannt als **Dalton-Gesetz**, besagt, dass

$$p = \sum_{i=1}^r \frac{N_i k_B T}{V} = \frac{N k_B T}{V}, \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^r N_i = N.$$

Die totale Entropie ist gegeben durch

$$S(T, V, \vec{N}) = \sum_{i=1}^r S_i(T, V, N_i)$$

wobei

$$dS_i \stackrel{(4.38), (4.44)}{=} \frac{C_V^i}{T} dT + \frac{N_i k_B}{V} dV.$$

Integrieren wir die Gleichung, so erhalten wir

$$S_i(T, V, N_i) = C_V^i \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + N_i k_B \ln \left(\frac{V}{V_0} \right). \quad (4.45)$$

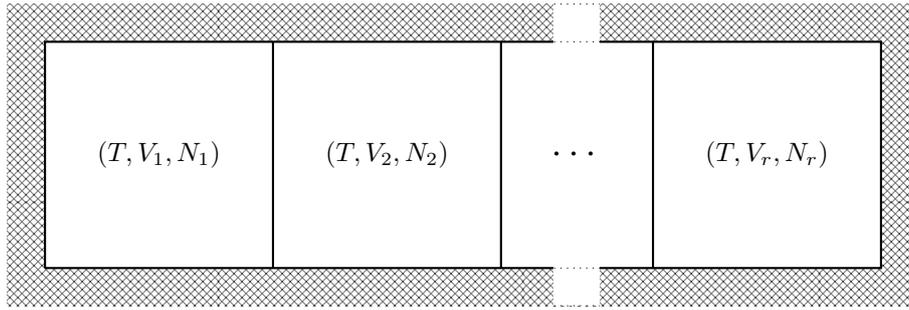


Abbildung 4.15: Interdiffusion

Wir betrachten die r von Wänden getrennten Volumina in Abbildung 4.15 und wollen uns anschauen, was passiert, wenn wir die Wänden wegnehmen. S_0 sei die Anfangsentropie und S die Entropie, nachdem die Gase vermischt sind. Es gilt

$$S_0 = \sum_{i=1}^r S_i(T, V_i, N_i), \quad V_i = \frac{N_i k_B T}{p}, \quad (p_i = p, T_i = T) \quad \forall i = 1, \dots, r.$$

Die Entropie der vermischten Gasen ist gegeben durch

$$S = \sum_{i=1}^r S_i(T, V, N_i), \quad \text{wobei} \quad V = \sum_{i=1}^r V_i.$$

Die Interdiffusion führt zu einer Entropieerhöhung: die sogenannte **Mischentropie**. Sie ist gegeben als

$$\begin{aligned} S_M = S - S_0 &= \sum_{i=1}^r (S_i(T, V, N_i) - S_i(T, V_i, N_i)) \\ &\stackrel{(4.45)}{=} k_B \sum_{i=1}^r N_i \ln \left(\frac{V}{V_i} \right) \\ &= k_B \sum_{i=1}^r N_i \ln \left(\frac{N}{N_i} \right) \geq 0. \end{aligned}$$

Damit ist die Mischung der Gase irreversibel: es wird nie eine spontane Entmischung stattfinden. Das natürliche thermodynamische Potential ist die Gibbs-Energie, da der Prozess der Interdiffusion bei konstantem Druck und konstanter Temperatur durchgeführt wird. Es gilt

$$\begin{aligned} G(T, p, \vec{N}) &= E - TS + pV \\ &= E - TS_0 + pV - TS_M \\ &= \sum_{i=1}^r (E_i(T, V_i, N_i) - TS_i(T, V_i, N_i) + pV_i) + k_B T \sum_{i=1}^r N_i \ln \left(\frac{N_i}{N} \right) \\ &= \sum_{i=1}^r G_i(T, p, N_i) - TS_M. \end{aligned} \tag{4.46}$$

Es tritt also eine Absenkung der Gibbs-Energie auf aufgrund der Mischung.

Das **Gibbs-Paradoxon** bezieht sich auf die scheinbare Inkonsistenz bei der Berechnung der Mischentropie. Wir betrachten dazu wieder ein System wie in Abbildung 4.15, aber mit nur zwei Behältern. Wenn in den zwei Behältern identische Gase vorhanden sind, und die Trennwand geöffnet wird, würde die klassische Statistik vorhersagen, dass die Entropie der Mischung höher ist als die Summe der Entropien der Einzelgase. Wird dann die Trennwand wieder geschlossen, so verringert sich die Entropie wieder: der zweite Hauptsatz wird verletzt. Quantenmechanische Ansätze lösen dieses Paradoxon, indem sie die Ununterscheidbarkeit der Teilchen berücksichtigen. Deswegen wurde in Kapitel 2.1 der Vorfaktor $(N!)^{-1}$ eingeführt.

4.7.2 Lösungen

Eine **Lösung** ist ein Spezialfall einer Mischung, bei dem das System fast nur aus einem sogenannten **Lösungsmittel** besteht. Das Lösungsmittel bezeichnen wir als Stoff 0. Die restlichen Stoffe $i = 1, 2, \dots$ sind die **gelösten Stoffe**. Zur Beschreibung der Lösung führen wir die **Konzentrationen**

$$c_i = \frac{N_i}{N} \ll 1, \quad i = 1, 2, \dots$$

ein, mit $c_0 \approx 1$. Das chemische Potential des Lösungsmittels ist gegeben als

$$\begin{aligned} \mu_0(T, p, c_1, \dots) &= \left. \frac{\partial G}{\partial N_0} \right|_{T, p, N_i \neq N_0} \\ &\stackrel{(4.46)}{=} \left. \frac{\partial G_0}{\partial N_0} \right|_{T, p} + k_B T \ln(c_0) \\ &= \mu_0^0(T, p) - k_B T \sum_{i \geq 1} c_i. \end{aligned} \tag{4.47}$$

Dabei haben wir die Näherung

$$\ln(c_0) = \ln \left(1 - \sum_{i \geq 1} c_i \right) \approx - \sum_{i \geq 1} c_i$$

und die Beziehung

$$d \left(\sum_i N_i \ln \left(\frac{N_i}{N} \right) \right) = \sum_i \ln(c_i) dN_i + \underbrace{\sum_i dN_i - \frac{\sum_i N_i}{N} dN}_{=0}$$

verwendet. Die chemischen Potentiale der gelösten Stoffe ergeben sich zu

$$\mu_i(T, p, c_1, \dots) = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{T, p, N_j \neq N_i} = \mu_i^0(T, p) + k_B T \ln(c_i). \tag{4.48}$$

In Systemen, in denen die gelösten Stoffe durch eine semipermeable Membran eingeschlossen werden, aber das Lösungsmittel sich frei verteilen kann, tritt der **osmotische Druck** auf.

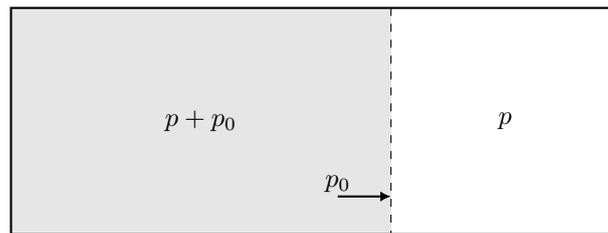


Abbildung 4.16: Osmotischer Druck

Im Gleichgewicht muss das chemische Potential links und rechts von der Membran gleich sein. Es gilt also

$$\mu_0(T, p + p_0, \vec{c}) = \mu_0(T, p, 0) = \mu_0^0(T, p).$$

Mit Gleichung (4.47) folgt dann

$$\mu_0^0(T, p + p_0) - \mu_0^0(T, p) = k_B T \sum_i c_i.$$

Unter der Annahme $p_0 \ll p$ können wir die linke Seite linearisieren und erhalten

$$\begin{aligned} \mu_0^0(T, p + p_0) - \mu_0^0(T, p) &\approx \left. \frac{\partial \mu_0^0}{\partial p} \right|_{T, N} \cdot p_0 \\ &\stackrel{(4.36)}{=} \frac{1}{N_0} \left. \frac{\partial G_0}{\partial p} \right|_{T, N} \cdot p_0 \\ &= p_0 \frac{V_0}{N_0} \approx p_0 \frac{V}{N}. \end{aligned}$$

Dabei haben wir die Näherungen $V_0 \approx V$ und $N_0 \approx N$ verwendet. Jetzt folgt für den osmotischen Druck

$$p_0 = \frac{k_B T}{V} \sum_i N c_i.$$

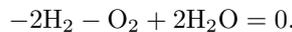
Die gelösten Stoffe üben also den gleichen Druck aus, wie sie als ideales Gas bei derselben Temperatur T tun würden.

4.7.3 Chemisches Gleichgewicht

Nun erlauben wir die Umwandlung von Stoffen mittels **chemischer Reaktionen**. Das heißt, die Teilchenzahl bleibt nicht erhalten. Zum Beispiel sind N_C und N_O nicht mehr konstant, falls wir die Reaktion $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ erlauben. Allgemein können wir für r verschiedene Stoffe S_i und s mögliche chemische Reaktionen schreiben:

$$\sum_{i=1}^r \nu_i^k S_i = 0 \quad \text{für } k = 1, \dots, s.$$

Dabei haben wir die **stöchiometrischen Koeffizienten** $\nu_i^k \in \mathbb{Z}$ verwendet. Für die Reaktion $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ ist zum Beispiel $\nu_{H_2} = -2$, $\nu_{O_2} = -1$ und $\nu_{H_2O} = 2$. Die stöchiometrische Gleichung ergibt sich damit zu



Für **Edukte** gilt $\nu_i^k < 0$ und für **Produkte** gilt $\nu_i^k > 0$. Die Teilchenzahländerungen durch chemische Umwandlungen können geschrieben werden als

$$dN_i = \sum_{k=1}^s \nu_i^k d\lambda_k$$

mit den Umsatzvariablen $d\lambda_k$, welche quantifizieren wie häufig die Reaktion k stattfindet. Mit dem Anfangszustand $\vec{N}_0 = (N_1^0, \dots, N_r^0)$ ergibt die Ausführung der s Reaktionen die Teilchenzahlen

$$N_i = N_i^0 + \sum_{k=1}^s \nu_i^k \lambda_k.$$

Diese Teilchenzahlen bilden eine s -dimensionale Ebene auf der sich das chemische Gleichgewicht einstellt. Da bei chemischen Reaktionen typischerweise der Druck p und die Temperatur T konstant sind, ist die Gibbs-Energie das natürliche thermodynamische Potential. Im Gleichgewicht ist G also minimal. Somit sind im Gleichgewicht nur Zustände mit

$$0 = dG \Big|_{T, p} = \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i$$

stöchiometrisch zugelassen, wobei

$$dN_i = \sum_{k=1}^s \nu_i^k d\lambda_k.$$

Wir haben dafür benutzt, dass $dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i$ gilt und $dp = dV = 0$ für konstanten Druck und konstantes Volumen sind. Für $s = 1$ gilt damit die Gleichgewichtsbedingung

$$\sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i d\lambda = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i = 0.$$

Für ideale Gase haben wir nach Gleichung (4.48)

$$\mu_i(T, p, \vec{c}) = \mu_i^0(T, p) + k_B T \ln(c_i)$$

und damit für $s = 1$ die Gleichung

$$0 = \sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i(T, p, \vec{c}) = \sum_{i=1}^r \nu_i (\mu_i^0(T, p) + k_B T \ln(c_i)).$$

Somit erhalten wir das **Massenwirkungsgesetz**

$$\prod_{i=1}^r c_i^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i^0(T, p)\right) = K(T, p),$$

mit der sogenannten **Massenwirkungskonstante** $K(T, p)$, welche nur von T und p abhängt, also insbesondere nicht von den Konzentrationen c_i .

Die Knallgasreaktion $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ hat zum Beispiel

$$K = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^2}{c_{\text{H}_2}^2 c_{\text{O}_2}} \approx 10^{83}$$

unter Normalbedingungen. Das bedeutet, dass das Gleichgewicht vollständig auf der Produktseite liegt: die Rückreaktion der Elektrolyse findet nicht spontan statt und braucht die Zugabe von zusätzlicher Energie.

Für die Dissoziation von Wasser, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, gilt bei Normalbedingungen $K \approx 10^{-14}$. Zusätzlich gilt aufgrund der elektrischen Neutralität $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-}$. Damit folgt

$$K = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{c_{\text{H}^+}^2}{1 - 2c_{\text{H}^+}} \approx c_{\text{H}^+}^2 \quad \Rightarrow \quad c_{\text{H}^+} \approx 10^{-7}.$$

Der pH-Wert von reinem Wasser ergibt sich damit zu

$$\text{pH} = -\log_{10}(c_{\text{H}^+}) \approx 7.$$

4.8 Phasenübergänge

Ein **Phasenübergang** ist eine abrupte, unstetige Änderung der Eigenschaften eines thermodynamischen Systems. Ein Beispiel für einen solchen Phasenübergang haben wir schon kennengelernt: die Bose-Einstein-Kondensation. Beim Bose-Einstein-Kondensat lag die Unstetigkeit in der Wärmekapazität bei der kritischen Temperatur T_c .

4.8.1 Phasendiagramme

Verschiedene Komponenten eines thermodynamischen Systems können in unterschiedlichen Erscheinungsformen vorliegen, die man **Phasen** nennt. Wir betrachten zunächst ein ein-komponentiges System aus Wasser, dessen Phasendiagramm in der (p, T) -Ebene in Abbildung 4.17 dargestellt ist.

Die verschiedenen Phasen werden von **Phasengrenzkurven** abgegrenzt. Entlang dieser Phasengrenzkurven koexistieren zwei Phasen, die feste und flüssige Phase entlang der Schmelzkurve, die flüssige und gasförmige Phase entlang der Verdampfungskurve und die feste und gasförmige Phase entlang der Sublimationskurve. Am Tripelpunkt existieren sogar alle drei Phasen gleichzeitig. In den Bereichen der **Phasenkoexistenz** ist das System

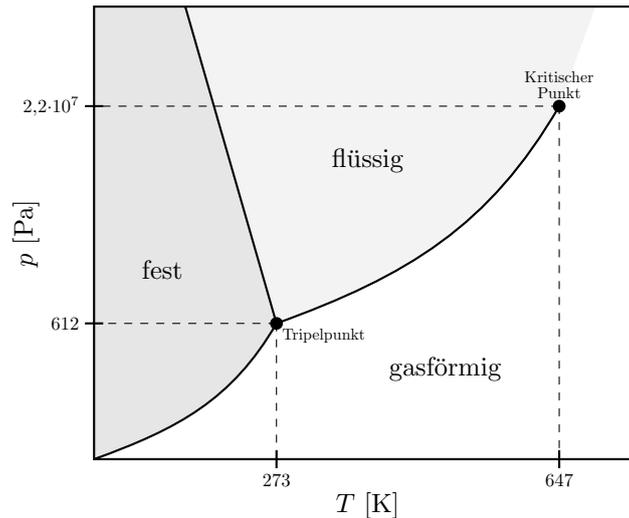


Abbildung 4.17: Phasendiagramm von Wasser

inhomogen. Die Wärme, die zur Überführung einer Substanz zwischen Zuständen nötig ist, wird **latente Wärme** genannt.

Oberhalb eines sogenannten kritischen Punktes kann man bei Wasser die flüssige Phase nicht mehr von der gasförmigen Phase unterscheiden.

Nun wollen wir uns die Regeln für mögliche Phasenkoexistenzen von Mehrkomponentensystemen anschauen, wobei wir keine chemischen Reaktionen erlauben. Nach unseren Überlegungen aus Kapitel 4.7 folgt für das chemische Gleichgewicht:

- Die Temperatur T und der Druck p sind für alle Komponenten in allen Phasen gleich.
- Das chemische Potential μ jeder Komponente ist in allen Phasen gleich.

Sei $\mu_k^{(q)}$ das chemische Potential von Komponente k in Phase q . Dann erhalten wir folgendes Gleichungssystem, wobei r die Anzahl von Stoffen und n die Anzahl von Phasen darstellt

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(n)} \\ \vdots \\ \mu_r^{(1)} = \mu_r^{(2)} = \dots = \mu_r^{(n)} \end{array} \right\} \triangleq r(n-1) \text{ Bedingungen}$$

Wir nehmen zunächst an, dass jede Komponente in jeder Phase vorkommt. Sei $c_k^{(q)}$ der relative Anteil von Teilchen der Komponente k an allen Teilchen in Phase q . Das heißt

$$c_k^{(q)} = \frac{N_k^{(q)}}{N^{(q)}}, \quad \text{mit } N^{(q)} = \sum_{k=1}^r N_k^{(q)} \quad \text{für } q = 1, \dots, n.$$

wobei $N^{(q)}$ die Gesamtzahl der Teilchen in Phase q ist.

Somit erhalten wir

$$\sum_{k=1}^r c_k^{(q)} = 1, \quad q = 1, \dots, n.$$

Das gilt für jede Phase q und liefert uns n weitere Bedingungen. Die chemischen Potentiale hängen also von T , p und \vec{c} ab. Somit gibt es insgesamt $2 + nr$ Variablen und $n + r(n - 1)$ Bedingungen für die Funktionen

$$\mu_k^{(q)} = \mu_k^{(q)}(T, p, \{c_{k'}^{(q)}\}).$$

Die Anzahl der frei wählbaren Parameter ergibt sich dann, indem wir die Anzahl der Bedingungen von der Anzahl der Variablen subtrahieren

$$f = 2 + nr - (n + r(n - 1)) = 2 + r - n.$$

Dieses Resultat ist bekannt als **Gibbs'sche Phasenregel**. Auch wenn nicht alle Komponenten in allen Phasen auftreten, ist die Gibbs'sche Phasenregel gültig. Tritt nämlich die Komponente k nicht auf in Phase q , so fällt die Bedingung an $\mu_k^{(q)}$ weg. Dann ist aber $c_k^{(q)}$ ebenso nicht mehr frei wählbar, wodurch f konstant bleibt.

Zur Veranschaulichung betrachten wir ein einkomponentiges System, das heißt $r = 1$. Tritt nur eine Phase auf ($n = 1$), so ist $f = 2$ – wir können p und T frei wählen. Befinden wir uns auf einer Phasengrenzkurve, das heißt $n = 2$, so ist $f = 1$. Der Druck wird eine Funktion der Temperatur (oder andersherum). Bei $n = 3$ bleiben uns keine freien Parameter übrig ($f = 0$) und das System befindet sich im fixen Tripelpunkt.

4.8.2 Van-der-Waals-Gleichung

Im Kapitel 2.5.2 haben wir unter gewissen mikroskopischen Annahmen die Van-der-Waals-Gleichung hergeleitet

$$p_{\text{vdW}} = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (4.49)$$

mit

$$v = \frac{V}{N}, \quad a = \frac{2\pi q_0^3 U_0}{3}, \quad b = \frac{2\pi q_0^3}{3} \quad (4.50)$$

wobei q_0 die Größe der einzelnen Teilchen beschreibt. Der Kohäsionsparameter a beschreibt die attraktive Wechselwirkung zwischen Teilchen und das Kovolumen b die effektive Größe der Teilchen im Hartschalenmodell.

Im Folgenden werden wir die Van-der-Waals-Gleichung verwenden, um Aussagen über Phasenübergänge zu machen. Dass die Van-der-Waals-Gleichung dazu geeignet ist, ist erstmal überraschend. Bei der ursprünglichen Herleitung in Kapitel 2.5.2 haben wir nämlich klassisch gerechnet und eine Virialentwicklung für niedrige Dichten $v \gg b$ gemacht. Trotzdem werden wir feststellen, dass wir mit diesem Ansatz viele der qualitativen Eigenschaften des Phasenübergangs erfassen können.

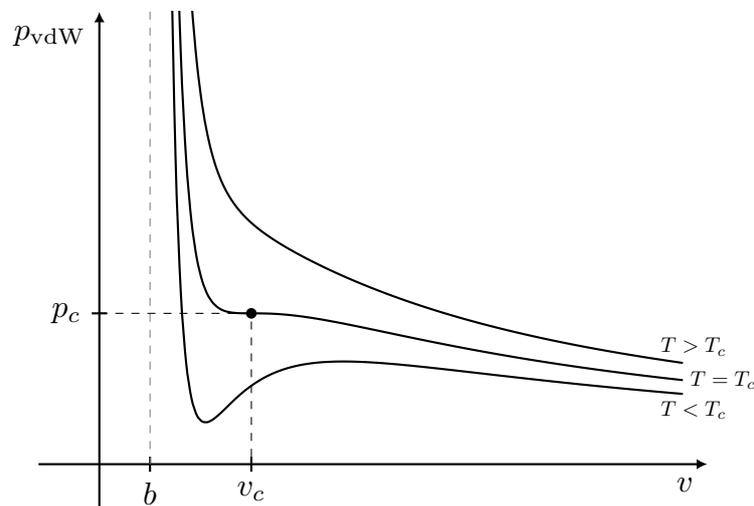


Abbildung 4.18: Van-der-Waals-Isothermen

In Abbildung 4.18 sind drei Isothermen der Van-der-Waals-Gleichung in einem (p, V) -Diagramm gezeichnet. Für $T > T_c$ ist $k_B T / (v - b) \gg a/v^2$. Die Isotherme fällt monoton ab, ähnlich wie bei einem idealen Gas. Bemerke, dass v nicht kleiner als b werden darf, da die Teilchen im Hartschalenmodell nicht beliebig dicht gepackt werden können. Für $T < T_c$ ist $k_B T \sim a/v$: die Isotherme entwickelt eine S-Schleife. Zwischen den beiden Temperaturen findet ein kontinuierlicher Übergang von der S-Schleife zum monotonen Abfall statt. Bei der

kritischen Temperatur T_c hat die Isotherme einen Sattelpunkt: den **kritischen Punkt**, der durch die Gleichungen

$$\left. \frac{\partial p_{\text{vdW}}}{\partial v} \right|_{T_c, v_c} \stackrel{!}{=} 0 \stackrel{!}{=} \left. \frac{\partial^2 p_{\text{vdW}}}{\partial v^2} \right|_{T_c, v_c}$$

definiert wird. Wir können nun die Van-der-Waals-Gleichung aus Gleichung (4.49) explizit einsetzen

$$\left. \frac{\partial p_{\text{vdW}}}{\partial v} \right|_{T_c, v_c} = -\frac{k_B T_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.51)$$

$$\left. \frac{\partial^2 p_{\text{vdW}}}{\partial v^2} \right|_{T_c, v_c} = \frac{2k_B T_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} \stackrel{!}{=} 0. \quad (4.52)$$

Die Addition der Gleichungen (4.51) + $\frac{1}{2}(v_c - b) \cdot (4.52)$ ergibt

$$\frac{2a}{v_c^3} - \frac{3a}{(v_c - b)} v_c^4 = 0 \quad \Rightarrow \quad v_c = 3b$$

Setzen wir diesen Wert in Gleichung (4.51) ein, so erhalten wir

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b}$$

und damit

$$p_{\text{vdW}}(T_c, v_c) = p_c = \frac{a}{27b^2}.$$

a und b sind Materialkonstanten. Wir können sie gegeneinander wegekürzen und erhalten so das universelle Verhältnis

$$\frac{k_B T_c}{p_c v_c} = \frac{8}{3} = 2,\bar{6}.$$

Experimentelle Messungen dieser Konstante liefern Wert für $k_B T_c / p_c v_c$ im Bereich zwischen 3,0 und 3,5 – was als Erfolg des Modells gilt.

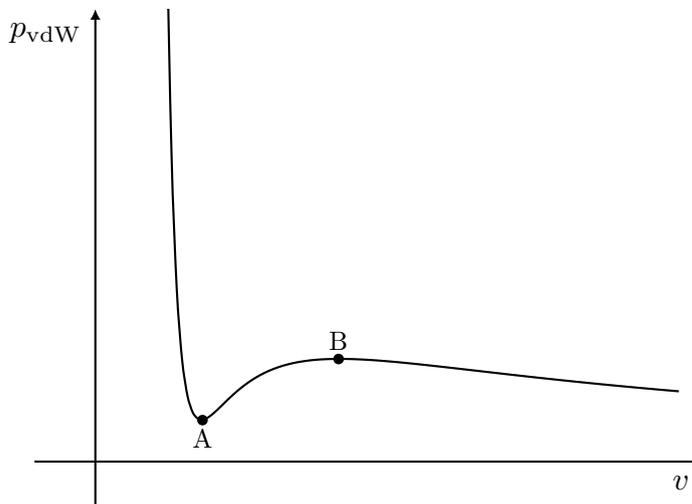


Abbildung 4.19: Isotherme mit $T < T_c$

Jetzt untersuchen wir den Fall $T < T_c$ genauer. Die zugehörige Isotherme ist dargestellt in Abbildung 4.19. Zwischen den Punkten A und B ist

$$\left. \frac{\partial v}{\partial p_{\text{vdW}}} \right|_T > 0 \quad \Rightarrow \quad \kappa_T = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial p_{\text{vdW}}}{\partial v} \right|_T < 0.$$

Das bedeutet, dass eine Expansion des Systems zu einer Erhöhung des Drucks führt, wohingegen eine Kompression zu einer Abnahme des Drucks führt. Eine kleine Perturbation würde

somit zu einer unkontrollierten Expansion oder Kompression führen. Dieser Zustand wäre sehr instabil und auch unphysikalisch. Im Bereich A-B müssen wir die Zustandsgleichung also abändern.

Rechts vom Punkt B ist die Teilchendichte v^{-1} klein, aber die Kompressibilität κ_T groß. Das sind genau die Eigenschaften eines Gases. Links vom Punkt A haben wir eine Flüssigkeit; dort ist die Teilchendichte sehr hoch und die Kompressibilität klein. Diese Beobachtung führt uns zu der Idee, dass im Zwischenbereich beide Phasen vorhanden sein müssen, und zwar im Gleichgewicht. Das heißt, T , p und μ müssen für Gas und Flüssigkeit gleich sein.

Aus der Bedingung

$$T_{\text{fl}} \stackrel{!}{=} T_{\text{g}}$$

folgt, dass wir bei der Koexistenz die flüssige und gasförmige Phase von der gleichen Isotherme mischen müssen. Die Bedingung an p definiert den **Koexistenzdruck**

$$p_{\text{fl}} \stackrel{!}{=} p_{\text{g}} =: p_{\text{koex}}.$$

Die Höhe des Koexistenzdrucks lässt sich mithilfe der Bedingung an μ bestimmen. Es gilt

$$\mu_{\text{vdW}}(T, v_{\text{fl}}) \stackrel{!}{=} \mu_{\text{vdW}}(T, v_{\text{g}}) = \mu_{\text{vdW}}(T, v_{\text{fl}}) + \int_{v_{\text{fl}}}^{v_{\text{g}}} dv \left. \frac{\partial \mu_{\text{vdW}}}{\partial v} \right|_T$$

mit $d\mu = \left. \frac{\partial \mu}{\partial v} \right|_T dv$. Damit folgt direkt

$$\int_{v_{\text{fl}}}^{v_{\text{g}}} dv \left. \frac{\partial \mu_{\text{vdW}}}{\partial v} \right|_T = 0. \quad (4.53)$$

Nach der Kettenregel gilt außerdem

$$\left. \frac{\partial \mu_{\text{vdW}}}{\partial v} \right|_T = \left. \frac{\partial \mu_{\text{vdW}}}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p_{\text{vdW}}}{\partial v} \right|_T = v \left. \frac{\partial p_{\text{vdW}}}{\partial v} \right|_T.$$

Dabei haben wir im zweiten Schritt verwendet, dass

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

und

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, N} = V. \quad (4.54)$$

Damit gilt dann wie behauptet

$$v = \frac{V}{N} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_T. \quad (4.55)$$

Wir setzen dieses Resultat in Gleichung (4.53) ein und erhalten mit einer partiellen Integration

$$0 \stackrel{!}{=} \int_{v_{\text{fl}}}^{v_{\text{g}}} dv v \left. \frac{\partial p_{\text{vdW}}}{\partial v} \right|_T = v p_{\text{vdW}}(v, T) \Big|_{v_{\text{fl}}}^{v_{\text{g}}} - \int_{v_{\text{fl}}}^{v_{\text{g}}} dv p_{\text{vdW}}(v, T).$$

Diese Gleichung können wir umstellen und erhalten so

$$\int_{v_{\text{fl}}}^{v_{\text{g}}} dv p_{\text{vdW}}(v, T) = (v_{\text{g}} - v_{\text{fl}}) p_{\text{koex}}.$$

Die resultierende Abänderung der Van-der-Waals-Zustandsgleichung heißt **Maxwell-Konstruktion**. Sie ist einfach grafisch zu interpretieren: die beiden schraffierten Flächen in Abbildung 4.20 müssen gleich groß sein.

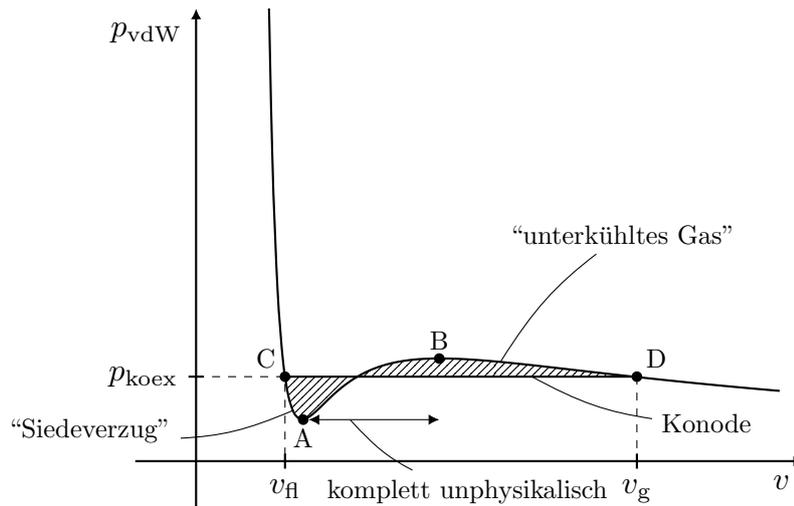


Abbildung 4.20: Maxwell-Konstruktion

Die Gerade zwischen den Punkten C und D heißt **Konode**. Sie beschreibt die Koexistenz von Flüssigkeit und Gas in verschiedenen Anteilen. Diese Koexistenz minimiert die freie Energie (ohne Beweis) und ist daher stabil. Die Zustände zwischen C und A und zwischen B und D sind aber nicht verboten, im Gegensatz zum instabilen Zustand zwischen A und B. Stattdessen sind sie **metastabil**, weil sie die freie Energie nicht minimieren. Drücken wir ein Gas sehr langsam zusammen, so erreichen wir tatsächlich den Bereich zwischen B und D. Diesen metastabilen Zustand nennen wir ein **unterkühltes Gas**. Kleine Störungen können dafür sorgen, dass das Gas abrupt auf die Konode zurückfällt. Analog ist der Bereich zwischen C und A auch erreichbar, indem wir eine Flüssigkeit langsam ausdehnen: ein **Siedeverzug**. Wieder können Schwankungen dafür sorgen, dass dieser metastabile Zustand schlagartig auf die Konode zurückfällt. Dieses Verhalten ist oft unerwünscht und kann gefährlich sein. In der Laborpraxis werden deshalb Siedeperlen oder einen Siedestab verwendet um den Siedeverzug zu vermeiden.

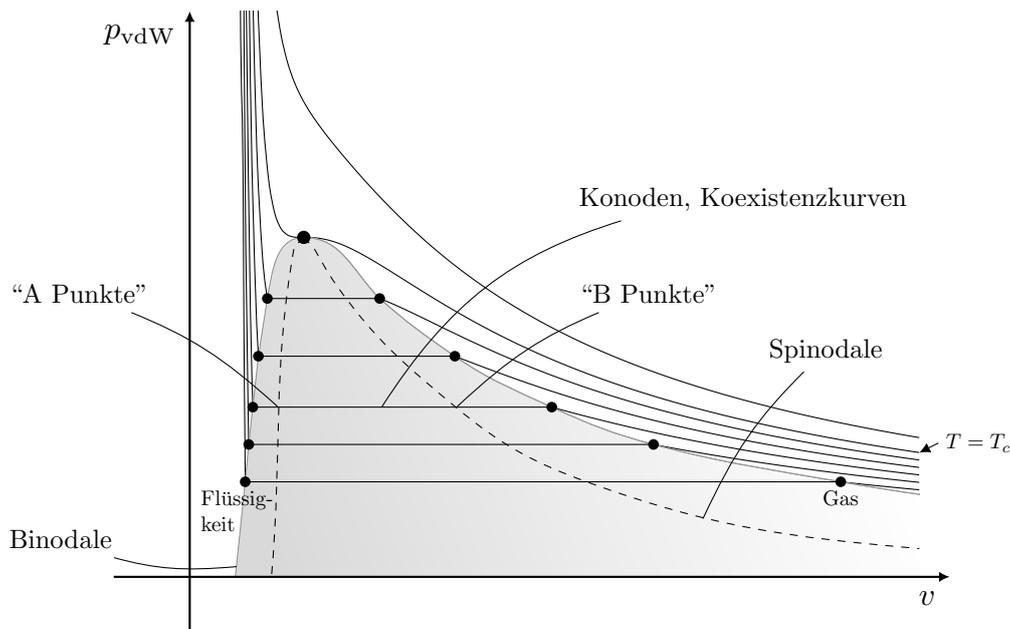


Abbildung 4.21: Konstruktion der Binodale und Spinodale

Wird das Maxwell-Verfahren für alle verschiedenen Isothermen ausgeführt, so folgt Ab-

bildung 4.21. Die Einhüllende der Koexistenzkurven heißt **Binodale**. Sie trennt das Koexistenzbereich von der rein flüssigen beziehungsweise gasförmigen Phase. Die gestrichelte Kurve wird **Spinodale** genannt. Sie trennt die metastabilen Zustände von den instabilen, unphysikalischen Zuständen.

4.8.3 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Im (p, T) -Diagramm wird die Koexistenzregion zu einer Linie. Wir können um den kritischen Punkt herum gehen, um kontinuierlich von der gasförmigen zur flüssigen Phase zu gehen. Durchqueren wir aber die Koexistenzlinie, zum Beispiel durch eine Druckerhöhung, so "springt" das Volumen.

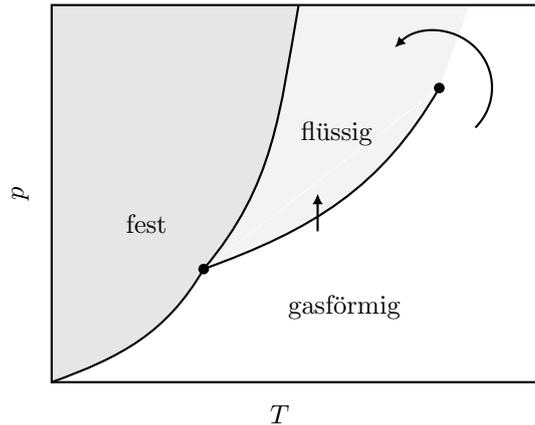


Abbildung 4.22: Zwei mögliche Übergänge von Gas zu Flüssigkeit

Eine Gleichgewichtsbedingung für die Koexistenzlinie ist

$$\mu_{\text{fl}}(T, p_{\text{koex}}(T)) = \mu_{\text{g}}(T, p_{\text{koex}}(T)) \tag{4.56}$$

Für $i \in \{\text{flüssig, gasförmig}\}$ gilt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \mu_i(T, p_{\text{koex}}(T)) &= \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_T \frac{dp_{\text{koex}}}{dT} \\ &\stackrel{(4.36)}{=} \frac{1}{N} \left. \frac{\partial G_i}{\partial T} \right|_{p,N} + \frac{1}{N} \left. \frac{\partial G_i}{\partial p} \right|_{T,N} \frac{dp_{\text{koex}}}{dT} \\ &\stackrel{(4.35)}{=} -s_i + v_i \frac{dp_{\text{koex}}}{dT}. \end{aligned}$$

Dabei ist $s_i = \frac{S_i}{N}$. Wir leiten Gleichung (4.56) ab nach T und erhalten

$$\begin{aligned} -s_{\text{fl}} + v_{\text{fl}} \frac{dp_{\text{koex}}}{dT} &= -s_{\text{g}} + v_{\text{g}} \frac{dp_{\text{koex}}}{dT} \\ \Rightarrow \frac{dp_{\text{koex}}}{dT} &= \frac{s_{\text{g}} - s_{\text{fl}}}{v_{\text{g}} - v_{\text{fl}}} = \frac{\Delta s}{\Delta v}. \end{aligned}$$

Die **spezifische latente Wärme** L

$$L = T(s_{\text{g}} - s_{\text{fl}})$$

ist die aufgenommene Wärme pro Teilchen beim Phasenübergang und ergibt die **Clausius-Clapeyron-Gleichung**

$$\frac{dp_{\text{koex}}}{dT} = \frac{L}{T(v_{\text{g}} - v_{\text{fl}})},$$

welche unabhängig von der van-der-Waals-Gleichung gilt.

Unter den Annahmen, dass $L = \textit{konstant}$, $v_g \gg v_H$ und $pv = k_B T$ folgt damit die **Dampfdruckformel**

$$\frac{dp_{\text{koex}}}{dT} = \frac{Lp_{\text{koex}}}{k_B T^2} \Rightarrow p_{\text{koex}}(T) = p_0 \exp\left(-\frac{L}{k_B T}\right).$$

Wir können die Phasenübergänge klassifizieren mit der **Ehrenfest-Klassifizierung**. Ist die n -te Ableitung eines thermodynamischen Potentials unstetig, so heißt der Phasenübergang n -ter Ordnung. Zum Beispiel ist der Übergang von Flüssigkeit zu Gas wie oben ein Phasenübergang erster Ordnung. Das Volumen $V = \left.\frac{\partial G}{\partial p}\right|_{T,N}$ und die Entropie $S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N}$ sind dort unstetig. Gehen wir beim Übergang durch den kritischen Punkt, so ist der Phasenübergang einer der zweiten Ordnung. S und V sind dann stetig, aber die Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_{T,N} = -\frac{1}{V} \left.\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right|_{T,N}$$

divergiert gegen unendlich. Die weitere Phase des Festkörpers wurde in der Vorlesung nicht behandelt.

Auch die Bose-Einstein-Kondensation ist Phasenübergang zweiter Ordnung.

4.8.4 Kritische Exponenten

Wir betrachten nochmal den kritischen Punkt, für den gilt

$$\left.\frac{\partial p_{\text{vdW}}}{\partial v}\right|_{T_c, v_c} = \left.\frac{\partial^2 p_{\text{vdW}}}{\partial v^2}\right|_{T_c, v_c} = 0,$$

und definieren die dimensionslosen (reduzierten) Variablen

$$\bar{T} = \frac{T}{T_c}, \quad \bar{v} = \frac{v}{v_c}, \quad \bar{p} = \frac{p}{p_c}.$$

Mithilfe der Beziehungen

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b}, \quad v_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

folgt die universelle Form der Van-der-Waals-Gleichung, das **Gesetz der übereinstimmenden Zustände**

$$\bar{p} = \frac{8}{3} \cdot \frac{\bar{T}}{\bar{v} - \frac{1}{3}} - \frac{3}{\bar{v}^2}. \quad (4.57)$$

Aufgelöst nach \bar{T} ergibt sich das Gesetz als

$$\bar{T}(\bar{v}, \bar{p}) = \frac{3}{8} \left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{v}^2} \right) \left(\bar{v} - \frac{1}{3} \right).$$

Experimentelle Daten dieser Gleichung sind in Abbildung 4.23 aufgetragen. Wir können sehen, dass die Van-der-Waals-Gleichung für relativ leichte Gase eine gute qualitative Übereinstimmung zeigt – unabhängig von der exakten Molekülstruktur.

Zunächst wollen wir untersuchen, was die Van-der-Waals-Gleichung in der Umgebung der kritischen Temperatur quantitativ voraussagt. Dabei sollten wir immer im Hinterkopf behalten, dass wir die Van-der-Waals-Gleichung streng genommen nur für Gase hergeleitet haben. Wir werden uns anschauen, wie sich drei bestimmte Größen in der Nähe des kritischen Punktes verhalten.

²Quelle: E.A. Guggenheim. "The Principle of Corresponding States", J. Chem. Phys. **13**, 253 (1945).

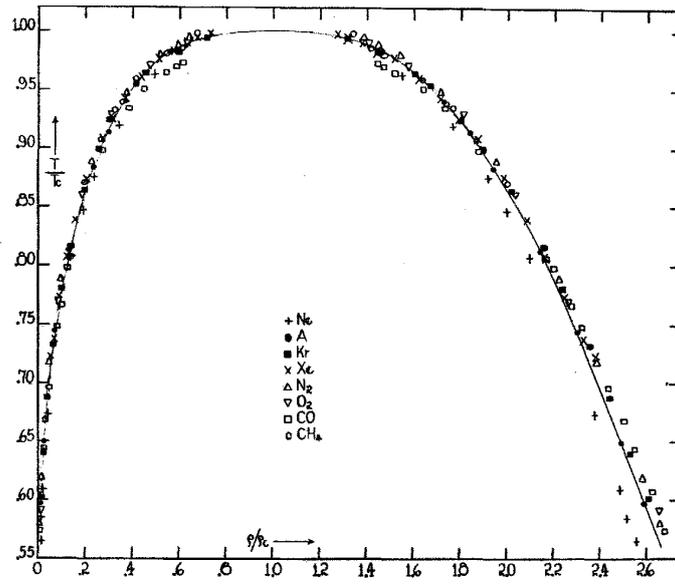


FIG. 2.

Abbildung 4.23: \bar{T} als Funktion von $\bar{p} = \frac{1}{\bar{v}}$, externe Quelle².

- Erstens können wir fragen, was mit $v_g - v_H$ passiert, wenn wir auf der Koexistenzlinie in die Richtung vom kritischen Punkt gehen. Für $T < T_c$, das heißt $\bar{T} < 1$, hat Gleichung (4.57) zwei stabile Lösungen für $\bar{p} = \bar{p}_{\text{koex}}$

$$\bar{p}_H = \frac{8\bar{T}}{3\bar{v}_H - 1} - \frac{3}{\bar{v}_H^2} \stackrel{!}{=} \bar{p}_{\text{koex}} \stackrel{!}{=} \frac{8\bar{T}}{3\bar{v}_g - 1} - \frac{3}{\bar{v}_g^2} = \bar{p}_g.$$

Nach \bar{T} auflösen ergibt

$$\bar{T} = \frac{(3\bar{v}_H - 1)(3\bar{v}_g - 1)(\bar{v}_H + \bar{v}_g)}{8\bar{v}_g^2\bar{v}_H^2}.$$

Wir können die rechte Seite der Gleichung entwickeln in $\varepsilon := \bar{v}_g - \bar{v}_H$ mit dem symmetrischen Ansatz $\bar{v}_g = 1 + \frac{\varepsilon}{2}$, $\bar{v}_H = 1 - \frac{\varepsilon}{2}$ und erhalten

$$\bar{T} \approx 1 - \frac{1}{16}(\bar{v}_g - \bar{v}_H)^2.$$

Dann gilt

$$(\bar{v}_g - \bar{v}_H)^2 \approx 16(1 - \bar{T}) = 16 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$$

und die Volumenänderung entlang der Dampfdruckkurve wird beschrieben durch

$$\bar{v}_g - \bar{v}_H \approx \frac{4}{T_c^{1/2}}(T_c - T)^{1/2}.$$

- Zweitens untersuchen wir, wie sich das Volumen mit dem Druck entlang der kritischen Isotherme ($T = T_c$) verändert. Der Druck $p(v, T_c)$ ist für die kritische Isotherme eindeutig bestimmt. Am kritischen Punkt gilt nach Definition

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T_c, v_c} = \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_{T_c, v_c} = 0 \tag{4.58}$$

Die Taylor-Entwicklung um den kritischen Punkt fängt also erst beim Term dritter Ordnung an

$$p - p_c \sim (v - v_c)^3.$$

- Drittens berechnen wir die isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T$$

für $T \rightarrow T_c^+$. Am kritischen Punkt ($\bar{v} = \bar{T} = 1$ oder $T = T_c$ und $v = v_c$) gilt nach Gleichung (4.57)

$$\left. \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{v} \partial \bar{T}} \right|_{T_c, v_c} = -\frac{8}{3} \left(\frac{1}{2/3} \right)^2 = -6 \neq 0$$

Für eine Entwicklung um $T \approx T_c$ erwarten wir also in erster Ordnung für T nah genug bei T_c

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T, v_c} \sim T - T_c.$$

Damit folgt

$$\kappa_T(v_c) = -\frac{1}{v_c} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_{T, v_c} \sim (T - T_c)^{-1}.$$

Am kritischen Punkt finden wir also

$$\bar{v}_g - \bar{v}_H \sim (T_c - T)^{1/2}, \quad p - p_c \sim (v - v_c)^3, \quad \kappa_T \sim (T - T_c)^{-1}.$$

Diese Proportionalitäten sind alle universell: sie gelten für alle Gase. Wir sollten aber misstrauisch sein, da die Van-der-Waals-Gleichung am kritischen Punkt nicht unbedingt gültig ist. Experimentell finden wir

$$\begin{aligned} \bar{v}_g - \bar{v}_H &\sim (T_c - T)^\beta \quad \text{mit } \beta \approx 0,32 \\ p - p_c &\sim (v - v_c)^\delta \quad \text{mit } \delta \approx 4,8 \\ \kappa_T &\sim (T - T_c)^{-\gamma} \quad \text{mit } \gamma \approx 1,2. \end{aligned}$$

Diese Werte der **kritischen Exponenten** β , δ und γ entsprechen zwar nicht genau den Vorhersagen nach der Van-der-Waals-Gleichung, sie sind aber immerhin universell. Die Botschaft, die wir mitnehmen sollen ist also: die Van-der-Waals-Gleichung kann universelle Proportionalitäten qualitativ richtig vorhersagen, auch wenn sie quantitativ nicht ganz stimmen. Eine quantitative Vorhersage der kritischen Exponenten und eine Erklärung deren Universalität erfolgt über die Renormierungsgruppentheorie.

4.8.5 Fluktuationen

Allgemein ist unklar, warum die Van-der-Waals-Gleichung auch für Flüssigkeiten qualitativ präzise sein kann. Es gibt aber einen anderen, tieferen Grund, weshalb die Theorie am kritischen Punkt zusammenbricht: Fluktuationen. Im Kapitel 1.4 haben wir gesehen dass

$$\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0.$$

Beim Phasenübergang entspricht eine fluktuierende Teilchenzahl einer fluktuierenden Dichte $\rho = N/V$. Wir haben in Gleichung (1.70) gesehen, dass

$$\Phi(T, V, \mu) = -p(T, \mu)V.$$

Mithilfe von Gleichung (1.62) ergibt sich dann

$$\ln(Z_{gk}) = \beta V p(T, \mu).$$

Mit Gleichungen (1.58) und (1.59) folgt

$$\frac{(\Delta N)^2}{\langle N \rangle} = \frac{1}{V\beta} \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T, V} \cdot \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_{T, V} = \frac{1}{V\beta} \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial p} \right|_{T, V}.$$

Mit der Identität aus Gleichung (4.37), welche in Aufgabe 3 vom Übungsblatt 3 bewiesen wurde, können wir dies umschreiben zu

$$\frac{(\Delta N)^2}{\langle N \rangle} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \Big|_{T,p} \cdot \underbrace{\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_{T,N}}_{=-\kappa_T}.$$

Aber κ_T divergiert gegen unendlich für $T \rightarrow T_c$. Am kritischen Punkt sind also makroskopisch große Fluktuationen, welche berücksichtigt werden müssen. Eine einfache Zustandsgleichung wie die Van-der-Waals-Gleichung, die nur mit den mittleren Werten von Temperatur, Volumen und Druck arbeitet, wird die Fluktuationen nicht beschreiben können.

Kapitel 5

Magnetismus

5.1 Allgemeine Betrachtungen

Magnetische Systeme sind in der Regel eine gute Testumgebung für Resultate der statistischen Physik. Gründe dafür sind:

- Sie sind einfach genug für analytische und direkte numerische Methoden.
- Experimentelle Methoden erlauben Tests der Voraussagen, mit zum Beispiel Neutronenstreuung.
- Magnetische Freiheitsgrade entkoppeln häufig von anderen Freiheitsgraden.
- Die typische Energien sind im Bereich von 100 – 1000K.

Nach dem **Bohr-van-Leuwen-Theorem** verschwindet in Systemen klassischer geladener Teilchen die Magnetisierung im thermodynamischen Gleichgewicht. Dafür betrachten wir zunächst die Hamiltonfunktion für ein einzelnes Teilchen in einem magnetischen Vektorpotential \vec{A}

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + e\vec{A}(\vec{r}) \right)^2$$

mit der Ladung $-e$ und dem magnetischen Feld $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$. Es ergibt sich folgende kanonische Zustandssumme für N identische Teilchen

$$Z_k = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^N \vec{p} \int_{V^N} d^N \vec{r} \exp \left(-\beta \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \left(\vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i) \right)^2 \right),$$

welche mit der Variablentransformation $\vec{p}_i' = \vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i)$ unabhängig von \vec{A} wird, und damit unabhängig von \vec{B} .

Wir werden sehen, dass man die Magnetisierung schreiben kann

$$M = - \left. \frac{\partial G}{\partial B} \right|_T \quad \text{mit} \quad G(T, B) = -k_B T \ln(Z_k) \quad (5.1)$$

womit man direkt sieht, dass die Magnetisierung $M = 0$ sein muss, da Z_k nicht von B abhängt.

Ströme geladener Teilchen rufen natürlich auch magnetische Felder hervor, aber diese Teilchen befinden sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, sondern in einem stationären Fluss. Alle magnetischen Phänomene im thermodynamischen Gleichgewicht sind demnach als rein quantenmechanisch zu verstehen. Die Quantenmechanik führt dazu, dass die orbitalen Freiheitsgrade auf Magnetfelder reagieren. Zudem haben die quantenmechanischen Teilchen einen Spin – ein intrinsisches Drehmoment.

Es gibt in der Quantenmechanik viele verschiedene Arten von Magnetismus, die danach klassifiziert werden, wie sich das Magnetfeld innerhalb eines Körpers verhält, wenn dieser in

ein externes Magnetfeld gebracht wird. Beim Paramagnetismus wird das Magnetfeld innerhalb des Körpers im Vergleich zum externen Magnetfeld verstärkt, beim Diamagnetismus abgeschwächt. Beim Ferromagnetismus existiert ein permanentes Feld auch ohne externes Magnetfeld, welches ausgezeichnet ausgerichtet ist im gesamten Körper. Im Gegensatz dazu ist das ebenfalls permanente Feld beim Antiferromagnetismus nicht ausgezeichnet ausgerichtet, und kann beispielsweise antiparallel sein. Beim Spinglas-Magnetismus existiert ein ungeordnetes magnetisches System.

5.2 Thermodynamische Überlegungen

Wir betrachten im Folgenden das äußere Magnetfeld

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}.$$

Dabei ist \vec{B} die **magnetische Flussdichte**, μ_0 die **Permeabilität des Vakuums** und \vec{H} die **magnetische Feldstärke**. Wir wählen das B -Feld in z -Richtung:

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix}.$$

Die Arbeitskoordinate wird die **Magnetisierung** \vec{M} und die magnetische Arbeit wird zu

$$\delta W = B dM.$$

Zur Herleitung dieses Ausdrucks für die magnetische Arbeit verweisen wir auf das in Moodle hochgeladene Dokument.

Es gilt also der Zusammenhang $(V, -p) \leftrightarrow (M, B)$. Dabei sind p und B beide intensive Größen; die Größen V und M sind extensiv. In diesen Variablen ist die Energie $E(S, M)$ eine Funktion der Entropie und Magnetisierung. Die anderen thermodynamischen Potentiale werden dann zu

$$\begin{array}{ll} \text{Freie Energie} & F(T, M) = E - TS \\ \text{Gibbs-Energie} & G(T, B) = F - BM \\ \text{Enthalpie} & H(S, B) = E - BM. \end{array} \quad (5.2)$$

Die Fundamentalgleichungen ergeben sich dann zu

$$\begin{aligned} dF &= -S \cdot dT + B \cdot dM \\ dG &= -S \cdot dT - M \cdot dB \\ dH &= T \cdot dS - M \cdot dB. \end{aligned}$$

Analog zur Kompressibilität können wir die **Suszeptibilität** definieren als

$$\begin{aligned} \chi_T &= \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_T && \text{isotherm} \\ \chi_S &= \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_S && \text{adiabatisch.} \end{aligned}$$

Wir definieren die **spezifische Wärme** analog zu den Wärmekapazitäten C_V und C_p :

$$\begin{aligned} C_B &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B \\ C_M &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_M. \end{aligned}$$

Damit folgen die Identitäten

$$C_B - C_M = \frac{T}{\chi_T} \left(\left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B \right)^2 \quad \text{und} \quad \frac{C_B}{C_M} = \frac{\chi_T}{\chi_S}.$$

Für **paramagnetische** Substanzen ist $\chi_T > 0$ und damit $C_B \geq C_M$. Bei **diamagnetischen** Substanzen gilt hingegen $\chi_T < 0$ und damit $C_B \leq C_M$.

Bei einer adiabatischen Änderung des externen Magnetfeldes ändert sich die Temperatur. Das folgt aus der Beziehung

$$\left. \frac{\partial T}{\partial B} \right|_S = - \left. \frac{\partial M}{\partial S} \right|_B = - \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_B = - \frac{T}{C_B} \cdot \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B. \quad (5.3)$$

Dabei haben wir im ersten Schritt die Maxwell-Relation

$$\left. \frac{\partial T}{\partial B} \right|_S = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial B} = - \left. \frac{\partial M}{\partial S} \right|_B$$

verwendet. Ist $\left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_B \neq 0$, so ändert sich die Temperatur bei Änderung des externen Magnetfeldes. Dies ist der sogenannte **magneto-kalorische Effekt**. Im Kapitel 5.3 werden wir sehen, dass für paramagnetische Stoffe $M \propto T^{-1}$ gilt. Damit folgt

$$\frac{\partial M}{\partial T} \propto T^{-2} \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial T}{\partial B} \right|_S > 0.$$

Das heißt, bei einer **adiabatischen Entmagnetisierung** $dB < 0$ erniedrigt sich die Temperatur. Dieser Effekt wird auch magnetisches Kühlen genannt.

5.3 Pauli-Paramagnetismus

Wir wollen jetzt ein einfaches Beispiel quantitativ behandeln. Auf ein Gas von N Elektronen in einem externen Magnetfeld wirkt die Kopplung vom Elektronenspin am Magnetfeld und die Lorentzkraft $\vec{v} \times \vec{B}$ aufgrund der Bewegung der Elektronen. Die Lorentzkraft wird später in Kapitel 5.4 behandelt. Um den Elektronenspin zu berücksichtigen, greifen wir zurück auf das Zwei-Level-System aus Kapitel 1.2.4 und führen wir dort das externe Magnetfeld \vec{B} ein. Wir rechnen quasi-klassisch für N Teilchen mit Spin $s = \pm 1$. Die Zeeman-Energie beträgt

$$E_{\text{Spin}} = \mu_B s B,$$

mit dem **Bohr'schen Magneton**

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m}.$$

Die kanonische Zustandssumme für dieses System ist

$$\begin{aligned} Z_k &= \sum_{s_1, \dots, s_N} \exp\left(-\beta \mu_B B \sum_i s_i\right) = \left(\sum_{s_1 = \pm 1} \exp(-\beta \mu_B B s_1)\right) \cdots \left(\sum_{s_N = \pm 1} \exp(-\beta \mu_B B s_N)\right) \\ &= \left(\sum_{s = \pm 1} \exp(-\beta \mu_B B s)\right)^N = 2^N \cosh^N(\beta \mu_B B). \end{aligned}$$

Jetzt behaupten wir, dass die Gibbs-Energie gegeben ist durch

$$G(T, B) = -k_B T \ln(Z_k).$$

Dazu bemerken wir zunächst

$$dG = -SdT - MdB \quad (5.4)$$

mit $G = F + pV$ und $F = -k_B T \ln(Z_k)$. Aus $dF = -SdT - pdV$ folgt

$$p(T, V) = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = k_B T \cdot \frac{\partial}{\partial V} \ln(Z_k) \quad (5.5)$$

und damit

$$G = -k_B T \ln(Z_k) + V k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln(Z_k). \quad (5.6)$$

Wenn wir wie vorhin motiviert nun die Variablen für den Magnetismus einführen durch die Transformation $V \leftrightarrow M$ und $-p \leftrightarrow B$, so folgt

$$G = -k_B T \ln(Z_k) + \underbrace{k_B T M \frac{\partial}{\partial M} \ln(Z_k)}_{=0 \text{ in unserem Fall}} \quad (5.7)$$

und wir erhalten die für $G(T, B)$ behauptete Form.

Wir machen uns diese Form für die Gibbs-Energie an einem kurzen Beispiel plausibel. Die kanonische Zustandssumme für N magnetische Momente m_i in einem externen Magnetfeld B ist gegeben durch

$$Z_k = \sum_{s_i} \exp(-\beta H_B), \quad \text{wobei} \quad H_B = - \sum_i m_i B$$

und damit erhalten wir wie erwartet für die Magnetisierung $M = \sum_i m_i$

$$M = \frac{\partial}{\partial B} (k_B T \ln(Z_k)) = k_B T \frac{1}{Z_k} \frac{\partial}{\partial B} Z_k = k_B T \beta \frac{1}{Z_k} \cdot Z_k \sum_i m_i = \sum_i m_i.$$

Für das Beispiel des Pauli-Paramagnetismus erhalten wir folgende Gibbs-Energie

$$G(T, B) = -k_B T \ln(Z_k) = -N k_B T \ln(2 \cosh(\beta \mu_B B)). \quad (5.8)$$

und damit die Magnetisierung

$$M \stackrel{(5.2)}{=} - \left. \frac{\partial G}{\partial B} \right|_T = N \mu_B \tanh(\beta \mu_B B), \quad (5.9)$$

die Entropie

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_B = N k_B \ln(2) + N k_B \ln \left(\cosh \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right) \right) - \frac{B}{T} M,$$

die Wärmekapazität

$$C_B = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B = \frac{N \mu_B^2 B^2}{k_B T^2 \cosh^2 \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right)},$$

und die Suszeptibilität

$$\chi_T = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_T = \frac{T C_B}{B^2}.$$

Im Hochtemperatur-Grenzfall $k_B T \gg \mu_B B$ nähern wir $\tanh(x) \approx x$ und erhalten somit aus Gleichung (5.9) das **Curie-Gesetz**

$$M \approx \frac{N \mu_B^2 B}{k_B T}. \quad (5.10)$$

Mit der Quantenstatistik aus Kapitel 3.6.3 können wir auch das Curie-Gesetz herleiten. Nach Gleichung (3.71) ist

$$\begin{aligned} \frac{N_\uparrow}{V} &= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \frac{E^{1/2}}{\exp(\beta(E + \mu_B B - \mu)) + 1} \\ &= \frac{1}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z \exp(-\beta \mu_B B)). \end{aligned} \quad (5.11)$$

Dabei haben wir die Funktion $f_n(z)$, welche in Gleichung (3.72) definiert wurde, verwendet. Für N_\downarrow folgt analog

$$\frac{N_\downarrow}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z \exp(\beta \mu_B B)).$$

Die Magnetisierung ergibt sich damit zu

$$\begin{aligned} M &= -\frac{\partial G}{\partial B} = -\mu_B(N_\uparrow - N_\downarrow) \\ &= -\frac{\mu_B V}{\lambda_T^3} \left(f_{3/2}(z \exp(-\beta\mu_B B)) - f_{3/2}(z \exp(\beta\mu_B B)) \right) \end{aligned}$$

Im Hochtemperatur-Grenzfall gilt $z \rightarrow 0$ und $f_{3/2}(z) \approx z$. Damit erhalten wir für die Magnetisierung

$$M \approx \frac{2\mu_B V z}{\lambda_T^3} \sinh(\beta\mu_B B).$$

Zusätzlich gilt

$$N = N_\uparrow + N_\downarrow \approx \frac{2Vz}{\lambda_T^3} \cosh(\beta\mu_B B).$$

Somit erhalten wir wieder das Curie-Gesetz

$$M \approx N\mu_B \tanh(\beta\mu_B B).$$

Im Tieftemperatur-Grenzfall verwenden wir die Entwicklung aus Gleichung (3.75). Wir entwickeln $f_n(z)$ in $\ln(Z)^{-1} = k_B T/\mu$, das heißt die Entwicklung ist gültig für kleine T . Nach Gleichung (5.11) erhalten wir für die Magnetisierung in erster Ordnung

$$\begin{aligned} M &= -\mu_B(N_\uparrow - N_\downarrow) \\ &\approx \frac{\mu_B V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left((E_F + \mu_B B)^{3/2} - (E_F - \mu_B B)^{3/2} \right), \end{aligned}$$

mit der Fermi-Energie

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

Nehmen wir zusätzlich an, dass $\mu_B B \ll E_F$, so können wir die Magnetisierung weiter approximieren:

$$M \approx \frac{\mu_B^2 V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{1/2} B.$$

Dieses Resultat lässt sich einfach über die Zustandsdichte des Fermionengases aus Gleichung (3.67). Setzen wir den Spin-Entartungsfaktor $g_s = 2$, so ergibt sich für die Magnetisierung

$$M \approx \mu_B^2 g(E_F) B.$$

Die magnetische Suszeptibilität ist konstant:

$$\chi_T = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_T = \mu_B^2 g(E_F).$$

Die Magnetisierung ist also bei tiefen Temperaturen temperaturunabhängig, wohingegen sie bei hohen Temperaturen nach dem Curie-Gesetz mit T^{-1} abfällt. Warum hier die Zustandsdichte auftaucht kann anschaulich erklärt werden. Das Pauli-Prinzip verhindert für viele Elektronen eine Ausrichtung des Spins nach dem Magnetfeld. Nur die $g(E_F)$ vielen Elektronen mit $E = E_F$ können ihren Spin parallel zum magnetischen Feld ausrichten.

Die magnetische Suszeptibilität χ_T ist positiv. Solche Materialien heißen **paramagnetisch**: sie folgen in ihrer Magnetisierung dem äußeren Feld.

5.4 Landau-Diamagnetismus

Jetzt wollen wir auch die Lorentzkraft $\vec{v} \times \vec{B}$ aufgrund der Bewegung der Elektronen mit Ladung $-e$ im äußeren Magnetfeld $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ berücksichtigen. Die zugehörige Hamiltonfunktion ist

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + e\vec{A}(\vec{r}) \right)^2.$$

Diese ist quantenmechanisch zu lösen.

5.4.1 Landau-Niveau

Wir betrachten dazu ein Elektron im externen, konstanten Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B)$. Wir benutzen die Eichfreiheit um das Vektorpotential $\vec{A} = (-By, 0, 0)$ zu wählen, so dass die Rechnungen vereinfacht werden. Der Hamiltonoperator dieses Systems ist

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}_z^2}{2m}}_{=\hat{H}_1} + \underbrace{\frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{1}{2m}(\hat{p}_x - eB\hat{y})^2}_{=\hat{H}_2}.$$

Da $[\hat{H}_1, \hat{H}_2] = 0$ gilt, haben \hat{H}_1 und \hat{H}_2 eine gemeinsame Eigenbasis. Wir können die zugehörigen Eigenwertprobleme also unabhängig voneinander betrachten.

\hat{H}_1 hat die Eigenwerte $\hbar^2 k_z^2 / 2m$. Die Eigenwerte von \hat{p}_z sind $p_z = \hbar k_z$.

Für \hat{H}_2 schreiben wir

$$\hat{H}_2 = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_c^2 \hat{Q}^2.$$

Das entspricht einem harmonischen Oszillator mit

$$\hat{P} = \hat{p}_y, \quad \hat{Q} = \hat{y} - \frac{\hat{p}_x}{eB}, \quad \omega_c = \frac{eB}{m}.$$

mit der sogenannten **Zyklotronfrequenz** ω_c . Es gilt

$$[\hat{P}, \hat{Q}] = [\hat{p}_y, \hat{y}],$$

das heißt die Operatoren \hat{P} und \hat{Q} vertauschen wie beim harmonischen Oszillator. Die Lösung ist dann auch die gleiche. \hat{H}_2 hat also die Eigenwerte

$$E' = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{Z}.$$

Die totalen Energieeigenwerte

$$E = \frac{\hbar k_z^2}{2m} + \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

heißen **Landau-Niveaus**.

Das Elektron befinde sich in einer Box der Seitenlänge L , so dass wir den Ansatz einer ebenen Welle in x - und z - Richtung machen können:

$$\Psi(\vec{r}) = \exp(i(k_x x + k_z z))f(y).$$

Diese Wellenfunktion muss die Schrödinger-Gleichung des harmonischen Oszillators

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2}m\omega_c^2 (y - y_0)^2 \right) f(y) = E' f(y)$$

erfüllen, wobei

$$y_0 = \frac{\hbar k_x}{eB}.$$

Die Landau-Niveaus sind stark entartet. k_x ist nämlich quantisiert mit den Abständen

$$\Delta k_x = \frac{2\pi}{L}.$$

Das heißt, es gibt zu jedem

$$\Delta y_0 = \frac{2\pi\hbar}{eBL}$$

einen harmonischen Oszillator. Jedes Energieniveau ist also

$$\frac{L}{\Delta y_0} = \frac{eBL^2}{2\pi\hbar} =: \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

-fach entartet. Dabei haben wir die **totale Flussdichte** $\Phi = L^2 B$ und das **magnetische Flussquant** $\Phi_0 = 2\pi\hbar/e$ definiert.

5.4.2 Großkanonische Zustandssumme

Nun können wir mithilfe von Gleichung (3.66) die großkanonische Zustandssumme für nicht-interagierende Elektronen im Magnetfeld aufstellen. Unter Berücksichtigung des Spin-Entartungsfaktors $g_s = 2$ erhalten wir

$$\ln(Z_{gk}) = \frac{L}{2\pi} \int dk_z \sum_{n \geq 0} \frac{2L^2 B}{\Phi_0} \ln \left(1 + z \exp \left(-\frac{\beta \hbar^2 k_z^2}{2m} - \beta \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) \right) \right).$$

Um die Summe $\sum_{n \geq 0}$ abzuschätzen, wenden wir die ersten zwei Terme der Euler-Maclaurin'schen Formel aus Gleichung (3.29) auf die Funktion

$$h(x) = \int dk \ln \left(1 + \exp \left(-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m} + \beta x \right) \right)$$

an. Damit ergibt sich die großkanonische Zustandssumme zu

$$\begin{aligned} \ln(Z_{gk}) &= \frac{VB}{\pi\Phi_0} \sum_{n \geq 0} h \left(\mu - \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) \right) \\ &\approx \frac{VB}{\pi\Phi_0} \int_0^\infty dx h(\mu - \hbar \omega_c x) - \frac{VB}{\pi\Phi_0} \frac{\hbar \omega_c}{24} \frac{dh(\mu)}{d\mu} \\ &= \frac{Vm}{2\pi^2 \hbar^2} \left(\int_{-\infty}^\mu dy h(y) - \frac{(\hbar \omega_c)^2}{24} \int_{-\infty}^\infty dk \frac{\beta}{\exp(\beta(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu)) + 1} \right). \end{aligned}$$

Der erste Term ist unabhängig von B und beschreibt die Zustandssumme des Fermionengases bei $B = 0$. Der zweite Term ist proportional zu B^2 aufgrund der Zyklotronfrequenz ω_c^2 . Die Magnetisierung ist gegeben durch

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln(Z_{gk}).$$

Für $T \rightarrow 0$ wird der Integrand des zweiten Terms zu einer Stufenfunktion. Das ergibt die Magnetisierung

$$M(T = 0) = -\frac{\mu_B^2}{3} g(E_F) B.$$

Dies ist der **Landau-Diamagnetismus**. Er ist von der Größenordnung vergleichbar mit dem Pauli-Paramagnetismus, aber negativ und um einen Faktor 3 schwächer. Substanzen, deren Magnetisierung dem Magnetfeld entgegengesetzt ist, werden als **diamagnetisch** bezeichnet.

5.5 Ising-Modell

5.5.1 Allgemeine Betrachtungen

Für den Para- und Diamagnetismus haben wir die Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten ignoriert. Um **ferromagnetisches** Verhalten – permanente magnetische Effekte ohne äußeres Magnetfeld – zu beschreiben, muss die Interaktion der magnetischen Momente der Spins allerdings berücksichtigt werden. Diese sogenannte **Austauschwechselwirkung** der Spins ist eine Konsequenz des Pauli-Prinzips und der Coulomb-Wechselwirkung. Effektiv wird dies durch das **Heisenberg-Modell** beschrieben. Der zugehörige Hamiltonoperator ist

$$\hat{H}_{\text{Heis.}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (+\text{externes Magnetfeld}).$$

Dabei bezeichnet J_{ij} die Kopplungskonstante der Spins i und j . Typische Größenordnungen sind $|J_{ij}|/k_B \sim 100 - 1000$ K. \hat{S}_i ist der quantenmechanische Spinoperator. Der Faktor $\frac{1}{2}$ normiert die Summe, so dass jedes Spin-Paar nur einmal gezählt wird.

Eine Vereinfachung des Heisenberg-Modells, die aber viel der relevanten Physik zeigt, ist das **Ising-Modell**, mit der Hamiltonfunktion

$$H_{\text{Ising}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j - h \sum_i s_i.$$

Dabei sind $s_i = \pm 1$ die Spin-Einstellungen der magnetischen Momente. Das äußere Magnetfeld wird durch $h = \mu_B B$ beschrieben. Mit dem Ising-Modell kann man Ferromagnetismus ($J_{ij} \geq 0$), Antiferromagnetismus ($J_{ij} \leq 0$) und Spinglas-Verhalten (J_{ij} zufällig) beschreiben.

Wir betrachten zunächst nur die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung

$$J_{ij} = \begin{cases} J & \langle i, j \rangle \text{ nächste Nachbarn} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

auf einem quadratischen Gitter in $D = 1, 2, 3, \dots$ Dimensionen. In dem feldfreien Fall $h = 0$ gibt es bei $T = 0$ zwei Zustände minimaler Energie:

$$\begin{array}{cccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{cccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \end{array}$$

Die Spins sind alle ausgerichtet: das Material zeigt ferromagnetisches Verhalten. Ein Magnetfeld $h > 0$ zeichnet eine dieser zwei Konfigurationen aus. Bei hohen Temperaturen führen starke thermische Fluktuationen zu Unordnung. Wir wollen wissen, ob es einen Phasenübergang gibt bei einer kritischen Temperatur T_C . Weil die Beweise nicht alle behandelt werden können, folgt hier eine Zusammenfassung der wichtigsten Resultate.

- In $1D$ gibt es eine exakte Lösung für $h \geq 0$ via der relativ einfachen Transfermatrix-Methode. Es gibt in diesem Fall keinen Phasenübergang: die Ordnung wird für alle $T > 0$ zerstört.
- In $2D$ kann der feldfreie Fall $h = 0$ analytisch gelöst werden mittels der Onsanger-Lösung. Hier ergibt sich ein Phasenübergang bei $T_C > 0$.
- In $3D$ werden numerische Lösungen gefunden via Monte-Carlo-Simulationen. Auch hier findet man einen Phasenübergang bei $T_C > 0$.
- Für $D \geq 4$ wird die Molekularfeldnäherung verwendet; wieder findet man einen Phasenübergang bei $T_C > 0$. Die Molekularfeldtheorie liefert auch für $3D$ und teilweise für $2D$ qualitativ richtiges Verhalten.

5.5.2 Molekularfeldtheorie

Wir berechnen die kanonische Zustandssumme, indem wir über alle 2^N möglichen Konfigurationen der Spins summieren:

$$Z_k = \sum_{s_1, \dots, s_N} \exp(-\beta H_{\text{Ising}}).$$

Wie wir in Kapitel 5.3 gesehen haben, berechnet sich die Magnetisierung aus

$$m = \frac{M}{N} = \sum_i \langle s_i \rangle = \frac{1}{N\beta} \frac{\partial}{\partial h} \ln(Z_k) = \frac{1}{N\beta} \cdot \frac{1}{Z_k} \sum_{s_1, \dots, s_N} \frac{\partial}{\partial h} \exp(-\beta H_{\text{Ising}}).$$

Wegen den Wechselwirkungen der Spins, faktorisiert Z_k nicht, im Gegensatz zum idealen Paramagnet. An dieser Stelle machen wir die Molekularfeldnäherung. Wir ersetzen den Wechselwirkungsterm $s_i \cdot s_j$ durch die Wechselwirkung von s_i mit einem ortsunabhängigen mittleren Spin $m = \bar{s}$: das **Molekularfeld**. Wir schreiben

$$s_i = m + (s_i - m) = m + \delta_i \tag{5.12}$$

und erhalten damit

$$H_{\text{Ising}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - h \sum_i s_i$$

$$\stackrel{(5.12)}{=} -J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_i \delta_j + J \frac{Nq}{2} m^2 - (Jqm + h) \sum_i s_i.$$

Die Notation $\langle i, j \rangle$ bedeutet, dass wir nur über Paare von nächsten Nachbarn i und j summieren. $q = 2D$ bezeichnet die Anzahl nächster Nachbarn einzelner Spins. Damit ist $Nq/2$ die gesamte Anzahl von nächsten Nachbarn. Wir nehmen an, dass der Term

$$-J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_i \delta_j = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (s_i - m)(s_j - m) \ll 1$$

vernachlässigbar klein ist, da die Fluktuationen von Spins weit weg vom Durchschnitt klein sind. Somit erhalten wir die Molekularfeld- oder Mean-Field-Hamiltonfunktion

$$H_{\text{MF}} = -h_{\text{eff}} \sum_i s_i + \frac{q}{2} NJm^2$$

mit dem **effektiven Feld** $h_{\text{eff}} = h + qJm$.

Am kritischen Punkt bricht diese Approximation zusammen, weil die Fluktuationen dort nicht mehr vernachlässigbar sind, ähnlich wie bei der Van-der-Waals-Gleichung in Kapitel 4.8.5. Je höher die Dimension ist, desto besser wird die Approximation. In höheren Dimensionen haben die Spins mehr nächste Nachbarn, und damit ist die Mittelung der effektiven Wechselwirkung intuitiv besser.

Mit einer ähnlichen Rechnung wie in Kapitel 5.3 erhalten wir aus der Molekularfeld-Hamiltonfunktion die Zustandssumme

$$Z_k = \exp\left(-\frac{1}{2}\beta J N q m^2\right) 2^n \cosh^N(\beta h_{\text{eff}}).$$

Die Magnetisierung ergibt sich dann zu

$$m = \frac{M}{N} = \tanh(\beta h_{\text{eff}}).$$

Das liefert die **Selbstkonsistenzgleichung**

$$m = \tanh(\beta(h + qJm))$$

für den unbekanntem mittleren Spin m . Diese wollen wir auflösen nach $m = m(T, h)$. Insbesondere interessiert uns die kritische Temperatur T_C vom Phasenübergang. Im feldfreien Fall $h = 0$ ergibt sich

$$\tanh(\beta q J m) = m.$$

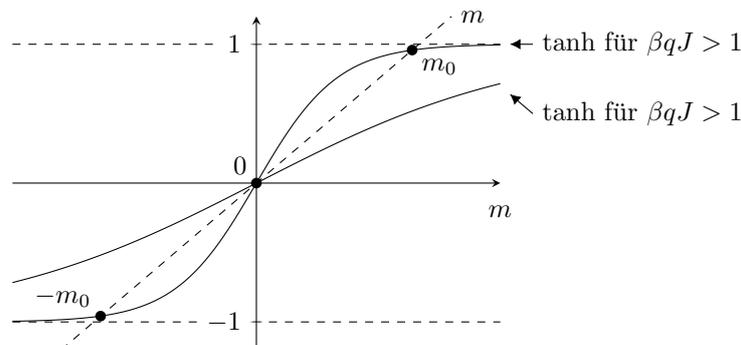


Abbildung 5.1: Die Selbstkonsistenzgleichung bei $h = 0$

Bei hohen Temperaturen $\beta qJ < 1$ gibt es nur eine Lösung bei $m = 0$; die Temperaturfluktuationen dominieren. Bei tiefen Temperaturen $\beta qJ > 1$ gibt es neben der instabilen Lösung $m = 0$ noch zwei zusätzliche Lösungen bei $m = \pm m_0$. Diese sind stabil und beschreiben das ferromagnetische Verhalten. Für $\beta \rightarrow \infty$ geht $m_0 \rightarrow 1$, das heißt die thermischen Fluktuationen verschwinden. Was uns aber wirklich interessiert, ist das Verhalten am kritischen Punkt $\beta qJ = 1$. Wir definieren die kritische Temperatur

$$T_C = \frac{Jq}{k_B}.$$

Bei $T = 0$ ist eine perfekte Magnetisierung vorhanden. Lassen wir T wachsen, so gibt es bei $T = T_C$ eine nicht-stetige Änderung der Magnetisierung. Dies ist ein Phasenübergang zweiter Ordnung, da die Gibbs-Energie für kleine m folgendermaßen entwickelt werden kann

$$G(T, m) = -k_B \ln(Z_k) = G_0(T) + a(T)m^2 + b(T)m^4 + \dots$$

und da Z_k für $h = 0$ eine gerade Funktion in m ist. Das folgt wiederum daraus, dass $\cosh(x)$ eine gerade Funktion ist.

In Abbildung 5.2 ist die Magnetisierung als Funktion der Temperatur aufgetragen.

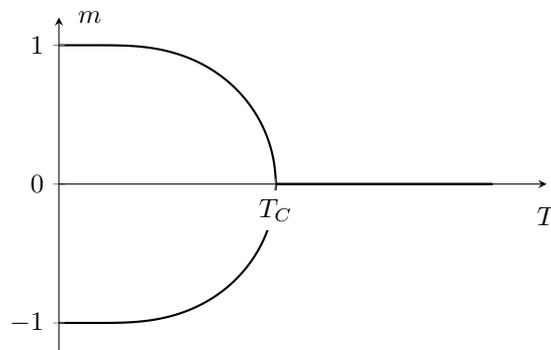


Abbildung 5.2: $m(T)$ für $h = 0$

Der Fall $h \neq 0$ ist leicht komplizierter. Für hohe Temperaturen $\beta qJ \ll 1$ geht die Magnetisierung stetig gegen Null im Limes $T \rightarrow \infty$, und für tiefe Temperaturen $\beta qJ \gg 1$ geht die Magnetisierung stetig gegen $m = 1$ im Limes $T \rightarrow 0$. Falls $h > 0$, wird die Entartung $\pm m_0$ aufgehoben: die Lösung $m = -m_0$ wird metastabil, da die Ausrichtung der Spins dem Magnetfeld entgegengesetzt ist. Im Gegensatz zum feldfreien Fall tritt jetzt kein Phasenübergang mehr auf, wie in Abbildung 5.3 dargestellt ist. Die Singularitäten werden durch ein endliches Magnetfeld aufgeweicht. Halten wir T fix und variieren wir von $h < 0$

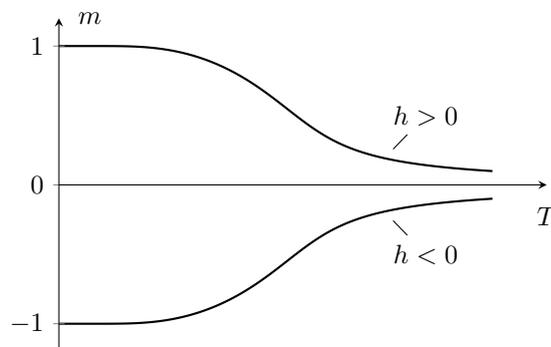


Abbildung 5.3: $m(T)$ für $h \neq 0$

zu $h > 0$, so gibt es hingegen wieder einen Phasenübergang.

5.5.3 Kritische Exponenten

Analog zum Kapitel 4.8.4 wollen wir nun eine genauere, quantitative Analyse um den kritischen Punkt $m(T, h) = m(T_C, 0)$ machen. Wir stellen uns wieder die drei gleichen Fragen, jetzt im magnetischen Kontext.

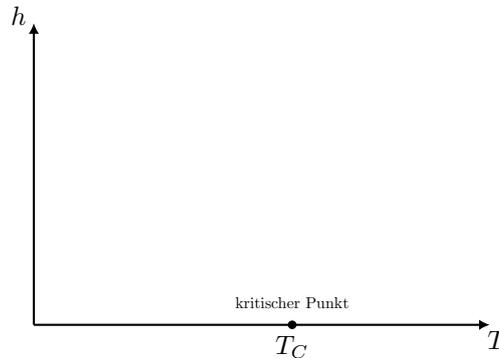


Abbildung 5.4: Der kritische Punkt

- Erstens, wie verhält sich m bei $h = 0$, für $T \rightarrow T_C^-$? Dazu verwenden wir die Approximation

$$\tanh(x) \approx x - \frac{x^3}{3} \quad \text{für } |x| \ll 1$$

und nähern

$$m = \tanh(\beta J q m) \approx \frac{J q m}{k_B T} - \frac{1}{3} \left(\frac{J q m}{k_B T} \right)^3.$$

Damit folgt

$$m(h = 0) \propto (T_C - T)^\beta \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{2}.$$

- Zweitens, wie verhält sich m bei $T = T_C$ für $h \rightarrow 0^+$? Wir schreiben

$$m = \tanh(\beta_C J q m + \beta_C h) = \tanh\left(\frac{h}{J q} + m\right).$$

Somit erhalten wir mit der gleichen Näherung wie oben

$$m \approx \frac{h}{J q} + m - \frac{1}{3} \left(\frac{h}{J q} + m \right)^3 \approx \frac{h}{J q} + m - \frac{1}{3} m^3 + \mathcal{O}(h^2).$$

Daraus folgt

$$m(T = T_C) \propto h^{1/\delta} \quad \text{mit } \delta = 3.$$

- Drittens, wie verhält sich die magnetische Suszeptibilität $\chi_T = N \frac{\partial m}{\partial h} \Big|_T$ für $T \rightarrow T_C^+$? Wir leiten $m = \tanh(\beta J q m + \beta h)$ nach h ab und erhalten die Selbstkonsistenzgleichung

$$\chi_T = \frac{N \beta}{\cosh^2(\beta J q m)} \left(1 + \frac{J q}{m} \chi_T \right).$$

Ausgewertet bei $h = 0$ und $T \rightarrow T_C^+$ ergibt das

$$\chi_T = \frac{N \beta}{1 - J q \beta}$$

und damit

$$\chi_T \propto (T - T_C)^{-\gamma} \quad \text{mit } \gamma = 1.$$

Es ist bemerkenswert, dass die kritischen Exponenten β , γ und δ genau die gleichen sind, die wir in Kapitel 4.8.4 schon für das Van-der-Waals-Gas gefunden hatten.

In anderen Dimensionen findet man

D	β	γ	δ	
1	-	-	-	kein Phasenübergang
2	1/8	7/4	15	Onsanger-Lösung
3	0,326	1,24	4,79	Monte-Carlo-Simulation
≥ 4	1/2	1	3	Molekularfeldnäherung (exakt für $D \rightarrow \infty$)

Die Exponenten für $D = 3$ sind sehr nahe an den kritischen Exponenten vom Phasenübergang flüssig-gasförmig. Das hängt damit zusammen, dass diese beiden Phasenübergänge nach der Renormierungsgruppentheorie in derselben Universalitätsklasse sind.